Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Présentée et soutenue par

Thomas NERON

Le 22 septembre 2023

Procédé alternatif et éco-respectueux pour la production d'aluminium : modélisation des réacteurs polyphasiques associés

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés et de l'Environnement**

Unité de recherche :
LGC - Laboratoire de Génie Chimique

Thèse dirigée par
Carine JULCOUR et Anne-Marie BILLET

Jury

M. Hervé MUHR, Rapporteur
M. Louis-César PASQUIER, Rapporteur
M. Laurent CASSAYRE, Examinateur
M. Arnault LASSIN, Examinateur
M. Jean Patrick PINHEIRO, Examinateur
Mme Carine JULCOUR, Directrice de thèse
Mme Anne-Marie BILLET, Co-directrice de thèse

Remerciements

En premier lieu je souhaite remercier mes directrices de thèse, Anne-Marie Billet et Carine Julcour, pour m'avoir encadré tout au long de cette thèse. Je leur suis également reconnaissant pour les nombreuses heures qu'elles m'ont accordées, ainsi que leur disponibilité permanente. Je souhaite également les remercier pour la qualité des nombreuses discussions scientifiques ainsi que pour leur sympathie à mon égard. J'ai énormément appris à leur contact et je leur en suis très reconnaissant. Ces 1329 jours (moins les quelques mois de pandémie et de confinement) en votre compagnie auront, je suis sûr, permis de développer la meilleure version de moi.

Je souhaite remercier Laurent Cassayre, d'avoir accepté de présider mon jury, je le remercie d'avoir toujours pris le temps de répondre aux nombreuses questions de thermodynamique que j'ai pu lui poser tout au long de cette thèse. Enfin je n'oublierai pas cette soirée légendaire post SFGP qui restera l'un des meilleurs moments de la thèse.

Je remercie mes rapporteurs Louis-César Pasquier et Hervé Muhr pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie ensuite Arnault Lassin pour avoir examiné mon travail et les discussions que nous avons eues durant la soutenance.

J'associe à ces remerciements les membres du projet européen AlSiCal et ceux de l'IFE en Norvège en particulier Suni Aranda et surtout Jean-Patrick Pinheiro pour avoir examiné mon travail et contribué à ces travaux grâce aux nombreux entretiens scientifiques que nous avons pu avoir.

Enfin je souhaite remercier les différentes personnes qui ont contribué à ce projet au sein du LGC Iréa, Marie-Hélène, Marie-Line, Christine, Florent, Xavier, Sébastien, Xuan, Arthur et Geoffrey.

Je remercie les personnes qui m'ont permis de m'épanouir tout au long de ces trois années de thèse. Les anciens qui m'ont accueilli et intégré dans ce laboratoire Thibault, Kalyani, Yohann, Carlos, Eduardo, Emilien (acolyte de souffrance) ainsi que mes anciens camarades de bureau Claire, Manuel et surtout Sergio et nos parties d'échec.

Aux anciens ont succédé les nouveaux, je remercie Pauline, Boris, Clément, Feby, Michele mais aussi Eva, Axelle (merci pour les pauses dans le bureau) et enfin Célia que je remercie pour tout ce qu'elle a pu faire pour moi.

Je remercie 3 personnes qui me tiennent particulièrement à cœur, Igor mon padelmate attitré alias la désinvolture incarnée, Paul, un homme aux convictions inébranlables, un modèle inspirant et attachant (et particulièrement têtu). La troisième personne le dénommé Vivien véritable âme sœur, la personne avec qui j'ai passé les meilleurs moments de cette thèse que ce soit au Tower, la Cale Sèche, le chalet, devant le biathlon ou encore plus récemment devant cette (tragique) coupe du monde de rugby…. Merci à vous 3.

Ces remerciements sont aussi l'occasion de saluer mes compagnons de longue date, Julien, Etienne, Quentin, Antoine Jérémy, Emilie, Marsanne, Inès, Emma, Rémi, Pierre, Nicolas, Clément, Victor, Mahen, Marc et enfin Luana dont la présence et l'indéfectible soutien ont participé à la réussite de cette thèse !

Ce dernier paragraphe sera concerné à ma famille. Je souhaite remercier en premier lieu mes deux sœurs ainsi que mes grands-parents pour avoir toujours été là tout au long de ce parcours. Enfin, je n'aurais jamais été en mesure d'achever ce travail sans la présence de mes parents dont la confiance, le soutien inconditionnel et surtout l'amour, m'ont permis de réaliser ces longues études et de finaliser cette thèse.

Résumé

La forte expansion de la production mondiale d'aluminium nécessite de reconsidérer la voie traditionnelle d'extraction de ce métal. Le projet européen AlSiCal vise à proposer une technologie alternative au procédé Bayer pour la production durable de trois matières premières (alumine, silice et carbonate de calcium précipité) à partir d'anorthosite. Ce procédé doit générer une faible empreinte écologique, en réduisant la production de déchets (pas d'effluents toxiques et réutilisation de CO_2 émis).

Il comporte trois étapes hydrométallurgiques clés : (i) la dissolution acide du minerai pour extraire en solution les éléments Al, Na et Ca et séparer le silicium sous forme de silice, (ii) la précipitation sélective de l'aluminium sous forme de chlorure par bullage de HCl, et (iii) le recyclage de l'acide par extraction réactive liquide-liquide, associée à la précipitation du carbonate de calcium ($CaCO_3$) par bullage de CO_2.

L'objectif de cette thèse est de déterminer des conditions opératoires favorables, et de proposer des configurations de réacteurs permettant d'optimiser la pureté et les rendements des différents produits (silice, alumine, $CaCO_3$). La démarche d'étude couple simulation thermodynamique et représentation des cinétiques réactionnelles et de transferts sur la base des concepts issus du génie des réacteurs polyphasiques. L'étude thermodynamique de ces systèmes, qui sont constitués de solutions aqueuses de force ionique élevée en équilibre avec différents gaz et solides, s'appuie sur plusieurs logiciels géochimiques (Phreeqc, PhreeScale, et OLI Systems), dont les bases de données sont confrontées et éventuellement complétées.

Pour la première étape - la lixiviation de l'anorthosite de Gudvangen - le modèle de coefficients d'activité « Specific Ion Interaction Theory » de Phreeqc s'est révélé adapté. Sur la base de résultats antérieurs de la littérature, un modèle de dissolution de type cœur rétrécissant, sans limitation diffusionnelle, a été sélectionné, dont les paramètres cinétiques ont été optimisés. Une analyse de sensibilité aux paramètres clés de la lixiviation (concentrations d'acide et de solide, température et taille des particules) a permis de sélectionner les conditions permettant d'obtenir la silice comme seule phase solide avec une pureté élevée. La comparaison des résultats de ce modèle aux mesures réalisées par le coordinateur du projet (IFE Norvège) a montré un excellent accord, avec moins de 10% d'écart.

La seconde étape, concernant la précipitation de $AlCl_3{,}6H_2O$ et de NaCl, a également fait l'objet d'une étude thermodynamique approfondie. La solubilité des deux solides a pu être reproduite en utilisant des modèles de type Pitzer (PhreeScale) ou « Mixed Solvent Electrolyte » (OLI) et leurs propriétés thermodynamiques standards. Cette analyse a permis de déterminer les conditions opératoires et la configuration d'opérations pour la précipitation sélective de la chloraluminite. Le couplage avec la résolution d'un bilan de population a fourni de premières informations quant aux tailles caractéristiques possibles des particules, qui sont comparables à celles des solides produits par l'IFE.

Dans la troisième étape, une récupération préliminaire de HCl par distillation et extraction réactive multi-étagée a été proposée. Le modèle d'extraction a utilisé des données d'équilibre

existantes pour le système HCl-H_2O-TriOctylAmine-MIBK et a considéré un transfert de matière liquide-liquide accéléré par la réaction en phase organique entre la TOA et le HCl sous forme moléculaire. Une des difficultés a résidé dans l'évaluation du facteur d'accélération et du flux effectif de transfert de HCl en phase organique en présence d'une réaction équilibrée, cas peu discuté dans la littérature. Enfin, une étude de faisabilité de la précipitation ensemencée de la calcite à partir d'une solution aqueuse de $CaCl_2$ mise en contact avec CO_2 gaz et avec la solution organique d'amine a été réalisée.

Abstract

The rapid expansion of global aluminium production implies that the traditional method of extracting this metal has to be reconsidered. The European AlSiCal project aims to propose an alternative technology to the Bayer process for the sustainable production of three raw materials (alumina, silica and precipitated calcium carbonate) from anorthosite ore. The process is designed to have a low environmental footprint, by reducing waste production (no toxic wastes and re-use of emitted CO_2).

It involves three key hydrometallurgical steps: (i) acid dissolution of the ore to extract Al, Na and Ca elements in solution and to separate silicon in the form of silica, (ii) selective precipitation of aluminium in the form of chloride by HCl sparging, and (iii) recovery of the acid by reactive liquid-liquid extraction, combined with precipitation of calcium carbonate ($CaCO_3$) by CO_2 bubbling.

This PhD thesis aims at determining favorable operating conditions, and proposing reactor configurations that will optimize the purity and yields of the different products (silica, aluminum, $CaCO_3$). The study approach combines thermodynamic simulation and modelling of reaction and transfer kinetics based on concepts derived from multiphase reactor engineering. The thermodynamic study of these systems, which consist of aqueous solutions of high ionic strength in equilibrium with various gases and solids, relies on several geochemical software packages (Phreeqc, PhreeScale, and OLI Systems), whose databases might be completed.

For the first step - the leaching of the Gudvangen anorthosite - Specific Ion Interaction Theory activity coefficient model offered by Phreeqc proved suitable. Based on previous literature results, a shrinking core dissolution model without diffusion limitation was selected, whose kinetic parameters were optimised. A sensitivity analysis of the key reaction parameters (acid and solid concentrations, temperature and particle size) allowed selecting the conditions that would yield silica as the only solid phase with high purity. Comparison of the model predictions to measurements carried out by the project coordinator IFE (Norway) showed excellent agreement, with less than 10% difference.

The second stage, involving the precipitation of $AlCl_3{,}6H_2O$ and NaCl, was also the subject of an in-depth thermodynamic study. The solubility of the two solids could be predicted using Pitzer (PhreeScale) or Mixed Solvent Electrolyte (OLI) models and their standard thermodynamic properties. This analysis was used to determine the operating conditions and the operations configuration for the selective precipitation of the chloraluminite. The coupling with the resolution of a population balance provided initial information on possible characteristic particle sizes, which were satisfactorily compared to those of the solids produced by IFE.

In the third step, a preliminary recovery of HCl by distillation and multistage reactive extraction was proposed. The extraction model used existing equilibrium data for the HCl-H_2O-TriOctylAmine-MIBK system and considered a reaction between TOA and molecular HCl in the organic phase, resulting in an enhancement of liquid-liquid mass transfer. The evaluation of the enhancement factor and of the effective HCl transfer flux to the bulk organic phase in the

presence of an equilibrated reaction was a pitfall, as this case is poorly discussed in the literature. Finally, the feasibility of the seeded precipitation of calcite from an aqueous $CaCl_2$ solution in contact with CO_2 gas and with the organic amine solution was assessed.

Table des matières

Chapitre 1 : Etat de l'art 13
I. Introduction 13
II. Contexte de l'étude 13
II.1. Généralités et état de l'art sur la production d'aluminium 13
II.2. Les procédés Anortal et Aranda-Mastin, et le projet AlSiCal 21
III. Description des processus et mécanismes impliqués dans les réacteurs du projet AlSiCal et modèles associés 34
III.1. Modèles thermodynamiques 34
III.2. Mécanismes et modèles de lixiviation de minerai 41
III.3. Mécanismes et modèles de précipitation de phases solides 46
III.4. Mécanismes et modèles pour les transferts fluide-fluide 59
III.5. Extraction d'acides par des complexants organiques 66
IV. Conclusion 70
Chapitre 2 : Outils mis en œuvre pour la simulation thermodynamique des systèmes et la modélisation (dynamique) des réacteurs 73
I. Introduction 73
II. Outils de simulation thermodynamique 73
II.1. PHREEQC et ses modules 73
II.2. PhreeSCALE 83
II.3. CHNOSZ 83
II.4. OLI Studio 84
III. Autres outils de calculs 86
III.1. OLI Flowsheet (simulation de procédés) 86
III.2. COMSOL Multiphysics (simulation numérique) 87
III.3. MATLAB (simulation numérique) 87
IV. Couplage entre PHREEQC / PhreeSCALE et MATLAB 88
V. Conclusion 88
Chapitre 3 : Lixiviation de l'anorthosite de Gudvangen et précipitation de la silice amorphe. 91
I. Introduction 91
I.1. Objectifs du modèle 91
I.2. Stratégie mise en place pour la modélisation de la lixiviation de l'anorthosite 91
II. Etude thermodynamique du système 92
II.1. Définition du système 92
II.2. Description thermodynamique du système HCl-H_2O 93
II.3. Description thermodynamique du système H_2O-HCl-Al-Ca-Si-Na 96
II.4. Description des phases solides 97

II.5. Étude paramétrique des conditions opératoires du procédé de lixiviation 100
II.6. Prise en compte d'une impureté : le fer 102
II.7. Conclusions sur l'étude thermodynamique du procédé de lixiviation 104
III. Modèle cinétique et détermination des conditions de fonctionnement optimales pour la dissolution acide de l'anorthosite 104
III.1. Modèle de cœur rétrécissant avec taille de particule constante et réaction de surface limitante 105
III.2. Développement de l'outil de modélisation cinétique couplant MATLAB et PHREEQC106
III.3. Optimisation des paramètres cinétiques sur la base des données du projet Anortal 109
III.4. Analyse de sensibilité de l'extraction d'aluminium aux paramètres opératoires, et identification d'une fenêtre de fonctionnement appropriée 114
IV. Validation du modèle avec les données expérimentales de l'IFE 116
V. Vers la conception d'un processus continu 120
VI. Conclusion 126
Chapitre 4 : Précipitation de la chloraluminite 127
I. Introduction 127
II. Etude thermodynamique du système 127
II.1. Définition du système et choix des outils thermodynamiques 128
II.2. Prédictions de OLI/MSE et de PhreeSCALE pour la solubilité de la chloraluminite, et comparaison aux données de la littérature 128
III. Etude cinétique de la cristallisation de la chloraluminite 141
III.1. Évaluation des temps caractéristiques des processus élémentaires impliqués 141
III.2. Modélisation de la cinétique de cristallisation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ (et $NaCl_{(s)}$) par bilan de population 145
IV. Conclusion 170
Chapitre 5 : Extraction de l'acide chlorhydrique et précipitation du carbonate de calcium 173
I. Introduction 173
II. Problématiques liées à l'extraction de HCl 173
II.1. Composition de la solution à l'issue de l'étape 2 et conséquences de la présence d'aluminium résiduel 173
II.2. Evaluation d'une étape intermédiaire de récupération partielle de HCl par séparation « flash » ou distillation 177
III. Méthodologie adoptée pour la modélisation de l'extraction réactive 181
IV. Extraction réactive du chlorure d'hydrogène par une amine lipophile 182
IV.1. Etude thermodynamique du système 182
IV.2. Etude de la dynamique d'extraction de HCl par la TOA 188
V. Précipitation du carbonate de calcium 214
V.1. Etude thermodynamique : diagramme de prédominance de la calcite 214
V.2. Modélisation de la cinétique de cristallisation de la calcite 215

V.3. Etude paramétrique 222
VI. Couplage entre carbonatation et extraction réactive 228
VI.1. Stratégie développée pour la modélisation des phénomènes couplés 228
VI.2. Prédictions du modèle de procédé hybride et comparaison aux résultats de la précipitation à pH fixé 229
VI.3. Analyse paramétrique du couplage entre extraction de l'acide et précipitation de la calcite 230
VII. Comparaison des prédictions du modèle couplé aux tendances des essais réalisés à l'IFE 235
VIII. Conclusion 237

Introduction générale

Face à l'explosion démographique et au spectre d'un épuisement des ressources naturelles auxquels le monde est confronté, de nombreuses réflexions ont vu le jour sur la croissance économique. En particulier, les récents accords mondiaux sur la neutralité carbone nécessitent de reconsidérer nos modes de consommation et de production. La première piste concerne la sobriété ou la décroissance, c'est-à-dire la réduction planifiée et équitable de nos usages d'énergie et de ressources, dans l'objectif de réduire la pression exercée par l'Homme sur les écosystèmes, ainsi que les inégalités sociales que les atteintes à l'environnement contribuent à accentuer. Cette piste semble inéluctable ; en effet une croissance infinie dans un monde fini est impossible. La deuxième piste concerne la décarbonation de l'économie, soit une transformation des pratiques de la production d'énergie, de l'industrie et des transports. Toute ces réflexions accompagnent un thème plus global, la transition énergétique.

Cette transition énergétique fait ressortir de nombreuses problématiques, ainsi que des enjeux cruciaux. Ainsi, pour sortir de notre dépendance aux énergies fossiles et lutter contre le changement climatique, les énergies dites bas carbone (énergie nucléaire et énergies renouvelables) doivent être développées. L'utilisation de ces types d'énergie entraîne une mobilisation accrue des ressources minérales. L'approvisionnement européen en métaux est donc l'un des enjeux critiques de la transition énergétique. Cette thèse est dédiée à la production d'aluminium, notamment utilisé dans le secteur des énergies renouvelables, par exemple pour les batteries lithium-ions à base d'oxyde de nickel-cobalt-aluminium, les pales d'éolienne, les supports de panneaux solaires ou encore les câbles électriques.

Une réflexion sur les manières de produire l'aluminium semble aussi nécessaire. En effet, l'industrie de l'aluminium est responsable de 2% des émissions globales de gaz à effet de serre (GES) (International Aluminium Institute, 2023). La production de l'aluminium à partir de la bauxite via le procédé Bayer entraîne également de nombreux problèmes environnementaux. Ainsi, une grande part de la bauxite extraite se trouve dans des pays possédant une forêt tropicale, entraînant un abattage massif d'arbres afin de favoriser l'exploitation de mines à ciel ouvert. De plus, cette production d'aluminium génère également des « boues rouges », nocives pour l'environnement en raison de leur caractère basique et de leur teneur en métaux lourds.

L'Union Européenne a, depuis peu, entamé une réflexion sur l'industrie de l'aluminium. Depuis 2020, la commission européenne a notamment placé la bauxite sur la liste des matériaux critiques et envisagé de nombreuses pistes pour améliorer cette industrie. Le programme Horizon 2020 est un programme de recherche et d'innovation de l'Union européenne centré sur trois grands axes : l'excellence scientifique, la primauté industrielle et les défis sociétaux. Doté de 79 milliards d'euros pour la période 2014-2020, ce programme a notamment financé neuf projets couvrant l'ensemble de la chaîne de l'industrie de l'aluminium. On peut ainsi citer par exemple les projets RemovAL et ReActiv qui cherchent à valoriser les résidus de bauxite, dans le secteur de la construction notamment. Ce travail s'inscrit dans l'un des projets du programme Horizon 2020, le projet AlSiCal – coordonné par l'Institute for Energy Technology (IFE) de Norvège –, qui exploite quant à lui une voie alternative au procédé Bayer.

Le projet AlSiCal a ainsi pour objectif de rendre l'industrie des minéraux et des métaux plus durable et plus respectueuse de l'environnement, en produisant de l'aluminium sans boues rouges et en visant un procédé « zéro déchet ». Basé sur l'utilisation de minerais autres que la bauxite – en particulier l'anorthosite, un aluminosilicate de calcium et de sodium disponible en abondance dans le monde entier – ce nouveau procédé doit permettre la coproduction de trois matières premières essentielles : alumine, silice et carbonate de calcium précipité, en intégrant une valorisation des émissions de CO_2. Il s'inscrit donc également dans le processus de décarbonation de l'industrie évoqué précédemment.

Au cours du procédé, l'anorthosite est tout d'abord lixiviée dans une solution d'acide chlorhydrique. Cette lixiviation permet de mettre en solution l'aluminium, ainsi que le calcium et le sodium contenus dans la roche, et de précipiter un premier coproduit, la silice amorphe $SiO_{2(am)}$. La solution filtrée résultant de cette première étape est ensuite mise en contact avec $HCl_{(g)}$ dans un second réacteur pour précipiter le chlorure de sodium ($NaCl_{(s)}$) et la chloraluminite ($AlCl_3.6H_2O_{(s)}$). Celle-ci conduit ensuite par calcination à l'alumine recherchée. Enfin, la solution filtrée est acheminée vers une dernière étape qui doit permettre de récupérer et recycler HCl vers les processus amont, via notamment une extraction liquide-liquide, et de transformer le chlorure de calcium dissous en carbonate de calcium précipité en utilisant du dioxyde de carbone.

Cette thèse se concentre sur la modélisation des réacteurs impliqués dans les trois étapes hydrométallurgiques clés du procédé, de façon à proposer des séquençages d'opérations, configurations de contacteurs, et/ou conditions opératoires favorables à l'obtention des différents produits (silice, alumine, $CaCO_3$) avec une pureté et un rendement élevés. Pour répondre à ce cahier des charges, la démarche d'étude couple simulation thermodynamique et représentation des cinétiques réactionnelles et de transferts de matière sur la base de concepts issus du génie des réacteurs polyphasiques. Pour chaque étape du procédé (lixiviation, précipitation de la chloraluminite, extraction de l'acide et précipitation de la calcite), une étude thermodynamique du système considéré a été réalisée en s'appuyant notamment sur l'utilisation de différents logiciels géochimiques dont les bases de données sont confrontées et éventuellement complétées. Les processus physico-chimiques limitants ont été ensuite identifiés et représentés selon différents modèles phénoménologiques (cœur rétrécissant, bilan de population, modèle du film réactif) permettant de réaliser des analyses de sensibilité aux paramètres.

Le chapitre 1 de ce mémoire propose tout d'abord un état de l'art sur le sujet. Une première partie se concentre sur l'industrie de l'aluminium afin d'approfondir les premiers points abordés lors de cette introduction. Puis, une deuxième partie présente les différents processus et mécanismes impliqués dans les réacteurs du projet AlSiCal et les modèles associés. Au fil de cet état de l'art, le lecteur pourra se familiariser aux modèles de coefficients d'activité nécessaires pour représenter les propriétés de la phase aqueuse électrolytique et la spéciation des éléments, ainsi qu'aux mécanismes de transformation du solide consommable, de précipitation ou encore de transferts fluide-fluide (avec ou sans réaction).

Le chapitre 2, dédié aux outils mis en œuvre au cours de cette étude, présente donc les différents logiciels utilisés. Ils peuvent se classer en logiciels de thermodynamique et logiciels de simulation numérique, et les modèles développés feront appel à leur couplage.

Les trois chapitres suivants sont consacrés aux résultats de simulation et aux préconisations qui en ressortent pour les trois étapes étudiées.

Le troisième chapitre aborde tout d'abord la lixiviation de l'anorthosite par l'acide chlorhydrique, ainsi que la précipitation de la silice amorphe. Une modélisation thermodynamique est réalisée, prenant en compte la forte acidité de la phase aqueuse, et évaluant les différents silicates pouvant précipiter selon les conditions appliquées. Une fois identifiée la fenêtre opératoire conduisant au premier solide d'intérêt, la silice amorphe, un modèle cinétique de dissolution de la roche est sélectionné sur la base de données de la littérature, et ses paramètres sont optimisés. Enfin, une comparaison des résultats du modèle aux mesures expérimentales de l'IFE est réalisée et une première transposition au procédé industriel (continu) est proposée.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la précipitation de la chloraluminite et d'un sous-produit, le chlorure de sodium. L'étude thermodynamique, complexifiée par l'acidité encore majorée du lixiviat, a ici pour objectif principal d'évaluer les possibilités de précipitation sélective de la chloraluminite, de façon à éliminer les étapes (coûteuses) de purification. Le couplage avec la résolution d'un bilan de population fournit également de premières informations quant aux tailles caractéristiques du précipité formé, qui sont mises en regard des caractérisations effectuées sur le solide produit à l'IFE dans les conditions optimisées.

Le cinquième chapitre retrace tout d'abord, au fil des étapes précédemment étudiées, le devenir des composés de la roche et des entrants du procédé pour évaluer les voies possibles de récupération du réactif acide (chlorure d'hydrogène) et les pré-traitements nécessaires à la formation du dernier produit à valoriser, le carbonate de calcium précipité (PCC). Il s'intéresse notamment à l'extraction de HCl par une amine lipophile, et à la faisabilité de coupler à cette extraction liquide-liquide la production de PCC à partir du chlorure de calcium en solution et de dioxyde de carbone apporté par bullage. Cette dernière étape implique donc non seulement la mise en contact de quatre phases, mais aussi, au travers de leur action sur le pH de la solution aqueuse, une forte interaction entre les processus d'absorption, d'extraction et de précipitation.

Chapitre 1 : Etat de l'art

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de réaliser un état de l'art sur la production d'aluminium et les processus impliqués dans le nouveau procédé développé.

On s'intéressera tout d'abord aux propriétés de l'aluminium, qui expliquent son utilisation croissante dans divers secteurs de l'industrie. Les différents gisements et procédés de production de ce métal seront ensuite passés en revue, pour mettre en évidence les avantages que présente le procédé étudié au sein du projet européen AlSiCal.

Nous étudierons alors plus en détail les différents phénomènes qui interviennent au cours de ce procédé. Ces processus comprennent la lixiviation acide de la roche, la précipitation de solides, et l'extraction réactive d'acide à l'aide d'une amine. Ils s'accompagnent donc de réactions homogènes ou hétérogènes ainsi que de phénomènes de transfert entre phases (gaz-liquide, liquide-liquide et/ou liquide-solide) et font intervenir une solution aqueuse électrolytique dont la thermodynamique peut être particulièrement complexe.

Une conclusion, reprenant les principaux points évoqués et introduisant les enjeux de l'étude, clôtura le chapitre.

II. Contexte de l'étude

II.1. Généralités et état de l'art sur la production d'aluminium

II.1.1. Propriétés et utilisations de l'aluminium

L'aluminium, de numéro atomique 13 et de symbole Al, appartient à la famille des métaux pauvres du tableau périodique. Il présente de nombreuses propriétés intéressantes, dont les principales sont listées ci-dessous.

C'est tout d'abord un métal très léger, de densité 2,7 g/cm^3 (à température ambiante), soit environ un tiers de celle de l'acier. Cette propriété explique son utilisation privilégiée dans le domaine des transports, où il permet de réduire le poids des véhicules et donc leur consommation d'énergie.

L'aluminium est également un excellent conducteur de chaleur et d'électricité. Sa conductivité électrique - $36{,}9 \cdot 10^6$ S.m^{-1} à température ambiante (Kim, 2020) - représente environ 60% de celle du cuivre ($59{,}8 \cdot 10^6$ S.m^{-1}), mais pour une densité 3,3 fois inférieure. Cela fait de l'aluminium un métal de premier choix pour les grandes lignes de transport d'électricité. Avec une conductivité thermique de 226 W.m^{-1}.K^{-1} à température ambiante (contre par exemple 13,4 W.m^{-1}.K^{-1} pour l'acier) (Azmi, 2009), c'est également un excellent dissipateur thermique pour de nombreuses applications qui nécessitent une évacuation rapide de la chaleur, comme les cartes mères d'ordinateurs et les lumières LED.

L’aluminium est également 100% recyclable et les propriétés de l’aluminium recyclé sont identiques à celles du matériau d’origine, ce qui en fait un matériau rentable pour les cycles de production. On estime que l’aluminium recyclé représente actuellement 40% de la production totale (Rungskunroch et al., 2019).

L’aluminium possède un bon pouvoir réfléchissant de la lumière visible ainsi que de la chaleur, et, en combinant cela à son faible poids, on obtient un matériau idéal pour les réflecteurs, par exemple pour les luminaires ou les couvertures de survie. Les toits faits en aluminium enduit sont également avantageux pour réduire la pénétration de la chaleur radiante dans une maison, en réfléchissant jusqu'à 95% de la lumière du soleil.

C’est un métal ductile possédant un point de fusion faible (650°C (Kaufman, 2016)). Cette ductilité permet de créer des produits en aluminium sous différentes formes, qu'il s'agisse de feuilles, de tubes, de tiges, de fils ou de géométries plus complexes.

Enfin, on peut également évoquer son application répandue dans le domaine de l’alimentation, notamment pour la fabrication de cannettes de boissons. On estime ainsi que 180 milliards de cannettes sont produites par an dans le monde (Waldman, 2015). L’aluminium est ici utilisé en raison de sa légèreté, de sa recyclabilité, mais également de sa résistance à la corrosion. En effet, l'aluminium pur ne rouille pas : une fine couche d'oxyde d'aluminium se forme lorsque le métal est exposé à l’oxygène, qui le protège de la corrosion.

La Figure 1-1 (Galevsky et al., 2018) indique les secteurs d’application de l’aluminium en 2016 dans le monde. On constate notamment que l’aluminium est très utilisé dans le domaine des transports et celui du bâtiment en raison notamment de sa légèreté, mais également de sa résistance à la corrosion. On peut aussi souligner son utilisation dans le domaine du génie énergétique en raison notamment de sa bonne conductivité à la fois thermique et électrique (Davis, 1999). La diversité de ses propriétés d’intérêt et ses multiples utilisations possibles ont entraîné une explosion de la production industrielle de l’aluminium depuis les années 60, comme illustré par la Figure 1-2 : elle s’élevait ainsi à 65 millions de tonnes en 2020, avec la Chine comme principal pays producteur (Figure 1-3). L’aluminium est ainsi le second métal le plus utilisé après le fer.

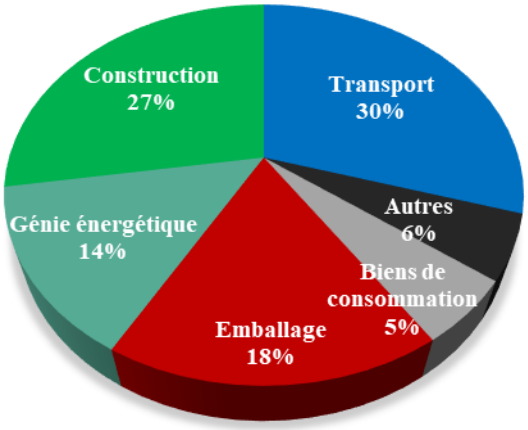


Figure 1-1 : Diagramme de la consommation mondiale d'aluminium par secteur d'application (Galevsky et al., 2018)

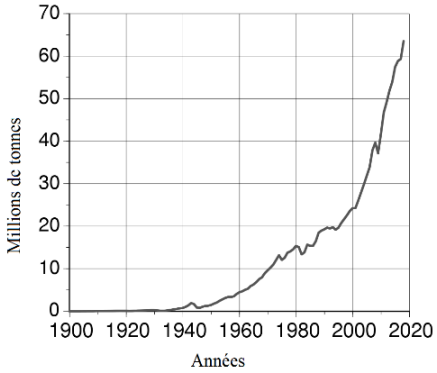


Figure 1-2 : Evolution de la production mondiale d'aluminium depuis 1900 (USGS, 2017)

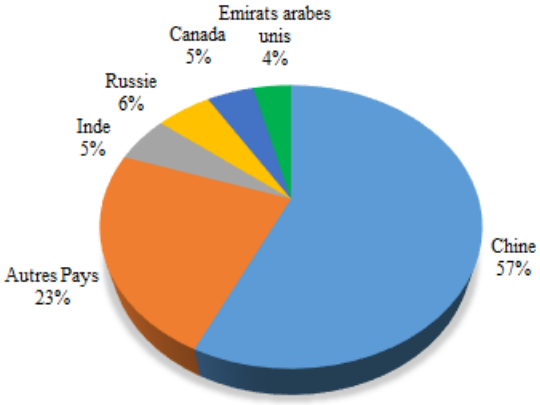


Figure 1-3 : Production mondiale d'aluminium en 2020 (USGS, 2020)

II.1.2. Ressources pour la production d'aluminium

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant de la croûte terrestre. Il représente en effet 8% en masse de cette dernière (ou 15% sous forme d'alumine). L'aluminium est un constituant essentiel de deux groupes très répandus de minéraux : les argiles et les feldspaths (aluminosilicates) d'un côté, et les minéraux bauxitiques, comme la gibbsite (γ-$Al(OH)_3$), la boehmite (γ-AlO(OH)) et le diaspore (α-AlO(OH)) de l'autre. On regroupe ces derniers sous le terme de « bauxite », une roche sédimentaire blanche, rouge ou grise, caractérisée par sa forte teneur en alumine Al_2O_3 et en oxydes de fer (III). La bauxite se compose ainsi de ~50% d'alumine hydratée (Al_2O_3-$3H_2O$ et Al_2O_3-H_2O), ~15% d'hydroxydes et oxydes de fer comme la goethite (FeO(OH)) et l'hématite (Fe_2O_3), mais elle renferme également d'autres impuretés, notamment des oxydes de titane (anatase et rutile) et des silicates tels que le quartz (SiO_2) et la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) (Meyer et al., 2002 ; Samal et al., 2013)

Le procédé le plus économique pour produire l'aluminium consiste pour le moment à l'extraire de la bauxite. Les réserves estimées de bauxite sont de 30 milliards de tonnes en 2019 (USGS, 2020). On retrouve la répartition de cette ressource à travers le monde sur la Figure 1-4.

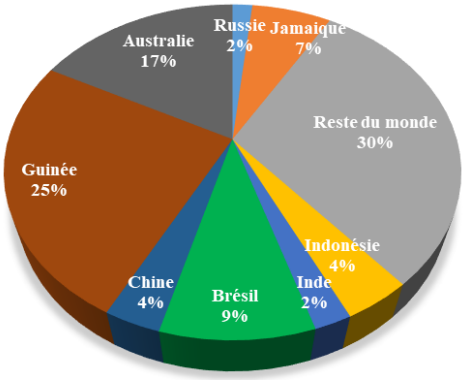


Figure 1-4 : Réserves mondiales de bauxite en 2019 (USGS, 2020)

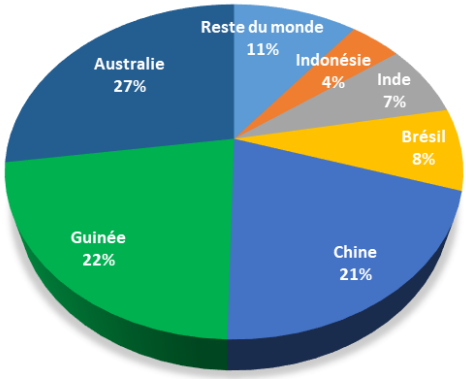


Figure 1-5 : Principaux pays producteurs de bauxite en 2019 (USGS, 2020)

La production mondiale de bauxite s'élevait à 370 millions de tonnes en 2019, dont environ 73% étaient utilisés pour la fabrication de l'aluminium (USGS, 2020). Les plus gros pays producteurs de bauxite au monde sont l'Australie (100 millions de tonnes), la Chine (75 millions de tonnes) ainsi que la Guinée (82 millions de tonnes), comme le montre la Figure 1-5 (USGS, 2020). La Guinée et l'Australie en sont aussi les principaux pays exportateurs, tandis que la Chine en est de loin le premier importateur. Les sociétés exploitant ces gisements sont majoritairement canadiennes (Rio Tinto), américaines (AWAC), australiennes (South32) et chinoises (Chalco).

Depuis 2020, la bauxite a été classée comme une matière première critique (ou CMR pour Critical Raw Materials) par la Commission Européenne. Ces CRM sont définies en fonction de deux critères principaux : leur importance économique pour l'industrie européenne et leur risque d'approvisionnement, c'est-à-dire le risque d'interruption de l'approvisionnement européen (cf. Figure 1-6).

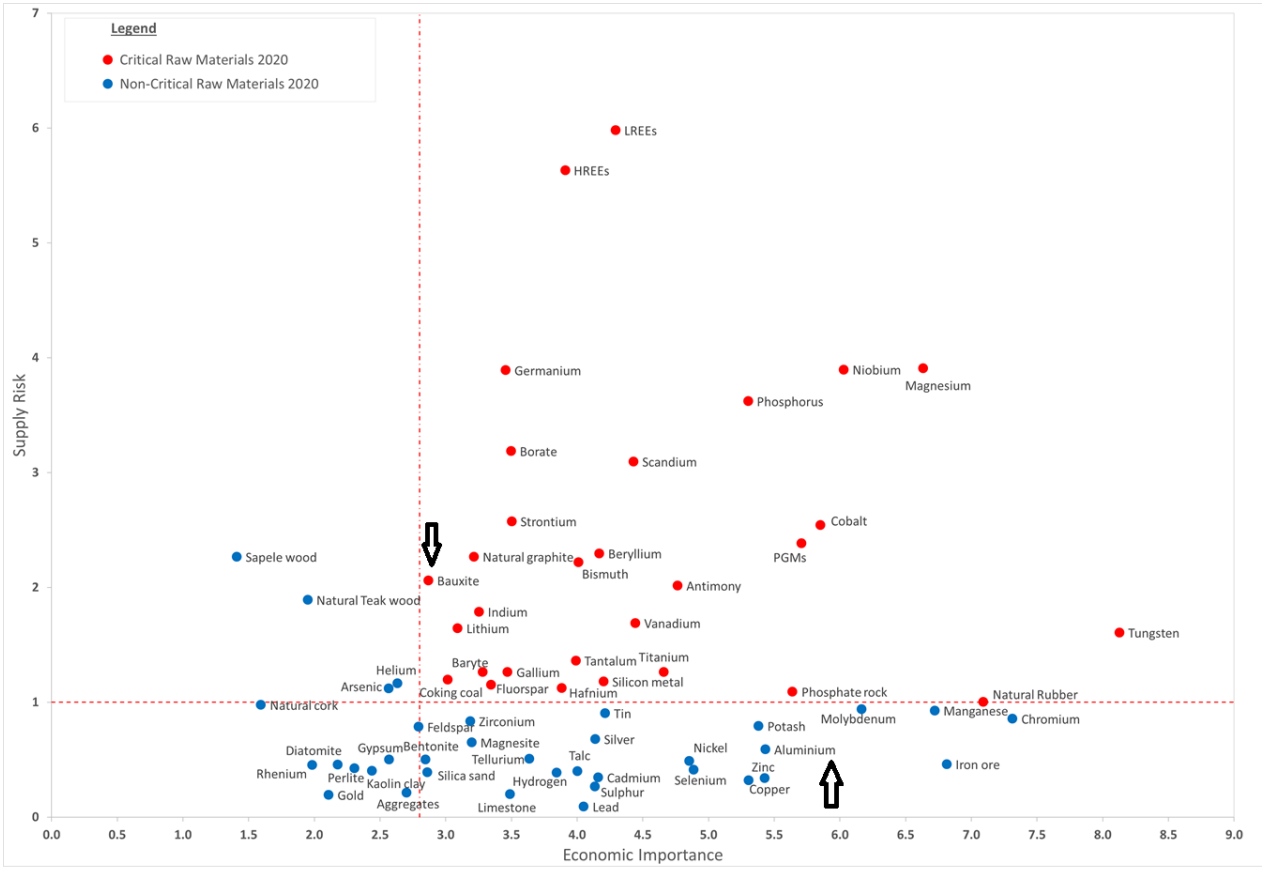


Figure 1-6 : Liste des matières premières critiques (CRM) suite à l'évaluation de la Commission Européenne en 2020 (Blengini et al., 2020)

II.1.3. Procédés de production de l'alumine et de l'aluminium

II.1.3.a. Le procédé Bayer

Le procédé Bayer est la principale voie industrielle de raffinage de la bauxite pour produire l'alumine, puis l'aluminium. Mis au point en 1887 par Karl Josef Bayer (Bayer, 1888, 1894), ce procédé est basé sur une extraction de l'aluminium par de la soude caustique à haute température - de 150°C à 250°C selon la minéralogie des phases aluminifères de la bauxite (Mihajlović et al., 2014 ; Kaußen et Friedrich, 2018), et à haute pression (~35 bar à 240°C). Cette étape de lixivation a pour but d'obtenir une solution riche en aluminium :

$$Al_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 2\,NaOH(aq) \rightarrow\ 2\,NaAlO_2(aq) + (x+1)H_2O(l) \qquad (I.1)$$

Les autres composés présents dans la bauxite ne sont pas dissous aux conditions de température et de pression appliquées, et ils forment un déchet solide, appelé boues rouges, dont la couleur est due à leur forte concentration en oxydes de fer. Des étapes de décantation et de filtration de la suspension permettent d'éliminer ces résidus solides de la liqueur riche en aluminium. La solution est refroidie jusqu'à 65°C en présence de germes d'alumine hydratée,

conduisant à la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ (Hind et al., 1999 ; Fortin et Breault, 2003) :

$$2\ H_2O(l) + NaAlO_2(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s) + NaOH(aq) \quad \text{(I. 2)}$$

Après filtration, l'hydroxyde d'aluminium est calciné à une température de 1000°C pour former l'alumine. Cette étape de calcination requiert 25% de l'énergie totale du procédé Bayer.

$$2\ Al(OH)_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 3\ H_2O(g) \quad \text{(I. 3)}$$

La production d'une tonne d'hydroxyde d'aluminium consomme entre 2 et 3 tonnes de bauxite et génère entre 1 et 2,5 tonnes de boues rouges, ce qui représente environ 150 millions de tonnes de boues rouges par an (Evans, 2016 ; Agrawal et Dhawan, 2021). La gestion des boues rouges a fait l'objet d'un scandale environnemental en France, où l'usine de Gardanne (Bouches-du-Rhône) a rejeté légalement pendant 50 ans (jusqu'en décembre 2015) ces résidus dans le parc maritime naturel des Calanques au moyen d'un tuyau long de 50 kilomètres. Elle a déversé ainsi plusieurs millions de tonnes de boues rouges chargées non seulement en soude, mais également en métaux lourds (arsenic, uranium, mercure, thorium, cadmium, titane, chlore, plomb, nickel et vanadium) dans la fosse de Cassis (Deldrève et Metin, 2019).

Au vu de cette catastrophe, une gestion plus durable de ces boues rouges a été adoptée, consistant à les traiter préalablement à l'acide pour les neutraliser et à les stocker dans des bassins de plusieurs centaines d'hectares où elles s'évaporent. On peut également souligner de nombreux travaux visant à utiliser ces boues rouges comme source d'ions métalliques ou de terres rares (Borra et al., 2015 ; Li et Zhu, 2015 ; Lim et Shon, 2015 ; Alkan et al., 2017 ; Bonomi et al., 2018 ; Rivera et al., 2018 ; Zhang et al., 2019 ; Samal, 2021). Enfin, on peut également évoquer le cas de l'usine Alteo de Gardanne qui a choisi de mettre en place une filtration par filtre-presse pour éliminer tout rejet de résidus solides en mer, la bauxite déshydratée (400 kt/an) étant stockée sur le site de Mange-Garri (Bru et al., 2014). Les études récentes montrent un changement de philosophie vis-à-vis de ce résidu, que l'on cherche maintenant à valoriser.

II.1.3.b. Le procédé Hall-Héroult

L'alumine obtenue par le procédé Bayer est ensuite transformée en aluminium par électrolyse dans le procédé Hall-Héroult (Hall, 1889). Cette technologie a également été inventée à la fin du 19ème siècle. La découverte clé dans le développement de ce procédé est que la cryolite - ou hexafluoroaluminate de sodium (Na_3AlF_6) - est un solvant approprié pour la dissolution et l'électrolyse de l'alumine. L'alumine est ainsi préalablement dissoute dans un bain fluoré entre 950°C et 1000°C.

Suivant le principe de l'électrolyse, un courant électrique continu circule entre l'anode et la cathode (toutes deux en carbone) et la transformation électrochimique globale se traduit par l'équation suivante (Haupin, 1987 ; Cassayre, 2006) :

$$2\ Al_2O_{3(cry)} + 3\ C_{(s)} \rightarrow\ 4\ Al^0_{(l)} + 3\ CO_{2(g)} \quad \text{(I. 4)}$$

Plus précisément, les ions $Al_2OF_6^{2-}$ et $Al_2O_2F_4^{2-}$ issus de la dissolution de l'alumine dans la cryolite réagissent avec l'anode consommable selon :

$$xC_{(s)} + Al_2OF_6^{2-} \leftrightharpoons 2\,AlF_3 + C_xO_{ads} + 2e^- \quad \text{(I. 5)}$$

$$Al_2O_2F_4^{2-} + CO_{ads} \leftrightharpoons CO_{2(g)} + Al_2F_4O + 2\,e^- \quad \text{(I. 6)}$$

Les espèces AlF_3 et Al_2OF_4 sont ici des intermédiaires réactionnels. Ils seront par la suite complexés par F^- pour (re)former les anions AlF_4^- et $Al_2OF_6^{2-}$.

A la cathode se produit la réaction d'électrodéposition de l'aluminium :

$$AlF_4^- + 2\,e^- \rightarrow AlF_2^- + 2\,F^- \quad \text{(I. 7)}$$

$$AlF_2^- + e^- \rightarrow Al + 2\,F^- \quad \text{(I. 8)}$$

On estime que le processus d'électrolyse engendre des émissions de CO_2 d'environ 19 kg/kg d'aluminium (Balomenos et al., 2011).

De manière plus globale, et en comptant les émissions indirectes, on peut estimer que la production d'aluminium par la combinaison des procédés Bayer et Hall-Héroult conduit à l'émission d'environ 22 tonnes de CO_2 par tonne d'aluminium (Balomenos et al., 2011) et, comme mentionné précédemment, à la formation d'environ 4 tonnes de boues rouges par tonne d'aluminium (Silveira et al., 2021).

II.1.3.c. Procédés alternatifs de production de l'alumine

Tandis que l'aluminium se revend actuellement à environ 2000 $ la tonne (cf. Figure 1-22), on estime le coût de production de l'alumine par le procédé Bayer à 250 $ la tonne (Kramer, 1983). Malgré la faible contribution du procédé Bayer au prix de l'aluminium, des procédés alternatifs sont recherchés, essentiellement pour réduire l'impact environnemental de cette première étape.

Ainsi, outre la bauxite, on compte plusieurs minerais riches en aluminium, comme recensé dans le Tableau 1-1 .

Minéral / roche	Formule	% de Al_2O_3 en poids
Bauxite (référence)	$Al_2O_3.nH_2O$	≃50 (Traoré et al., 2019)
Kaolinite	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	≃30 (Johnston et al., 2022)
Anorthosite	$(CaAl_2Si_2O_8)_x(NaAlSi_3O_8)_{1-x}$	≃30 (Longhi, 2002)
Néphéline	$(Na,K)(Al,Si)_2O_4$	≃25 (Hosterman et al., 1990)
Mullite	$Al_6Si_2O_{13}$	≃75 (Sadik et al., 2014)
Alunite	$KAl_3(SO_4)(OH)_6$	≃40 (Smith et al., 1982)

Tableau 1-1 : Sources possibles d'aluminium, minéralogie et teneur massique en alumine

Ces minerais, dont certains contiennent même une teneur en alumine supérieure à celle de la bauxite, ont été à l'origine de la conception de divers procédés pour en en extraire l'aluminium. Ces procédés se divisent majoritairement en deux groupes, les procédés alcalins et les procédés acides. Autrement dit, le minerai est soit fondu avec du carbonate de sodium, soit lixivié grâce à un acide fort.

On retrouve notamment parmi les procédés alcalins :

- le procédé Deville-Péchiney (antérieur au procédé Bayer), basé sur l'extraction de l'alumine contenue dans la bauxite par calcination de cette dernière en présence de carbonate de sodium (Bertilorenzi et Mioche, 2013),
- le procédé Davydov qui réalise la lixiviation de la néphéline puis, après filtration de la silice, un traitement à la soude de la solution riche en aluminium pour obtenir l'hydroxyde d'aluminium (Davydov et al., 2002),
- le procédé Grzymek qui consiste à produire de l'alumine et de la portlandite à partir d'argile et de CaO (Grzymek, 1960),
- le procédé Ponomarev-Sazhin qui consiste à décomposer la néphéline par NaOH en présence de CaO et à précipiter la phase siliceuse sous forme de silicate de calcium alcalin (Mujahed et al., 1974),
- le procédé Pedersen, dans lequel des minerais de bauxite ou autres produits alumineux riches en fer, sont tout d'abord fondus avec du carbone et de la chaux pour produire de la fonte brute et un laitier composé principalement d'aluminate de calcium. Ce dernier est ensuite lixivié dans des solutions de Na_2CO_3 et $NaHCO_3$ pour en extraire l'aluminium sous forme d'aluminate de sodium (Vafeias et al., 2018).

Dans les procédés acides, l'aluminium est extrait du minerai (anorthosite ou argile) sous forme d'un composé soluble à l'aide d'un acide minéral fort (acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique (Peters et Johnson, 1974)) et le sel d'aluminium ainsi formé est ensuite précipité et décomposé par calcination en alumine. Cela constitue le principe du procédé Anortal (Gjelswik, 1980; Braaten, 1991), développé dans les années 70-80 en Norvège (par Elkem, Årdal og Sunndal Verk et l'Institute For Energy Technology ou IFE) pour la conversion de l'anorthosite. Il a été amélioré au cours des années, et dans ce manuscrit nous allons nous intéresser à l'un de ses dérivés, le procédé Aranda-Mastin (Aranda and Mastin, 2015), qui constitue l'une des configurations étudiées au sein du projet européen AlSiCal.

II.2. Les procédés Anortal et Aranda-Mastin, et le projet AlSiCal

II.2.1. L'anorthosite comme source d'aluminium

L'anorthosite, évoquée précédemment comme source d'aluminium alternative à la bauxite, appartient au sous-groupe des plagioclases, qui fait partie de la famille des feldspaths, une branche des tectosilicates.

Un silicate est un minéral constitué de la même unité de base que la silice $(SiO_4)^{4-}$. En raison de la longueur de ses rayons ioniques, cette unité prend la forme d'un tétraèdre. Ces tétraèdres peuvent s'associer de différentes manières (cf. Figure 1-7), en particulier :

- si chaque sommet d'un tétraèdre est en relation avec un autre tétraèdre, il s'agit de tectosilicates (comme les feldspaths ou les feldspathoïdes) ;
- si l'un des quatre atomes d'oxygène n'est pas partagé avec un autre tétraèdre, alors on classe la roche dans le groupe des phyllosilicates (comme les micas, chlorites $(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$, serpentines $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ ...) ;
- lorsque seuls deux tétraèdres partagent un sommet et forment un groupe $[Si_2O_7]^{6-}$, les silicates sont appelés sorosilicates (un exemple est donné par l'åkermanite de formule $Ca_2MgSi_2O_7$) ;
- si les tétraèdres ne mettent en commun aucun oxygène avec les tétraèdres voisins, on parle de nésosilicates (ou orthosilicates) auxquels appartient par exemple la forstérite (Mg_2SiO_4) : les tétraèdres sont alors reliés entre eux par des cations de liaison tels que Mg^{2+} et Fe^{2+}.

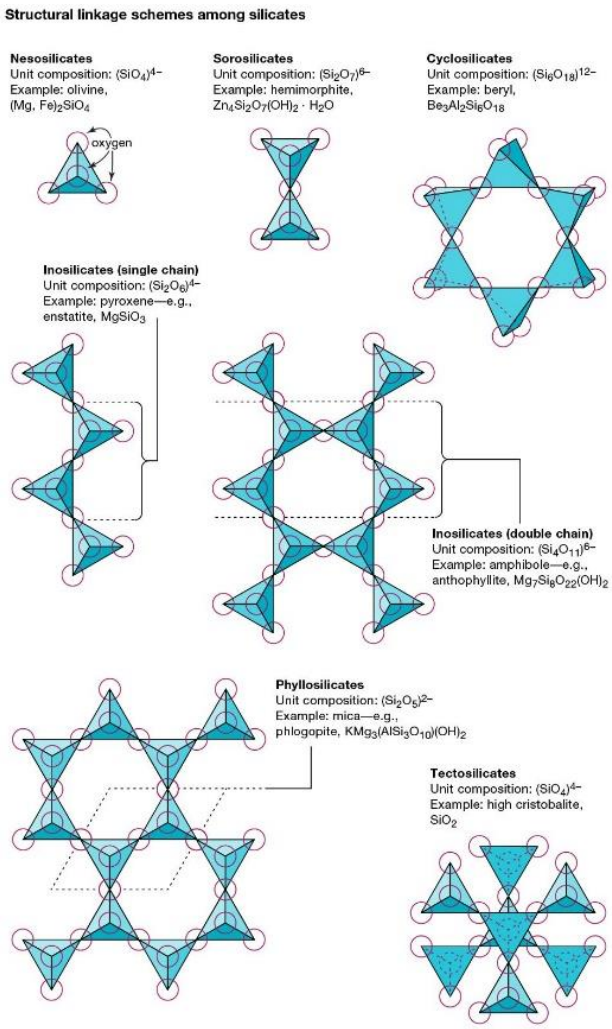


Figure 1-7 : Différentes structures des silicates (Rafferty, 2018)

L'anorthosite est une roche majoritairement composée de feldspath, autrement dit elle est formée de tétraèdres de SiO_4 partageant tous leurs atomes d'oxygène avec leurs voisins. Le groupe des feldspaths se divise en deux sous-groupes : les feldspaths riches en potassium (microcline, sanidine et orthose) et les plagioclases formant une série chimique en fonction de leur proportion en sodium et en calcium, comme représenté sur la Figure 1-8. On désigne par anorthosite ces dernières roches, lorsque des ions Si^{4+} sont remplacés par des ions Al^{3+} et le maintien de l'équilibre de charges est alors assuré par la présence de cations Na^{+} et Ca^{2+} dans les espaces vides.

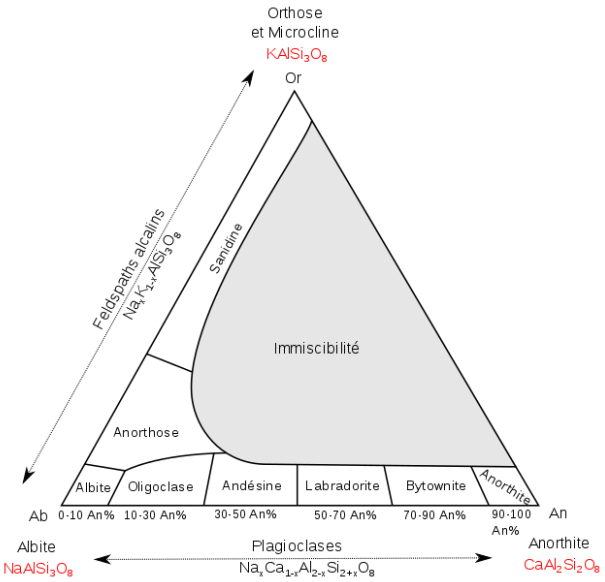


Figure 1-8 : Gammes de composition de la série chimique des feldspaths (Greenwood and Earnshaw, 1997).

L'anorthosite (ici supposée composée uniquement de feldspath plagioclase) forme ainsi une série chimique continue entre un pôle sodique, l'albite, de formule $NaAlSi_3O_8$, et un pôle calcique, l'anorthite, de formule $CaAl_2Si_2O_8$. En négligeant les impuretés, telles que le fer ou le magnésium, on peut écrire la formule chimique générale de l'anorthosite sous la forme $(CaAl_2Si_2O_8)_x(NaAlSi_3O_8)_{1-x}$. Traditionnellement, on distingue les roches de la série chimique en fonction de leur fraction d'anorthite, obtenue grâce à la mesure de l'angle d'extinction du plagioclase. En effet, plus le pourcentage d'anorthite du plagioclase est important et plus son angle d'extinction est élevé. Plusieurs noms de minéraux ont ainsi été donnés selon la teneur molaire d'anorthite (An) : Albite (0 à 10% An) - Oligoclase (10 à 30% An) - Andésine (30 à 50% An) - Labradorite (50 à 70% An) - Bytownite (70 à 90% An) - Anorthite (90 à 100% An). Les propriétés de ces minerais diffèrent en fonction du pourcentage d'anorthite qu'ils contiennent. Ainsi, plus le pourcentage d'anorthite est faible et plus la densité de la roche est faible (2,67 $g.cm^{-3}$ pour une andésine contre 2,73 $g.cm^{-3}$ pour une bytownite). Il en est de même de sa température de fusion (1200°C pour une andésine contre 1440°C pour une bytownite) et de sa solubilité dans l'acide (cf. Figure 1-12 et § II.2.2.a).

II.2.2. Procédés de conversion de l'anorthosite

II.2.2.a. Le procédé Anortal

Dans les années 70-80, le projet Anortal, mené par des entreprises et instituts norvégiens (Elkem, Årdal og Sunndal Verk et l'IFE), s'est intéressé à un nouveau procédé d'obtention de l'aluminium, basé sur la lixiviation acide de l'anorthosite (Gjelsvik, 1980). Deux méthodes d'obtention de l'alumine sont décrites dans ce procédé, dont les étapes sont détaillées dans la Figure 1-9 (Velduyzen, 1995).

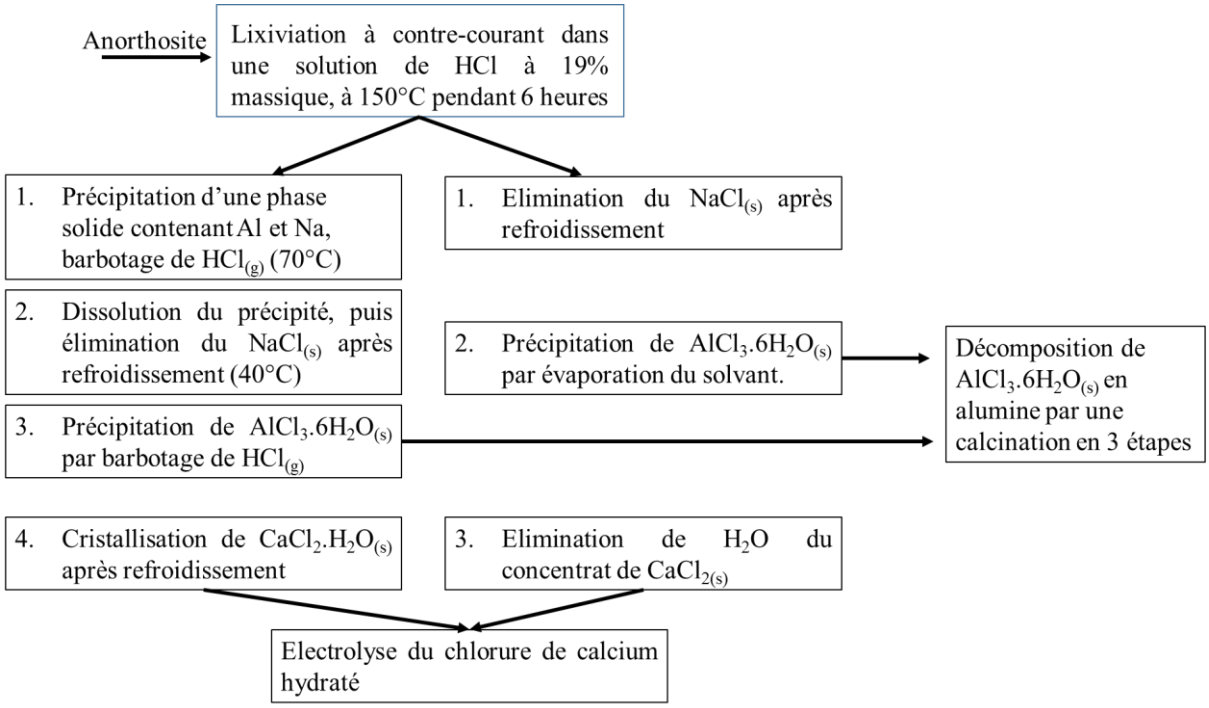
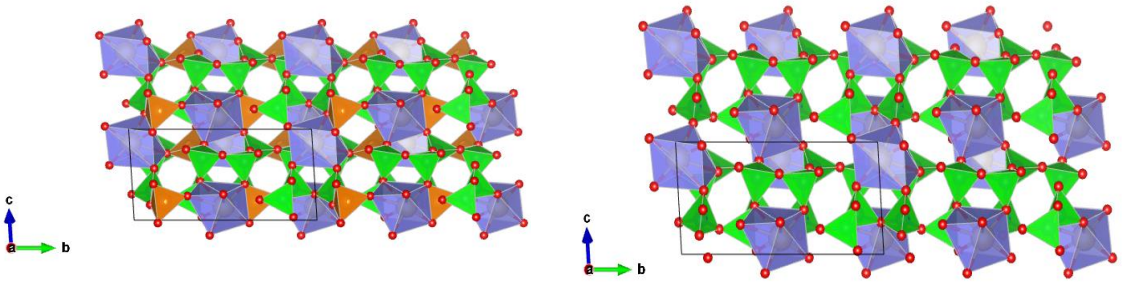


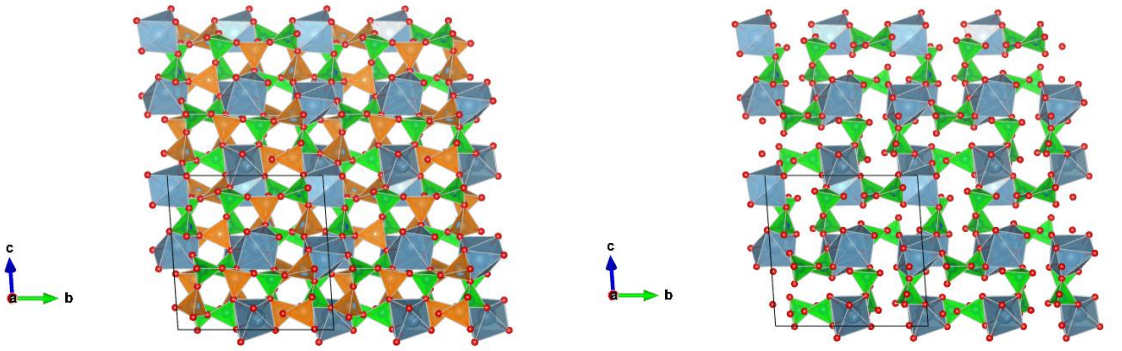
Figure 1-9 : Voies du procédés Anortal développé dans les années 70-80 (Velduyzen, 1995)

Les études réalisées dans le cadre de ce projet ont abouti à des conclusions intéressantes, notamment sur les propriétés de l'anorthosite à utiliser. Un point clef de ces observations concerne l'accessibilité des atomes d'aluminium dans la structure de l'aluminosilicate (Gjelsvik, 1980; Oelkers et Schott, 1995). Il apparaît d'abord que l'aluminium est plus facilement extrait de l'aluminosilicate que le silicium. En raison du rapport Si/Al de 3 dans les feldspaths alcalins (comme par exemple l'albite $NaAlSi_3O_8$), l'extraction des atomes d'aluminium de surface laisse un tétraèdre d'atomes de silicium partiellement lié Figure 1-10. L'élimination des atomes de silicium exige dès lors la rupture des liaisons Si-O, c'est-à-dire la décomposition d'un précurseur de surface riche en silicium. Par conséquent, la vitesse globale de dissolution du feldspath alcalin est contrôlée par la décomposition de ce précurseur, dont la formation nécessite une extraction préliminaire de l'aluminium. En revanche, l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) a un rapport Si/Al de 1, donc l'élimination de l'aluminium des couches de surface laisse un tétraèdre d'atomes de silicium entièrement détaché (cf. Figure 1-11). Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de rompre de liaisons Si-O pour éliminer le silicium. En conséquence, la vitesse de dissolution de l'anorthite est indépendante de la concentration en aluminium dissous (dans des conditions loin de la saturation) et elle est beaucoup plus rapide que celle du feldspath alcalin.



(a) (b)

Figure 1-10 : Structure cristalline de l'albite (a) avant et (b) après dissolution partielle. En rouge les atomes d'oxygène, en orange les tétraèdres d'aluminium, en vert les tétraèdres de silice et en bleu les polyèdres du sodium



(a) (b)

Figure 1-11 : Structure cristalline de l'albite (a) avant et (b) après dissolution partielle. En rouge les atomes d'oxygène, en orange les tétraèdres d'aluminium, en vert les tétraèdres de silice et en bleu les polyèdres du calcium

Gjelsvik (Gjelsvik, 1980) préconise donc que l'anorthosite soit formée de plus de 50% d'anorthite pour être quantitativement attaquée par l'acide, comme le montre la Figure 1-12.

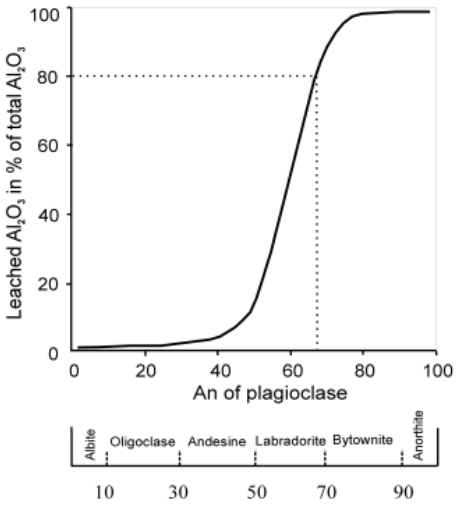


Figure 1-12 : Influence de la composition de l'anorthosite sur le rendement d'aluminium extrait (Gjelsvik, 1980)

Il a également remarqué que l'extraction de l'aluminium ne dépend que du rapport albite-anorthite, et que les impuretés ou la cristallinité du minerai ont un impact mineur. Mises en contact avec de l'acide chlorhydrique (6 N) dans une colonne à contre-courant fonctionnant à 105°C, des particules millimétriques d'anorthosite de Gudvangen (pour laquelle x = 0,65 et notée par la suite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$) libèrent en solution aluminium, sodium et calcium, tout en conservant leur taille et leur forme initiales. Des particules partiellement lixiviées ont été échantillonnées après différents temps de contact et leur coupe montre clairement un noyau sombre entouré d'une couche claire ("cendre") riche en silice. Celle-ci s'avère être amorphe (comme le prouve l'analyse par diffractométrie des rayons X) et s'épaissit avec le temps. Gjelsvik a conclu que le mécanisme de dissolution de l'anorthosite suit donc un modèle à cœur rétrécissant avec une taille de particule constante (cf. § III.2.1).

Dans ce procédé, l'étape de calcination de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ en alumine requiert 25% d'énergie en plus que celle permettant d'obtenir l'alumine à partir de $Al(OH)_3$ dans le procédé Bayer. De ce fait, les travaux du procédé Anortal n'ont pas passé le cap de la réalisation industrielle.

II.2.2.b. Le procédé Aranda-Mastin

Le concept initial du procédé étudié dans cette thèse a été breveté en 2015 par l'IFE et Nordic Mining (Aranda and Mastin, 2015). Le procédé Aranda-Mastin se présente comme une alternative durable à la technologie actuelle d'obtention de l'alumine, c'est-à-dire sans production de boues rouges ou de déchets nocifs, avec un bilan carbone neutre (en intégrant une unité de capture et utilisation du CO_2 ou en utilisant une source d'énergie décarbonée), et avec une valorisation de l'ensemble des co-produits.

Comme pour le procédé Anortal évoqué précédemment, la bauxite utilisée dans le procédé Bayer est remplacée par l'anorthosite, un feldspath plagioclase qui va être dans un premier temps partiellement dissous dans un bain d'acide chlorhydrique pour en extraire l'aluminium. Ce procédé peut se décomposer en quatre grandes étapes qui sont illustrées à la Figure 1-13 et

détaillées dans le Tableau 1-2. Elles conduisent successivement à la production de silice, d'alumine et de carbonate de calcium.

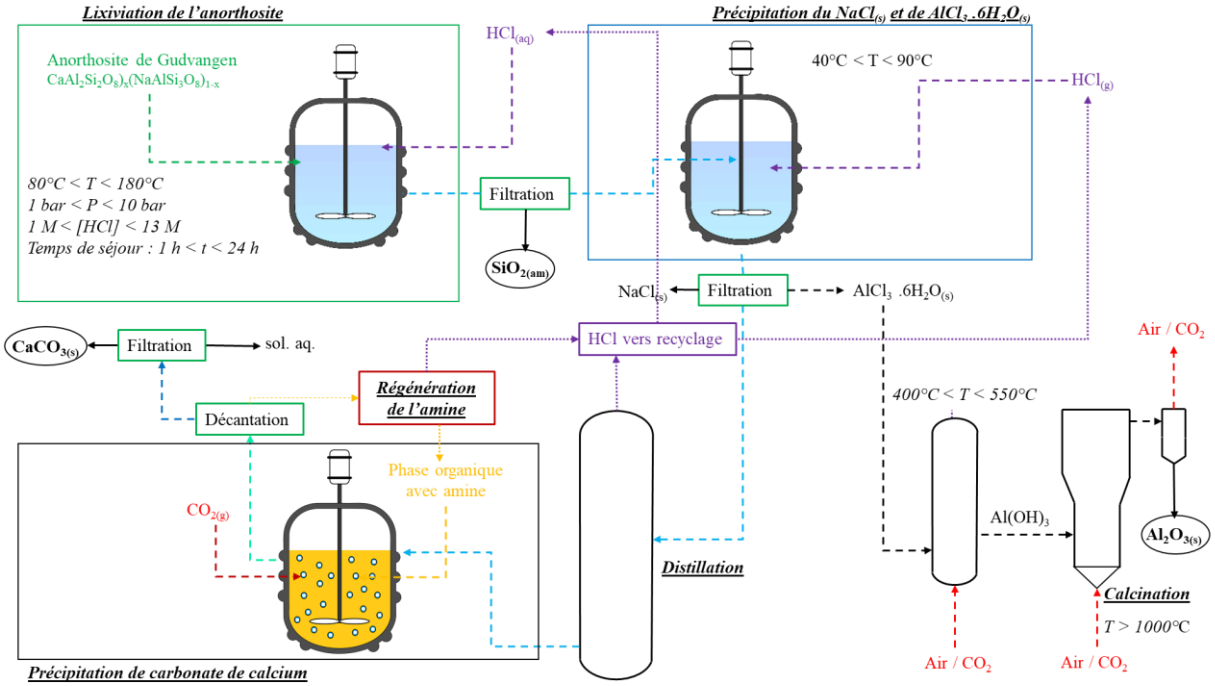


Figure 1-13 : Schéma du procédé du procédé Aranda-Mastin (Aranda and Mastin, 2015)

1) Lixiviation de l'anorthosite et précipitation de la silice L'anorthosite (ou labradorite) broyée (à une granulométrie sub-millimétrique) est dissoute par une solution de HCl (1 à 13 M) dans un réacteur fonctionnant à une température comprise entre 80°C et 180°C, à pression atmosphérique ou sous une pression allant jusqu'à 10 bar. Le solide résiduel (silice et éventuellement anorthosite non convertie) est filtré. La silice amorphe $SiO_{2(s)}$ obtenue constitue ainsi un premier co-produit valorisable.
2) Précipitation du chlorure d'aluminium hydraté Le lixiviat contenant les métaux solubilisés est acheminé vers un second réacteur (de température comprise entre 40°C et 90°C), dans lequel on introduit du HCl gazeux jusqu'à ce que la concentration de HCl dans la solution atteigne 30% en poids, de façon à faire précipiter (sélectivement) $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. Il est à noter que la dissolution de $HCl_{(g)}$ entraîne également la précipitation de $NaCl_{(s)}$; les conditions opératoires et configurations des réacteurs de précipitation doivent donc être judicieusement sélectionnées pour assurer autant que possible une précipitation séparée des deux solides. Le brevet propose tout d'abord d'injecter $HCl_{(g)}$ à une température comprise entre 60°C et 90°C pour favoriser la production de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$, jusqu'à ce que $NaCl_{(s)}$ commence à précipiter. Dans une seconde étape, le reste d'aluminium en solution est précipité avec le sodium. Ce dernier solide est purifié par redissolution partielle en solution acide pour éliminer $NaCl_{(s)}$ (le chlorure d'aluminium solubilisé étant renvoyé dans le premier réacteur de précipitation).
3) Obtention de l'alumine par calcination du chlorure d'aluminium hydraté $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ est calciné en deux étapes. Dans le premier four de calcination, il est décomposé à une température comprise entre 400 et 550°C, conduisant au dégagement de $HCl_{(g)}$. Dans la seconde étape, l'hydroxyde d'aluminium est chauffé à une température supérieure à 1000°C pour obtenir l'alumine.
4) Récupération de HCl et production de carbonate de calcium Le brevet mentionne d'abord une distillation pour éliminer une grande partie du HCl libre solubilisé dans le lixiviat issu de l'étape de précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$., en profitant de la présence de sels en solution ($CaCl_2$) pour « casser » l'azéotrope. Le brevet propose aussi de réaliser une extraction réactive de l'acide par une amine tertiaire lipophile, solubilisée dans un solvant organique immiscible avec l'eau, et qui conduit à la formation d'un ou plusieurs complexes organiques avec HCl. La régénération thermique de l'amine (entre 50°C et 150°C) permet ainsi de récupérer le chlorure d'hydrogène (sous forme gazeuse) qui est recyclé dans le procédé. Un gaz sous pression riche en CO_2 peut être injecté dans ce même réacteur pour produire (à partir de $CaCl_2$ en solution) du carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$, qui constitue également un co-produit valorisable.

Tableau 1-2 : Description des étapes clés du procédé Aranda-Mastin (Aranda and Mastin, 2015)

II.2.3. Co-produits du procédé Aranda-Mastin

II.2.3.a. Silice

La silice de formule SiO_2 (dioxyde de silicium) représente environ 60,6% de la masse de la croûte terrestre continentale. Elle se présente sous la forme de tétraèdres de SiO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène de façon régulière. Le quartz, la cristobalite, et la trydimite en constituent les formes cristallines. La silice existe également sous forme amorphe comme dans le verre, Figure 1-14, et c'est ce type de silice qui est obtenu par le procédé Aranda-Mastin. De façon générale, la silice peut également être synthétisée sous cinq formes différentes : les silices précipitées, les silices pyrogénées, les gels de silice, les silices à l'arc et enfin les silices colloïdales. Elles diffèrent de par leur cristallinité, leur porosité, leur morphologie …

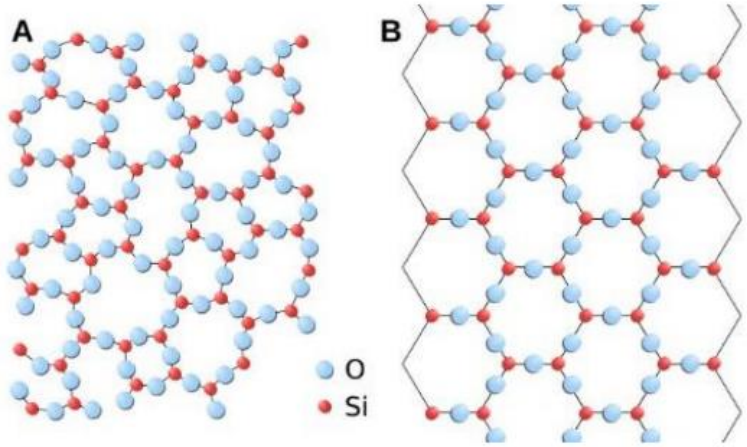


Figure 1-14 : Modèle moléculaire représentant (A) la silice amorphe et (B) la silice cristalline (Jdrewitt, 2008; Wimmel, 2008)

Les domaines d'application de la silice diffèrent en fonction de ses propriétés physiques et chimiques. Les caractéristiques principales des silices synthétiques concernent la distribution de taille des particules, la forme des particules, leur capacité d'absorption d'huile (pour des applications en pharmacie et cosmétique par exemple), leur surface spécifique BET, leur couleur, leur teneur en SiO_2 et impuretés (notamment Fe, Cl, Cu, Mn, Co et Ni). On retrouve les silices dans les pneumatiques et les semelles de chaussures (comme agent de renforcement du caoutchouc), les dentifrices, l'alimentation humaine et animale, la production de verre, la peinture et la purification de l'eau. Les fumées de silices (particules ultra-fines sous-produits de la métallurgie) sont surtout utilisées dans les bétons à haute performance : elles optimisent la compacité de l'empilement granulaire et réagissent avec une partie de la chaux hydratée pour former des gels hydratés de silicate de calcium servant de liants (matériaux pouzzolaniques).

Dans les Tableau 1-3 et Tableau 1-4 les propriétés de la silice requises pour deux applications différentes ont été listées par un de nos partenaires européens (ELKEM).

Caractéristiques	Valeurs typiques
Surface BET SSA (m2/g)	30-300
SiO_2 (% mass.)	85,5 - 93
Distribution de taille – d_{90} (µm)	< 45
Absorption d'huile (mL/100 g)	150-350
Fe (ppm)	500
Cu (ppm)	30
Mn (ppm)	50
Ni (ppm)	10
Co (ppm)	10

Tableau 1-3 : Propriétés de la silice pour une application dans les caoutchoucs

Caractéristiques	Norme Européenne EN 13263
SiO_2 (%)	85 min.
SO_3 (%)	2,0 max.
Cl (%))	0,3 max
CaO Libre (%)	1,0 max
Surface BET (m^2/g)	15-35

Tableau 1-4 : Propriétés de la silice en tant que matériau pouzzolanique

II.2.3.b. Carbonate de calcium

En 1916, Johnston (Johnston, 1916) a énuméré neuf variétés de carbonate de calcium : la calcite, la vatérite, l'aragonite, la lublinite, la conchite, la µ$CaCO_3$, la ktypeite et les carbonates de calcium amorphes et hexahydratés. Depuis ces travaux, on rencontre dans la littérature seulement six de ces formes, divisées en deux groupes :

- les formes anhydres : calcite, aragonite et vatérite ;
- les formes hydratées : carbonate de calcium monohydraté, carbonate de calcium hexahydraté et carbonate de calcium amorphe.

Hull et Turnbull ont montré que des pressions supérieures à 6 kbar étaient nécessaires pour obtenir préférentiellement des carbonates de calcium hydratés à 25°C (Hull and Turnbull, 1973). On peut donc en conclure que ces variétés sont métastables ou ne sont pas rencontrées aux conditions de pression usuelles.

On s'intéresse dès lors aux trois formes anhydres du carbonate de calcium : la calcite, la vatérite et l'aragonite. Si la calcite est le polymorphe le plus stable thermodynamiquement aux conditions ambiantes, on peut d'abord former l'aragonite ou la vatérite selon les conditions de précipitation, en particulier la température appliquée. Cela apparaît notamment sur le diagramme de prédominance de ces espèces (Figure 1-15) obtenu par Ogino et coll. (Ogino et al., 1987) durant la période métastable de la précipitation (qui suit la formation de $CaCO_3$ amorphe).

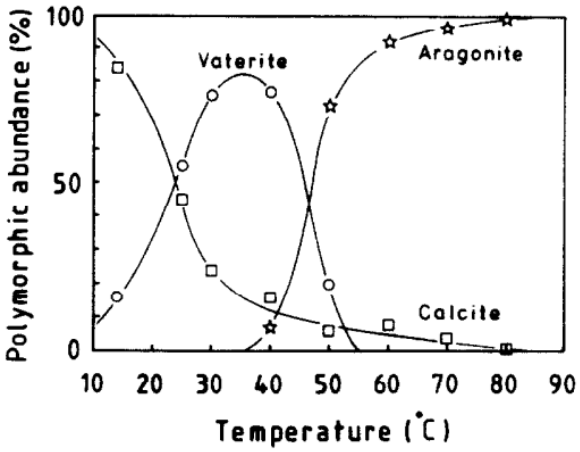


Figure 1-15 : Diagramme de prédominance des différentes formes anhydres du carbonate de calcium en fonction de la température durant la période métastable de la précipitation (Ogino et al., 1987)

La calcite cristallise dans un système trigonal à réseau rhomboédrique (Figure 1-16 et Figure 1-17). Son groupe d'espace est $R\bar{3}C$ (Krauss et al., 2009) et ses paramètres cristallographiques sont la longueur d'arête a = 6,361 Å et l'angle entre les axes α = 46°6 (Dedek, 1966). Comme indiqué précédemment, on considère que la calcite est la variété la moins soluble et donc la plus stable thermodynamiquement. De ce fait, c'est la forme finale vers laquelle tout précipité de carbonate de calcium va tendre. Ogino et coll. (Ogino et al., 1987) ont ainsi observé (en suspension aqueuse) que la transformation de la vatérite et de l'aragonite en calcite s'opère sur des durées variant typiquement entre 100 et 1500 min selon les conditions de température. Cette transformation correspond à un mécanisme de dissolution-recristallisation.

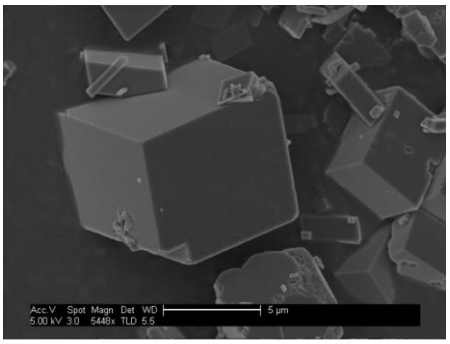


Figure 1-16 : Rhomboèdre de calcite (Nehrke, 2007)

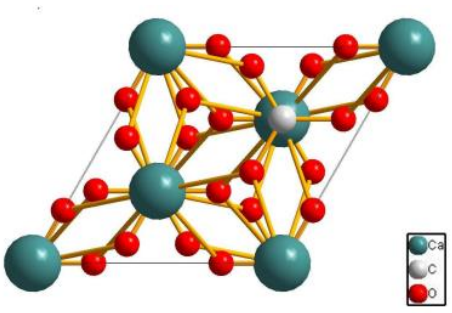


Figure 1-17 : Maille élémentaire de la calcite (Krauss et al., 2009)

L'aragonite quant à elle cristallise dans un système orthorhombique (Figure 1-19) et ses paramètres cristallographiques sont a= 4,94 Å, b=7,94 Å et c=5,75 Å. Cette phase est pour la plupart du temps observée sous forme d'aiguilles plus ou moins regroupées (Figure 1-18).

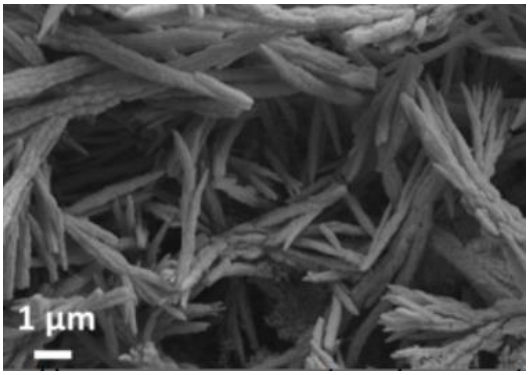


Figure 1-18 : Aiguilles d'aragonite (Walker et al., 2017)

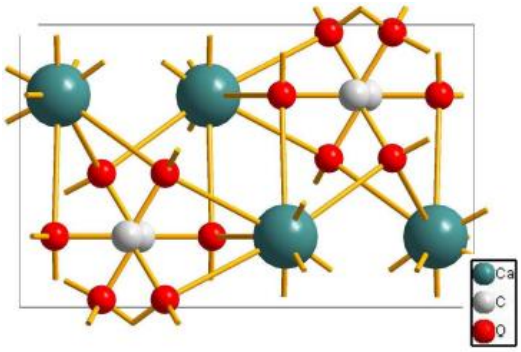


Figure 1-19 : Maille élémentaire de l'aragonite (Krauss et al., 2009)

Enfin, la vatérite cristallise dans le système hexagonal (Figure 1-21) avec comme paramètres a=4,11 Å et c=8,51 Å. Elle est présente principalement sous la forme de « lentilles », « fleurs » ou encore « rose des sables » (Figure 1-20). La vatérite est la moins stable des formes anhydres.

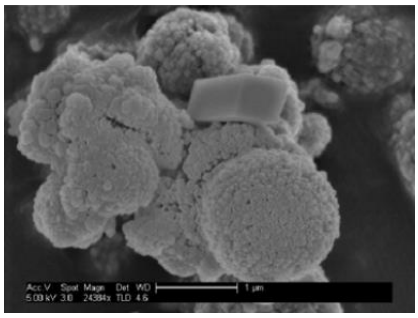


Figure 1-20 : Framboïdes de vatérite (Nehrke, 2007)

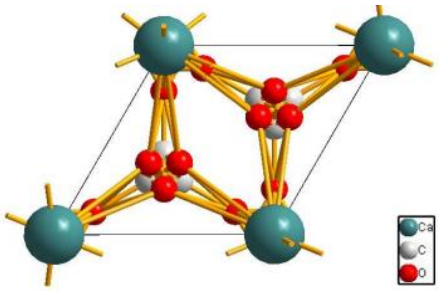


Figure 1-21 : Maille élémentaire de la vatérite (Krauss et al., 2009)

Le carbonate de calcium existe à l'état naturel (le calcaire) où il se forme, le plus souvent, à partir des coquillages et squelettes des micro-algues et animaux marin qui sédimentent et/ou s'accumulent. La diagenèse de ces derniers entraîne la formation de craie. Par conversion du calcaire en oxyde de calcium puis réaction avec le dioxyde de carbone, on obtient du carbonate de calcium semblable chimiquement à celui d'origine naturelle mais beaucoup plus pur.

Le carbonate de calcium est utilisé dans de nombreux domaines, principalement comme opacifiant et agent de blanchiment. C'est le cas notamment pour les peintures et revêtements, mais également dans l'industrie papetière où le carbonate de calcium peut remplacer la fibre de bois, afin de diminuer les coûts et renforcer la brillance ainsi que les qualités optiques du papier. Enfin le carbonate de calcium peut être utilisé comme complément dans l'alimentation animale et humaine en fournissant un précieux apport en calcium, un minéral nécessaire à la croissance osseuse.

Enfin, la calcite est principalement utilisée pour la fabrication de la chaux (dont elle tire son nom, du grec « chalix »). La chaux vive (CaO) est obtenue par calcination de la calcite autour de 900°C, puis la chaux éteinte ($Ca(OH)_2$) par addition d'eau. La chaux éteinte entre dans la composition du mortier largement utilisé dans le domaine de la construction.

II.2.4. Le projet européen AlSiCal

Le projet AlSiCal a été financé par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union Européenne. Les objectifs principaux de ce projet sont les suivants :

- positionner l'Union européenne à la pointe de l'innovation pour une industrie des minéraux et des métaux plus responsable,
- garantir une production durable d'aluminium, ainsi que de plusieurs co-produits, la silice et la calcite, c'est-à-dire en n'engendrant ni résidu de bauxite, ni émission de CO_2 lors de leur production,
- produire un aluminium européen à partir de roches telles que l'anorthosite issues de gisements locaux, ici scandinaves (la région de Sogn en Norvège ou encore celle de Gudvangen).

Cela peut également permettre à l'Europe de faire face aux instabilités de prix de l'aluminium, que l'on peut observer au cours des dernières décennies Figure 1-22.



Figure 1-22 : Evolution du prix de l'aluminium depuis les années 90 (Aluminum - 2022 Data - 1989-2021)

Le projet AlSiCal est donc un projet européen ambitieux qui se veut une alternative au procédé Bayer de production d'aluminium à l'origine de nombreux problèmes environnementaux. Un enjeu important de ce procédé concerne la valorisation des différents co-produits (silice et carbonate de calcium), dont les spécifications doivent atteindre celles du marché, ainsi que la capture et l'utilisation du CO_2 émis par le procédé et/ou par d'autres industries voisines, pour arriver à une technologie « zéro déchet » (cf. Figure 1-23).

Ce programme européen implique 16 partenaires, issus de 9 pays différents, et est coordonné par l'Institute for Energy Technology (IFE) en Norvège. Dans ce consortium, le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse a pour rôle la modélisation des réacteurs impliqués dans les étapes clés du procédé : la lixiviation de la roche, la précipitation sélective du chlorure d'aluminium et enfin la précipitation du carbonate de calcium associée à l'extraction réactive du chlorure d'hydrogène.

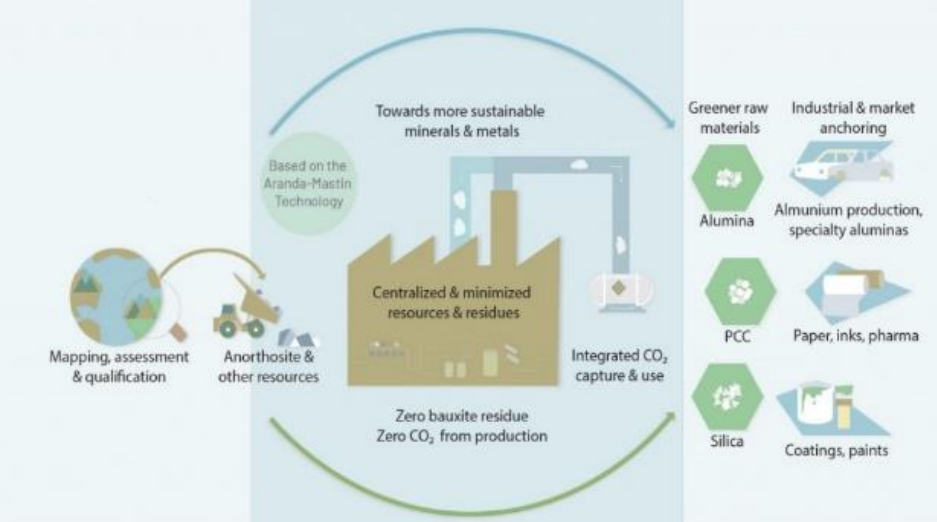


Figure 1-23 : Le projet AlSiCal, un projet innovant et respectueux de l'environnement

Les réacteurs mis en œuvre dans ce projet sont polyphasiques, impliquant donc en particulier un couplage fort entre la thermodynamique (équilibres entre phases), les processus réactifs (dissolution, précipitation, complexation) et le transfert de matière interfacial (solide-liquide, gaz-liquide ou liquide-liquide). Ils font intervenir des phases aqueuses électrolytiques, nécessitant des modèles thermodynamiques spécifiques pour les calculs de spéciation en solution. Le paragraphe suivant décrit les mécanismes des différents phénomènes rencontrés dans ces réacteurs et les modèles associés, en commençant par la description thermodynamique des solutions aqueuses.

III. Description des processus et mécanismes impliqués dans les réacteurs du projet AlSiCal et modèles associés

III.1. Modèles thermodynamiques

Les équilibres entre phases se traduisent par l'égalité des potentiels chimiques de chacun des constituants entre les différentes phases où ils existent. Lorsque des réactions chimiques sont impliquées, la loi d'action de masse fait aussi intervenir ces potentiels pour traduire l'état d'équilibre de ces transformations. Il convient donc d'exprimer ces potentiels chimiques pour connaître la spéciation des éléments, notamment en solution aqueuse.

III.1.1. Modèles de coefficients d'activité pour les solutions électrolytiques

III.1.1.a. Notions d'activité, de coefficient d'activité et de force ionique

Les espèces présentes en solution aqueuse se présentent le plus souvent sous la forme de cations et d'anions, à l'origine d'interactions spécifiques entre les espèces ioniques et/ou polaires. De plus, les espèces ioniques n'existant pas à l'état pur, l'état de référence correspond ici à la dilution infinie (convention asymétrique).

Le potentiel chimique $\mu_{i(aq)}$ d'une espèce i en solution s'exprime alors selon :

$$\mu_{i(aq)} = \mu_{i(aq)}^{ref}(T) + RT\ ln\, a_i \quad \text{(I. 9)}$$

où $\mu_{i(aq)}^{ref}$ désigne le potentiel chimique du soluté i à la température T, dans son état de référence (composé à dilution infinie, pour une molalité de 1 mol.kg^{-1}), et a_i est l'activité chimique du soluté i définie par :

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{m_i}{m^0} \quad \text{(I. 10)}$$

Dans cette équation, γ_i et m_i représentent respectivement le coefficient d'activité et la molalité (en mol.kg$^{-1}{}_{eau}$) de l'espèce i en solution, et m^0 vaut 1 mol.kg$_{eau}^{-1}$.

On parle de solution idéale lorsque le coefficient d'activité est égal à 1, c'est-à-dire quand la concentration des espèces dissoutes tend vers 0. Cependant, pour des concentrations élevées en solutés, les interactions soluté-soluté (liaisons hydrogène ou interactions de Van Der Waals) ne peuvent plus être négligées : les notions d'activité et de coefficient d'activité permettent de représenter cet écart à l'idéalité dans une solution réelle et ainsi de décrire les divers équilibres impliquant les solutions électrolytiques.

Il est à noter que, pour un sel $A_{\nu+}B_{\nu-}$ (où le cation A possède la charge ν_+ et l'anion B la charge ν_-), on ne peut mesurer les coefficients individuels de chaque ion et contre-ion, et c'est donc un coefficient d'activité moyen $\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu+}\gamma_-^{\nu-})^{1/\nu}$ avec $\nu = \nu_+ + \nu_-$ qui est obtenu. On définit donc de même une molalité moyenne correspondant à $m_\pm = (m_+^{\nu+}m_-^{\nu-})^{1/\nu}$ (Pitzer, 1991). Enfin, pour le solvant, le coefficient d'activité avec la définition adoptée en (I.10) n'a pas de sens et la grandeur utilisée est directement l'activité (très voisine de 1 pour les solutions diluées).

Ce coefficient d'activité introduit en tant que paramètre correctif nécessite la définition de modèles spécifiques pour son calcul. Ces modèles ne sont valables que sur des domaines de force ionique bien précis. On définit ainsi la force ionique I par :

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{ions} m_i \cdot {z_i}^2 \quad \text{(I. 11)}$$

où m_i est la molalité de l'espèce i en solution et z_i sa charge. La force ionique est donc exprimée en mol.kg$_{eau}^{-1}$.

Enfin les équilibres liquide-solide associés aux réactions de dissolution/précipitation sont décrits grâce à la loi d'action de masse :

$$K(T) = \prod_j a_{j,eq}^{\nu_j} \quad \text{(I. 12)}$$

où K(T) est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution et ν_j le coefficient stœchiométrique de l'espèce j en solution (l'activité des solides étant par définition égale à 1).

Dans le procédé étudié, l'anorthosite est d'abord lixiviée dans une solution d'acide chlorhydrique (autour de la composition azéotropique), puis HCl est réintroduit sous forme

gazeuse pour précipiter notamment le sel d'aluminium, avant d'être extrait dans la dernière étape. L'évolution de cette acidité et de la concentration des métaux dissous va donc faire évoluer la force ionique tout au long du procédé, nécessitant d'utiliser des modèles de coefficients d'activité de complexité variable, présentés ci-dessous.

III.1.1.b. Modèles de Debye-Hückel et extensions

En 1923, Debye et Hückel ont proposé une première approche fondamentale pour déterminer les coefficients d'activité en solution électrolytique. Pour décrire les interactions entre ions, ils modélisent l'environnement ionique par un nuage chargé continu dont la distribution statistique (spatiale et temporelle) se caractérise par une prédominance des ions de charges opposées à l'ion de référence. Cette « atmosphère ionique » est en effet de charge opposée à celle de l'ion considéré afin d'assurer l'électroneutralité à l'échelle de la solution (Debye and Hückel, 1923).

Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes (Girault, 2013) :

- Les interactions entre solutés ioniques sont purement de nature électrostatique ; les interactions de Van Der Waals sont négligées du fait de leur effet à plus courtes distances.
- Quelle qu'en soit la concentration, l'électrolyte est considéré comme totalement dissocié, ce qui permet de ne pas prendre en compte la contribution de paires d'ions.
- La solution ionique est décrite comme un milieu diélectrique homogène de permittivité relative égale à celle du solvant : les variations de la permittivité de la solution avec la concentration en électrolytes sont donc négligées.
- Les ions sont modélisés par des sphères dures uniformément chargées – donc non polarisables – à l'origine de champs électriques à symétrie sphérique.
- L'énergie d'interaction électrostatique est faible devant l'énergie d'agitation thermique.

Après développement mathématique, le modèle de Debye-Hückel se présente sous la forme :

$$log_{10}\,\gamma_i = -A(T)\cdot {z_i}^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B(T)\cdot a_i^0\sqrt{I}} \qquad \text{(I. 13)}$$

avec γ_i le coefficient d'activité de l'ion (individuel) i, A(T) et B(T) les « constantes » de Debye-Hückel (respectivement en $mol^{-1/2}.kg^{1/2}$ et en $mol^{-1/2}.\ kg^{1/2}.m^{-1}$) qui dépendent de la température et peuvent être calculées connaissant la densité et la constante diélectrique du solvant, I la force ionique (en $mol.kg_{eau}^{-1}$), a_i^0 (en m) la distance minimale d'approche de deux ions de charges opposées qui est souvent prise égale à la somme des rayons hydratés entre l'ion i et un contre-ion (Robinson and Stokes, 2002), et z_i la charge de l'ion i.
Par exemple, à 25°C dans l'eau, A = 0,509 $mol^{-1/2}.kg^{1/2}$ et B = $3{,}28\cdot10^9$ $mol^{-1/2}.kg^{1/2}.m^{-1}$.

Hückel (Hückel, 1925), puis Helgeson (Helgeson, 1969) ont proposé une version étendue de ce modèle (modèle B-dot) en introduisant un terme linéaire pour tenir compte de la variation de la constante diélectrique avec la composition :

$$log_{10}\,\gamma_i = -A(T)\cdot {z_i}^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B(T)\cdot\ a_i^0 \cdot \sqrt{I}} + \dot{b}(T)\cdot I \qquad \text{(I. 14)}$$

où $\dot{b}$ (kg.mol^{-1}) est un paramètre dépendant uniquement de la température.

Cette relation de Debye-Hückel étendue n'est cependant valable que pour des forces ioniques faibles à modérées, c'est-à-dire I ≤ 1 M (Bethke, 2007). Cette limite, qui pourra être dépassée au fur et à mesure des étapes du procédé étudié, nécessite d'envisager des modèles plus complexes de coefficients d'activité, comme le modèle SIT ou encore celui de Pitzer.

III.1.1.c. Modèle de la théorie SIT

La théorie SIT (ou Specific Ion Theory) est issue des travaux de Brönsted (Brönsted, 1922), Scatchard (Scatchard, 1936), Guggenheim et Turgeon (Guggenheim and Turgeon, 1955) et Grenthe et coll. (Grenthe et al., 1997). Elle prend en compte les interactions de courte portée entre les paires d'ions et entre ion et espèce non chargée. Elle suppose nul (ou négligeable) le coefficient d'interaction entre les ions dont la charge est de même signe et entre les espèces neutres. De plus, l'interaction entre un ion i et un ion k est considérée identique à celle entre l'ion k et l'ion i (paramètre ϵ_{ik} symétrique).

Le coefficient d'activité est alors exprimé comme suit (Sipos, 2008) :

$$log_{10}\,\gamma_i = -A(T)\cdot {z_i}^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B'(T)\cdot \sqrt{I}} + \sum_k \epsilon_{ik}(T)\cdot m_k \qquad \text{(I. 15)}$$

avec γ_i le coefficient d'activité de l'ion (individuel) i, z_i sa charge, I la force ionique de la solution, $\varepsilon_{ik}(T)$ le coefficient d'interaction entre les espèces i et k (dépendant de la température), et m_k la molalité de l'espèce k.

Touchard (Touchard, 2016) a notamment appliqué avec succès ce modèle (en comparaison de celui de Pitzer) dans le contexte du traitement hydrométallurgique de la chalcopyrite (impliquant sa dissolution dans H_2SO_4) pour des concentrations d'acide jusqu'à 1 M et une température comprise entre 25°C et 90°C.

Shang et Reiller (Shang and Reiller, 2020) ont également mis en œuvre ce modèle pour prédire la formation de complexes de type $Ca_nUO_2(CO_3)_3^{(4-2n)-}$ dans des solutions aqueuses de NaCl, de force ionique comprise entre 0,1 et 1 mol.kg$_{eau}^{-1}$.

Dans une variante proposée par Bretti et coll. (Bretti et al., 2004), les paramètres d'interaction peuvent dépendre de la force ionique, permettant d'étendre le domaine d'application du modèle SIT au-delà de la valeur de 4 M souvent rapportée. Même sans cette correction, Sipos (Sipos, 2008) a montré que ce modèle pouvait rester pertinent à des forces ioniques bien supérieures (6-10 M) pour des électrolytes de type 1:1 à 25°C.

III.1.1.d. Modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer (Pitzer, 1973) est une extension de la théorie de Debye-Hückel. Ce modèle semi-empirique, développé en 1973 et modifié au cours des différentes études qui ont suivi (Pitzer, 1975 1983, 1991, 2017 ; Pitzer and Mayorga, 1973, 1974), permet de tenir compte des interactions de courte portée. Le coefficient d'activité γ_i est obtenu en dérivant l'enthalpie libre d'excès G^E (exprimant l'écart à l'idéalité) par rapport au nombre de moles de l'espèce i :

$$ln\,\gamma_i = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right) \qquad \text{(I. 16)}$$

et en considérant un développement de type viriel pour exprimer cette dernière :

$$\frac{G^E}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{(I)}\,(i;j) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu\,(i;j;k) m_i m_j m_k \qquad \text{(I. 17)}$$

avec f(I) une fonction de la force ionique, m_i la molalité de l'espèce i (mol.kg^{-1}), I la force ionique de la solution (mol.kg^{-1}), $\lambda_{(I)}(i;j)$ et $\mu(i;j;k)$ les paramètres d'interaction (binaire et ternaire) du modèle de Pitzer, les premiers dépendant de la force ionique. Ces paramètres sont supposés symétriques ($\lambda_{(I)}(i;j) = \lambda_{(I)}(j;i)$ et $\mu(i;j;k) = \mu(i;k;j) = \mu(k;i;j)$ …).

La limite de validité de ce modèle s'étend à des forces ioniques proches de la saturation de la plupart des sels (Zemaitis et al., 1986 ; Xiong, 2006), ce qui constitue une plage intéressante pour la plupart des applications en hydrométallurgie. Cependant, pour des forces ioniques faibles à modérément élevées (typiquement jusqu'à 5 M), on préfèrera utiliser les modèles précédents qui nécessitent un nombre bien plus réduit de paramètres à déterminer (May and Rowland, 2017).

III.1.1.e. Modèles Bromley-Zemaitis et Mixed Solvent Electrolyte

D'autres modèles ont été récemment développés pour étendre encore la plage d'utilisation en termes de force ionique ou pour décrire des systèmes impliquant un autre solvant en plus de l'eau. Parmi eux, on peut citer les modèles AQ (Aqueous) et MSE (Mixed Solvent Electrolyte) développés et/ou proposés par OLI Systems, qui ont également été utilisés dans le cadre de cette thèse.

Le modèle AQ est un modèle thermodynamique permettant de prédire les propriétés des solutions aqueuses pour une force ionique allant jusqu'à 30 mol.kg$_{eau}^{-1}$. L'expression du coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ est basée sur les travaux de Bromley-Zemaitis (Bromley, 1973; Zemaitis, 1980), conduisant à l'expression suivante :

$$log_{10}\,\gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \frac{(0{,}06+0{,}6B)|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{\left(1+\frac{1{,}5}{|Z_+Z_-|}I\right)^2} + BI + CI^2 + DI^3 \qquad \text{(I. 18)}$$

Le modèle MSE, quant à lui, est un modèle prenant en compte la contribution de plusieurs termes permettant de décrire les propriétés des solutions sur une plage *a priori* illimitée de force ionique (Wang et al., 2002). On retrouve notamment un terme de Debye-Hückel étendu utilisé pour décrire les interactions de longue portée (LR pour « long-range »), un terme de type UNIQUAC (Abrams and Prausnitz, 1975) prenant en compte les interactions de courte portée de type molécule-molécule, molécule-ion, et ion-ion (SR pour « short-range ») et un terme pour les interactions à moyenne portée (MR pour « middle-range ») :

$$ln\,\gamma_i = ln\,\gamma_i{}^{SR} + ln\,\gamma_i{}^{MR} + ln\,\gamma_i{}^{LR} \qquad (I.19)$$

Comme évoqué précédemment, la sélection d'un modèle de coefficients d'activité sera fonction de la valeur de la force ionique de la solution pour le système considéré et lorsque ce sera possible (c'est-à-dire pour des systèmes dont les coefficients d'interaction sont connus) on pourra être amené à comparer les prédictions de plusieurs modèles.

Les processus mis en œuvre impliquant pour certains un réactif gazeux, il apparaît également nécessaire de s'intéresser à la représentation des équilibres liquide-vapeur et aux équations d'état associées.

III.1.2. Représentation de la phase gaz

De façon analogue à ce qui a été vu pour les espèces en solution, le potentiel chimique $\mu_{i(gaz)}$ d'une espèce gazeuse i s'exprime selon :

$$\mu_{i(gaz)} = \mu_{i(gaz)}^{ref}(T) + RT\ ln\frac{f_i}{P^0} \qquad (I.20)$$

où $\mu_{i(gaz)}^{ref}$ désigne le potentiel chimique de l'espèce gazeuse i à la température T, dans son état de référence (composé pur à P^0 = 1 atm), f_i désigne la fugacité de l'espèce i dans le mélange gazeux considéré. La fugacité correspond donc à l'écart entre les propriétés d'une espèce dans un mélange réel et ses propriétés à l'état de gaz parfait pur. Pour un mélange gazeux idéal, f_i correspond à la pression partielle P_i de l'espèce i et on définit le coefficient de fugacité Φ_i comme le rapport f_i/P_i.

La constante de dissolution K_H de l'espèce gazeuse en solution aqueuse peut alors s'écrire :

$$K_H = \frac{\gamma_i \cdot m_i}{\Phi_i \cdot P_i} \cdot \frac{P^0}{m^0} \qquad (I.21)$$

avec m_i et γ_i la molalité et le coefficient d'activité de l'espèce i dans la phase aqueuse, P_i sa pression partielle, et Φ_i son coefficient de fugacité, le rapport P^0/m^0 valant 1 atm.mol^{-1}.kg$_{eau}$.

Le coefficient de fugacité Φ_i se calcule selon :

$$\ln(\Phi_i) = \int_0^P \left[n\left(\frac{dZ}{dn_i}\right)_{P,T,n_j \neq i} + Z - 1 \right] \frac{dP}{P} \qquad (I.22)$$

avec n_i le nombre de moles de chacun des constituants du mélange, n leur somme, T la température, P la pression du gaz, et Z son facteur de compressibilité. Ce dernier est défini par :

$$Z = \frac{P \cdot V_m}{R \cdot T} \quad \text{(I. 23)}$$

où V_m est le volume molaire du gaz et R la constante des gaz parfaits.

Le facteur de compressibilité peut être obtenu par la résolution d'une équation d'état. Celle-ci prend le plus souvent la forme d'une équation polynomiale du troisième degré en Z :

$$Z^3 + C_2 Z^2 + C_1 Z + C_0 = 0 \quad \text{(I. 24)}$$

La première de ces équations d'état cubiques est celle de van der Waals (van der Waals, 1873) qui s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{(I. 25)}$$

avec $a = \frac{27}{64}\frac{R^2 T_C^2}{P_C^2}$ et $b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{P_C}$ pour un gaz pur.

Cette équation nécessite donc la connaissance de la température critique T_C ainsi que de la pression critique du gaz P_C.

Exprimée avec le facteur de compressibilité, elle correspond donc à :

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad \text{(I. 26)}$$

avec $A = \frac{aP}{R^2T^2}$ le terme de cohésion normé et $B = \frac{bP}{RT}$ le covolume molaire normé.

On dénombre de nombreuses autres équations d'état de ce type, telles que celles développées par Clausius (Clausius, 1880), Berthelot (Berthelot, 1899), Soave-Redlich-Kwong (Redlich and Kwong, 1949) et Peng-Robinson (Robinson and Peng, 1978). Ce dernier modèle est celui utilisé dans PHREEQC pour calculer la fugacité d'un gaz. Il s'exprime de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad \text{(I. 27)}$$

avec pour un gaz pur :

$$a = \frac{0{,}45724 R^2 T_C^2}{P_C}\left(1 + (0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})\right)^2$$

et :

$$b = 0{,}07780\frac{RT_C}{P_C}$$

avec T_r le rapport $\frac{T}{T_c}$ et ω le facteur acentrique défini par $\omega = \left(-\log_{10}\left(\frac{P^{sat}}{P_C}\right) - 1\right)$ à $T_r = 0{,}7$.

Lorsque la phase gazeuse renferme plus d'un composant, des règles de mélange sont appliquées pour calculer les paramètres "a" et "b".

Nous avons ainsi introduit dans cette partie les différents modèles de coefficients d'activité et de fugacité utilisés pour représenter la thermodynamique des processus réactionnels du procédé Aranda-Mastin que nous allons à présent détailler.

III.2. Mécanismes et modèles de lixiviation de minerai

III.2.1. Réactions à solide consommable

On désigne par solide consommable un solide qui réagit avec un fluide (liquide ou gaz), et l'on distingue traditionnellement :

— les transformations qui conduisent à des produits fluides uniquement (liquide ou gazeux) ou dont les produits solides ne se fixent pas à la surface du noyau réactif, entraînant une diminution de la taille des particules au fur et à mesure que la réaction avance : on parle alors de *grain rétrécissant* ;

— les transformations qui donnent lieu à la formation d'un produit solide qui se dépose à la surface des particules : si le produit formé a une densité apparente voisine de celle du solide réactif, alors la taille des particules peut rester sensiblement inchangée et l'on parle de *cœur rétrécissant* (pour des particules initialement non poreuses).

Les ouvrages de génie de la réaction (Levenspiel, 1972 ; Trambouze et al., 1984 ; Villermaux, 1993 ; Schweich, 2001) décrivent des modèles simplifiés permettant de déterminer la conversion du solide pour ces deux configurations, et qui sont résumés ci-dessous. Ces modèles s'appliquent pour le cas où la porosité initiale du solide est négligeable, impliquant une réaction en surface du solide réactif.
Ils reposent par ailleurs sur les hypothèses suivantes :

- La réaction est irréversible, de type A (fluide) + ν B (solide) → P (fluides et/ou solides).
- Cette réaction de surface est d'ordre n par rapport au réactif fluide et d'ordre 0 par rapport au solide. La loi de vitesse s'écrit donc : $R_S = k_r \cdot C_A^n$ (avec R_S en mol.m^{-2}.s^{-1}).
- Les gradients thermiques sont négligés et la température du fluide est supposée constante.
- La concentration du réactif A est constante et uniforme au sein du fluide, et vaut C_{Af}.

III.2.1.a. Modèle du cœur rétrécissant

Ce type de modèle traduit le fait que le produit solide forme une couche poreuse de « cendres » adhérentes autour d'un cœur de solide qui n'a pas encore réagi (Figure 1-24). Au fur et à mesure de la transformation, il y a déplacement d'un front de réaction et la réaction se produit à l'interface entre la couche poreuse et le noyau réactif. Ce type de modèle est considéré comme un cas limite puisque l'on considère ici la couche de cendres comme une unité homogène, contrairement à beaucoup de situations réelles où par exemple son épaisseur peut ne pas être uniforme et/ou ses propriétés (porosité) varier dans le temps.

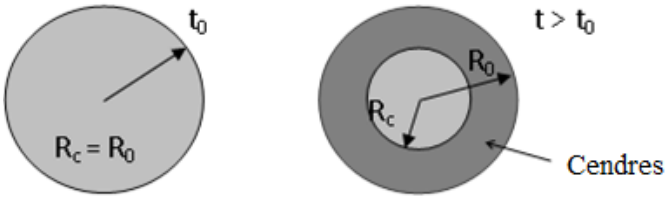


Figure 1-24 : Réaction à solide consommable : modèle du cœur rétrécissant (cas de particules sphériques)

Dès lors, le réactif fluide doit vaincre deux résistances diffusionnelles, que l'on peut considérer en série, avant d'atteindre la surface du noyau réactif :

- celle de la couche limite liquide entourant la particule (avec une représentation selon le modèle du film abordé au III.4.1, et associée au coefficient de transfert de matière k_{fA}),

- celle de la couche poreuse de cendres (associée à une diffusivité effective D_{eA}).

En plus de la réaction chimique, ces deux phénomènes peuvent influencer la conversion du réactif solide et on distingue traditionnellement trois régimes « limites » : (a) régime contrôlé par le transfert externe, (b) régime contrôlé par la diffusion dans la couche de cendres, et (c) régime contrôlé par la réaction chimique (régime chimique). A chaque phénomène limitant est associé un temps de conversion complète $t_{0,x}$ (également appelé temps caractéristique) et tel que $t = t_{0,x} X_B$ est le temps nécessaire pour obtenir une conversion du solide X_B donnée. Ces temps caractéristiques et les expressions du taux de conversion du solide associées sont fournis dans le Tableau 1-5 pour le cas de particules sphériques.

Phénomène limitant	Expression du taux de conversion du solide X_B au cours du temps	Temps de conversion totale
Transfert externe (diffusion dans le film liquide)	$\frac{t}{t_{0,re}} = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3 = X_B$	$t_{0,re} = \frac{C_{B0} R_0}{3 \nu k_{fA} C_{Af}}$
Réaction chimique	$\frac{t}{t_{0,rc}} = 1 - \frac{R_c}{R_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$t_{0,rc} = \frac{C_{B0} R_0}{\nu k_r C_{Af}^n}$
Diffusion dans la couche de cendres	$\frac{t}{t_{0,ri}} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	$t_{0,ri} = \frac{C_{B0} R_0^2}{6 \nu D_{eA} C_{Af}}$

Tableau 1-5 : Equations du modèle à cœur rétrécissant pour divers régimes dominants considérés (cas de particules sphériques)

Dans ce tableau, R_c représente le rayon courant du cœur réactif, R_0 son rayon initial (égal au rayon de particule), $t_{0,rx}$ le temps de consommation totale du réactif B dans le régime x, et C_{B0} la concentration molaire initiale en réactif B (restant inchangée dans le cœur).

De manière générale, la vitesse de réaction observée est toujours inférieure aux vitesses obtenues avec une seule étape limitante. En revanche, si la température change (et dans une

moindre mesure la taille des grains), l'étape limitante peut évoluer, comme l'illustre la Figure 1-25 extraite de l'ouvrage de Levenspiel (Levenspiel, 1972).

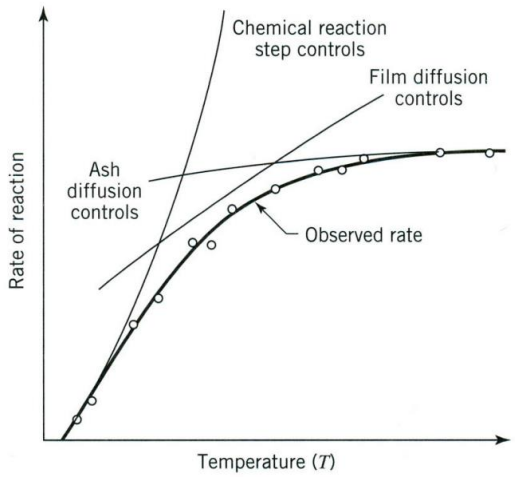


Figure 1-25 : Evolution des régimes dominants du modèle à cœur rétrécissant en fonction de la température (Levenspiel, 1972)

III.2.1.b. Modèle du grain rétrécissant

La dissolution des minerais peut aussi obéir au modèle du grain rétrécissant, pour lequel la taille des particules diminue au fur et à mesure de leur conversion (Figure 1-26).

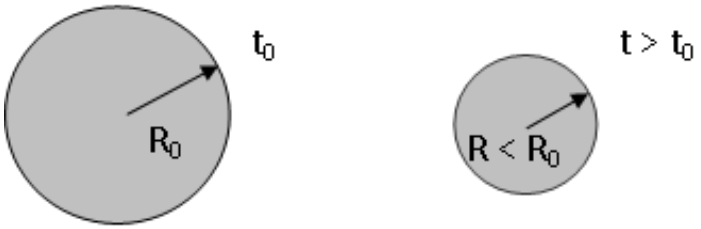


Figure 1-26 : Réaction à solide consommable : modèle du grain rétrécissant (cas de particules sphériques)

Ici, on ne considère plus que deux régimes limitants possibles (puisqu'il n'y a plus de produit solide poreux entourant le cœur réactif) : (a) régime contrôlé par la réaction chimique, et (b) régime contrôlé par le transfert dans le film liquide. En régime chimique, on retrouve les mêmes équations que pour le modèle à cœur rétrécissant. En régime contrôlé par le transport externe, en revanche, la diminution de la taille du grain (ici son rayon R) conduit à des expressions différentes, car le coefficient de transfert est lui-même dépendant de R, comme le traduit par exemple de la corrélation de Ranz et Marshall (Ranz and Marshall, 1952). De plus, cette dépendance s'exprime de manière différente selon le régime d'écoulement autour des particules, c'est-à-dire la valeur du nombre de Reynolds particulaire (cf. Tableau 1-6).

Phénomène limitant	Expression du taux de conversion du solide X_B au cours du temps	Temps de conversion totale
Transfert externe (diffusion dans le film liquide)	Régime de Stokes : $\frac{t}{t_1} = 1-\left(1-X_B\right)^{2/3}$ Régime turbulent : $\frac{t}{t_2} = 1-\left(1-X_B\right)^{1/2}$	$t_1 = cte_1 \times \frac{C_{B0}R_0^2}{\nu C_{Af}}$ $t_2 = cte_2 \times \frac{C_{B0}R_0^{3/2}}{\nu C_{Af}}$
Réaction chimique	$\frac{t}{t_{0,rc}} = 1-\frac{R_c}{R_0} = 1-\left(1-X_B\right)^{1/3}$	$t_{0,rc} = \frac{C_{B0}R_0}{\nu k_r C_{Af}^n}$

Tableau 1-6 : Equations du modèle à grain rétrécissant pour divers régimes dominants considérés (cas de particules sphériques)

Comme évoqué dans le paragraphe II.2.2.a le choix du modèle à cœur rétrécissant est préconisé pour le cas de la lixiviation de l'anorthosite par l'acide chlorhydrique. Dans le chapitre 3, où sera étudié ce processus, nous déterminerons l'étape limitante sur la base de l'analyse de cinétiques fournies dans des travaux antérieurs.

III.2.2. Cinétiques de réaction de surface pour la dissolution des plagioclases

Plusieurs mécanismes ont été étudiés dans la littérature géochimique pour décrire les phénomènes élémentaires de dissolution des plagioclases (Oelkers et al., 1994 ; Oelkers and Schott, 1995 ; Crundwell, 2014 ; Gudbrandsson et al., 2014).

Comme déjà mentionné en II.2.2.a, Oelkers et coll. ont considéré la formation de complexes activés par la rupture successive des liaisons métal-oxygène lors de l'attaque par les protons. En se basant sur leurs résultats de dissolution par HCl de l'anorthite naturelle de Fuggoppe dans un réacteur agité (2,4 < pH < 3,1 ; 45°C < T < 95°C), ils ont suggéré que les réactions d'échange métal-proton conduisent à des tétraèdres de Si complètement détachés, et donc que l'hydrolyse de la liaison Si-O n'est pas nécessaire (Oelkers and Schott, 1995). D'après ce mécanisme élémentaire, ils ont conclu que la vitesse de dissolution de l'anorthite, dans des conditions loin de l'équilibre, est fonction uniquement de l'activité du proton. Ils ont ainsi déduit de leurs expériences la loi de vitesse de dissolution suivante :

$$R_S = k_r * a_{(H^+)}^{\frac{3}{\eta}} \qquad (I.28)$$

avec $a_{(H^+)}$ l'activité du proton et η le nombre de complexes précurseurs formés par l'adsorption de trois protons.

Pour l'albite en revanche, les mêmes auteurs ont indiqué que la vitesse de dissolution dépend également de la concentration aqueuse en aluminium (R_S étant alors fonction de $a_{(H+)}/(a_{(Al3+)})^{1/3}$), puisque dans ce cas la dissolution est contrôlée par la rupture relativement lente des liaisons Si-O-Si dans le complexe précurseur formé, déficient en aluminium et riche en silicium (Oelkers et al., 1994).

Crundwell (Crundwell, 2014) considère quant à lui une réaction indépendante de l'activité des ions métalliques pour les feldspaths. Il propose un mécanisme où le proton forme un complexe activé avec les sites SiO_4^{4-}, tandis que l'eau forme un complexe activé avec les ions Al^{3+}, conduisant à la dissolution du minéral et à la formation de $H_4SiO_{4(aq)}$. Son modèle prédit que la vitesse de dissolution est alors simplement d'ordre 0,5 par rapport à H^+.

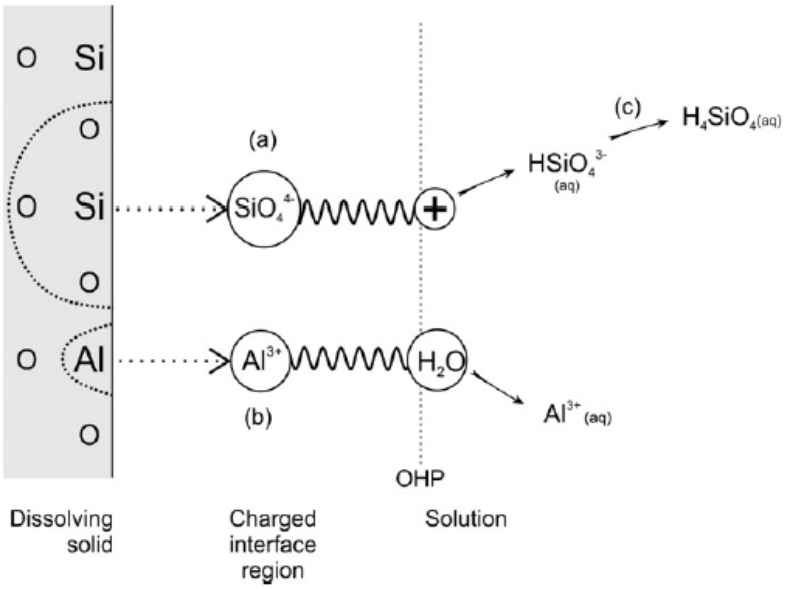


Figure 1-27 : Mécanisme de dissolution des feldspaths en solution acide selon Crundwell (Crundwell, 2014)

Toutes ces approches conduisent à l'expression générique suivante pour la vitesse de réaction de surface de l'anorthosite :

$$R_S = k_0 \cdot exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot a_{(H^+)}{}^n \cdot a_{(Al^{3+})}{}^m \cdot \left(1 - 10^{\frac{SI}{\sigma}}\right) \qquad (I.29)$$

avec n > 0, m < 0, σ > 0 (typiquement σ = 1), k_0 la constante pré-exponentielle, E_a l'énergie d'activation, a_i l'activité de l'espèce ionique en solution i et SI l'indice de saturation de l'anorthosite.

Les valeurs de ces paramètres de vitesse de réaction sont disponibles dans différentes études (Palandri and Kharaka, 2004 ; Declercq and Oelkers, 2014) pour la labradorite ou pour la bytownite (anorthosites Ca_xNa_{1-x} avec respectivement x = 0,5-0,7 et x = 0,7-0,9). Cependant, les vitesses de réaction résultantes peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur dans la gamme de température d'intérêt (105°C < T < 150°C), car elles dépendent fortement de la composition du minerai (teneur en Ca/Na) et de l'altération minérale (Velduyzen, 1995 ; Wanvik, 2000). Cela souligne la nécessité d'une estimation spécifique des paramètres cinétiques pour le minerai étudié.

III.3. Mécanismes et modèles de précipitation de phases solides

Comme évoqué précédemment, le procédé étudié dans le projet AlSiCal implique la précipitation de plusieurs phases solides : chlorure d'aluminium hydraté, chlorure de sodium et carbonate de calcium. La formation de ces phases solides implique plusieurs phénomènes – la formation des cristaux (ou nucléation), leur croissance, leur agrégation et leur brisure – dont certains reposent sur le concept de sursaturation. Ces différentes notions sont décrites ci-dessous.

III.3.1.a. Sursaturation

On appelle sursaturation la condition physique pour laquelle une solution contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre. Ainsi, si l'on appelle C la concentration courante du soluté avant que la cristallisation n'ait lieu et C* sa concentration à saturation (autrement dit sa solubilité) dans les mêmes conditions de température, de pression, et de concentration des autres espèces, alors on peut exprimer pour le cas de solutions idéales :

- le degré de sursaturation :

$$\beta = \frac{C}{C^*} \tag{I.30}$$

- la sursaturation relative :

$$\sigma = \frac{C - C^*}{C^*} \tag{I.31}$$

- la sursaturation absolue :

$$\Delta = C - C^* \tag{I.32}$$

Dans le cas des solutions électrolytiques, autrement dit lorsque les molécules se dissocient, il est important de noter que la définition de la sursaturation est exprimée en fonction de l'activité des ions en solution. Comme l'indiquent Puel et coll., les raisons sont diverses : « la dissociation est plus ou moins complète, il peut y avoir formation de complexes solubles piégeant l'un des constituants du cristal ; il y a déplacement des équilibres chimiques avec le pH à cause d'un apport excédentaire d'un constituant du cristal ou d'un apport d'impuretés » (Puel et al., 2005).

On définit la sursaturation dans les solutions électrolytiques par :

$$\Omega = \frac{IAP}{K_{sp}} \tag{I.33}$$

avec IAP le produit des activités des ions libres et K_{sp} la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité (constante de solubilité).

On peut également définir l'indice de saturation par :

$$SI = log_{10}\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \quad \text{(I. 34)}$$

III.3.2. Nucléation

On désigne par nucléation le phénomène responsable de la formation des premiers cristaux. La nucléation est un phénomène pouvant être divisé en deux grandes sous-catégories : la nucléation primaire et la nucléation secondaire (Figure 1-28).

La nucléation primaire correspond à l'apparition de cristaux, aussi appelés nucléi, directement depuis la solution : elle peut être homogène si ceux-ci se forment dans le volume de la solution, ou hétérogène s'ils sont formés à la surface de parois ou encore de particules en suspension.

La nucléation secondaire est observée en présence de cristaux de la même espèce que la substance à cristalliser.

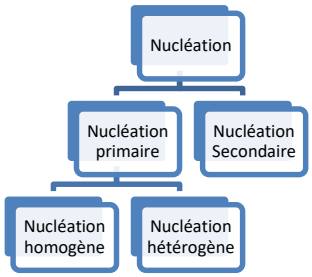


Figure 1-28 : Les différentes formes de nucléation (Söhnel and Garside, 1993)

III.3.2.a. Nucléation primaire homogène

Dans le cas de la nucléation homogène, de nombreusx concepts ont été établis permettant de définir une « Théorie Classique de la Nucléation » (ou CNT pour « Classical Nucleation Theory ») (Volmer and Weber, 1926 ; Becker and Döring, 1935). Cette théorie définit la nucléation homogène comme l'addition d'atomes ou de molécules formant ainsi des clusters (ou « germes ») jusqu'à ce que la taille critique à partir de laquelle l'agrégat est réellement considéré comme un nucléus stable soit atteinte.

La formation des germes engendre la création d'un volume, ainsi que celle d'une surface. On a alors deux phénomènes antagonistes, l'énergie de volume liée à la sursaturation de la solution et une résistance due à la minimisation de l'énergie de surface. La compétition entre ces deux phénomènes conduit à l'existence d'une barrière énergétique, s'apparentant à une énergie d'activation (énergie libre d'activation), qui est à l'origine du rayon critique des nucléi. Ils peuvent être mis en évidence en traçant l'évolution de l'énergie libre du système ΔG au cours de la nucléation, comme représenté sur la Figure 1-29 pour la nucléation homogène ΔG_{Hom} (ligne bleue) et la nucléation hétérogène ΔG_{Het} (ligne verte), faisant apparaître un maximum lorsqu'un nucléus se forme (Taqieddin et al., 2018). Y sont aussi tracées l'énergie

libre surfacique ΔG_{surf} (ligne rouge pointillée) et l'énergie libre volumique ΔG_{bulk} (ligne noire pointillée) en fonction du rayon R du germe.

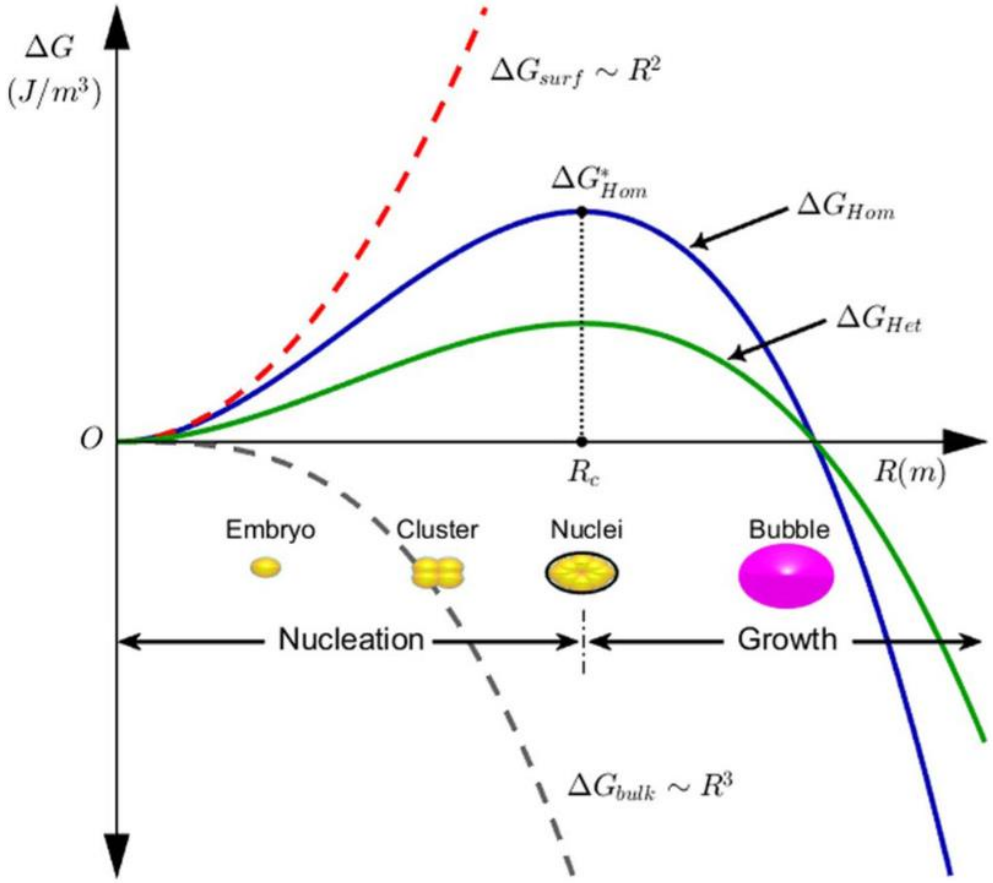


Figure 1-29 : Variation de l'énergie de Gibbs du système au cours de la nucléation (Taqieddin et al., 2018)

Si le rayon du germe est inférieur à ce rayon critique, c'est la tendance à minimiser l'énergie de surface qui prédomine, et le germe se dissout ; dans le cas contraire, il va pour pouvoir augmenter son volume et croître. A partir de cette théorie, il est possible d'exprimer la vitesse de nucléation (primaire homogène, primaire hétérogène, ou secondaire), qui correspond au nombre de nucléi formés par unité de temps et de volume (soit une vitesse en nombre de cristaux.$m^{-3}_{solution}$.s^{-1}).

Comme indiqué plus haut, la nucléation primaire homogène ne survient que lorsque la solution ne contient aucune interface solide. Autrement dit, le germe apparaît directement à partir de la réserve de sursaturation de la solution. C'est la nucléation nécessitant la plus grande énergie. La vitesse de nucléation correspondante, notée $B_{I,hom}$, est directement liée à ΔG^*_{Hom}, l'énergie critique d'activation, qui est fonction du rayon critique (Söhnel and Garside, 1993). Elle prend alors la forme :

$$B_{I,hom} = A_{I,hom} \cdot exp\left(-\frac{\Delta G^*_{Hom}}{k_B T}\right) = A_{I,hom} \cdot exp\left(-\frac{B \cdot \gamma^3 \cdot \vartheta^2}{(k_B \cdot T)^3 (\ln \Omega)^2}\right) \qquad (I.35)$$

avec γ la tension interfaciale du solide ($J.m^{-2}$), ϑ le volume moléculaire du solide (m^3), Ω la sursaturation, B le facteur de forme égal à $\frac{4\Phi_s^3}{27\Phi_v^2}$ avec Φ_s le facteur de forme surfacique et Φ_v le facteur de forme volumique (B=32 dans le cas de particules cubiques), k_B le facteur de Boltzmann ($J.K^{-1}$), et T la température (K).

Une expression approchée du facteur pré-exponentiel est donnée par (Söhnel and Garside, 1993) :

$$A_{I,hom} \cong \frac{2D}{d^5} \qquad \text{(I. 36)}$$

avec D le coefficient de diffusion du soluté ($m^2.s^{-1}$) dans la solution considérée, et d la longueur caractéristique du réseau cristallin (m).

III.3.2.b. Nucléation primaire hétérogène

On parle de nucléation hétérogène lorsque les germes naissent sur la surface d'un substrat. En effet, il est difficile à l'échelle du réacteur industriel de s'assurer de l'absence d'impuretés solides, et par ailleurs la création de germes est plus aisée sur ces surfaces qu'en solution. Les modèles de nucléation hétérogène sont établis à partir des modèles de nucléation homogène moyennant de modifier la barrière énergétique associée (Zeppenfeld, 2010 ; Stiti, 2020). Dans le cas de la nucléation hétérogène, on peut ainsi exprimer une loi de vitesse similaire à celle de la nucléation homogène, mais le terme enthalpique y est corrigé par une fonction dépendant de θ, l'angle de contact entre la solution sursaturée et le solide étranger illustré sur la Figure 1-30.

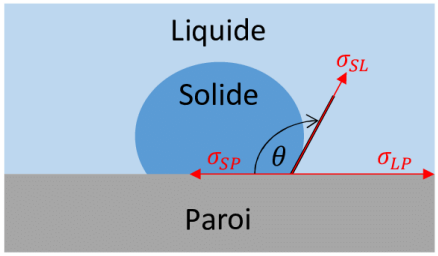


Figure 1-30 : Schéma de principe du phénomène de nucléation hétérogène (Zeppenfeld, 2010)

La vitesse de nucléation hétérogène peut donc s'exprimer ainsi :

$$B_{I,hét} = A_{I,hét} \cdot exp\left(-\frac{B \cdot \gamma^3 \cdot \vartheta^2 \cdot f(\theta)}{(k_B \cdot T)^3 (ln\,\Omega)^2}\right) \qquad \text{(I. 37)}$$

avec

$$f(\theta) = \frac{(2 + cos\theta\,)(1 - cos\theta\,)^2}{4}$$

$f(\theta)$ = 1 correspond à la nucléation homogène vue précédemment, tandis que dans le cas d'une nucléation hétérogène on a $f(\theta)$ <1 (Volmer, 1939).

III.3.2.c. Nucléation secondaire

Dans une solution sursaturée, si la formation de nouvelles particules résulte de la présence de la phase solide en train de se former, alors la nucléation est appelée nucléation secondaire. On distingue encore différents types de nucléation secondaire, comme la *nucléation secondaire dite de contact ou d'attrition* (lorsque les germes secondaires sont formés lors de la collision entre cristaux en suspension dense, ou entre les cristaux et la cuve de cristallisation), la *nucléation secondaire dite apparente* (lorsque des fragments cristallins sont détachés de « semences » introduites dans la solution pour éviter la nucléation primaire), et *la nucléation secondaire dite vraie ou surfacique* (lorsque les germes secondaires sont formés suite aux interactions entre la solution et les cristaux existants) (Botsaris, 1976 ; Söhnel and Garside, 1993 ; Puel et al., 2005).

La nucléation secondaire dite surfacique décrit ainsi l'apparition de nucléi secondaires sur les nucléi primaires et la loi de vitesse associée est dérivée de celle de la nucléation primaire homogène, en y introduisant la surface accessible des nucléi primaires (Andalibi et al., 2018 ; Marchisio et al., 2000 ; Mersmann, 2001) :

$$B_{II} = \frac{2D}{d^4} \cdot exp\left(-\frac{B \cdot {\gamma_{eff}}^3 \cdot \vartheta^2}{(k_B \cdot T)^3 (ln\,\Omega)^2}\right) x_A A_T \qquad \text{(I. 38)}$$

avec x_A la fraction de surface disponible, A_T la surface totale de solide déjà formée ($m_{solide}^2.m_{solution}^{-3}$) et γ_{eff} la tension interfaciale effective ($J.m^{-2}$) prenant en compte l'énergie surfacique d'adhésion d'un germe sur le cristal σ ($J.m^{-2}$) et le rapport de l'épaisseur sur la longueur des cristaux a_r (sans unité) :

$$\gamma_{eff} = \gamma - \frac{\sigma}{2(a_r + 2)} \qquad \text{(I. 39)}$$

Selon la température et la saturation de la solution, différents types de nucléation prédominent, comme le montre la Figure 1-31 :

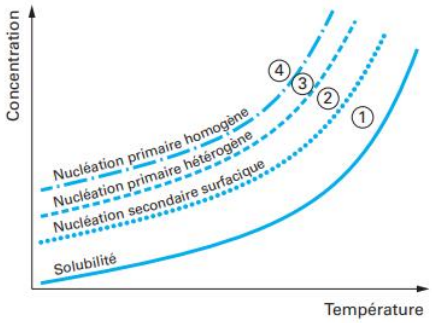


Figure 1-31 : Influence de la température et de la saturation sur les domaines de prédominance de différents types de nucléation (Puel et al., 2005)

La prise en compte (éventuellement simultanée) des lois correspondantes est cruciale pour décrire avec précision l'évolution du nombre de cristaux et de particules formés ; il s'agit ensuite de suivre l'évolution de leur taille pour compléter cette description.

III.3.3. Croissance cristalline

Après avoir créé des germes de taille critique, l'étape suivante consiste à former des cristaux bien développés. C'est la croissance cristalline. Cette étape peut être découpée en deux grandes phases successives :

- le transfert du soluté vers la surface du cristal (étape de diffusion),
- son intégration au réseau cristallin, autrement dit l'étape d'adsorption de matière couche par couche.

Ainsi, lorsque la croissance globale est limitée par l'intégration du soluté dans le cristal, le soluté s'accumule à l'interface et on définit la densité de flux de soluté intégré au cristal (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) selon :

$$M_I = k_I(C_i - C^*)^n \qquad (I.40)$$

avec k_I la constante cinétique d'intégration moyenne de la face globale, C_i la concentration du soluté à l'interface cristal-solution, C* la concentration d'équilibre au niveau du cristal, et n l'exposant de la réaction, souvent compris entre 1 et 2.
Par analogie au génie de la réaction chimique, certains auteurs parlent ici de régime chimique (Puel et al., 2005).

Inversement, lorsque le transfert de matière devient limitant pour le processus global de croissance, le régime devient de type « diffusionnel » et la densité de flux correspondante (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) s'écrit selon le modèle du film (cf. III.4.1) :

$$M_D = k_D(C - C_i) \qquad (I.41)$$

avec k_D le coefficient de transfert de matière externe dans le film liquide, et C la concentration du soluté au sein de la solution.

La Figure 1-32 illustre ces mécanismes de croissance en faisant apparaître la couche limite fluide autour du cristal (d'épaisseur δ) et la couche d'adsorption en surface (d'épaisseur δ_a), ainsi que les profils de concentration du soluté associés.

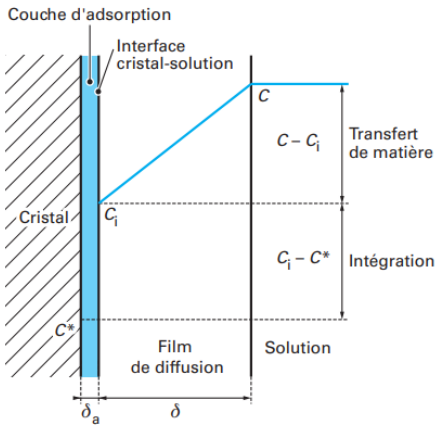


Figure 1-32 : Profil de concentration autour d'un cristal (Puel et al., 2005)

De manière macroscopique, la vitesse linéaire de croissance des cristaux peut être exprimée par :

$$G_L = \frac{dL}{dt} \tag{I. 42}$$

avec L la taille caractéristique choisie (une arête dans le cas du cube) pour les cristaux. Cette vitesse de croissance est donc exprimée en $m.s^{-1}$.

Elle peut être reliée à la densité de flux global $R = M_I = M_D$ selon :

$$G_L = \frac{\Phi_s M_{cristal}}{3\Phi_V \rho_{cristal}} R \tag{I. 43}$$

où ϕ_s et ϕ_v sont les facteurs de forme, respectivement surfacique et volumique, $M_{cristal}$ est la masse molaire du solide et $\rho_{cristal}$ sa densité, et où R est exprimée par :

$$R = \frac{1}{M_{cristal}} \frac{1}{A_{cristal}} \frac{dm_{cristal}}{dt} = k_g (C - C^*)^g \tag{I. 44}$$

avec $A_{cristal}$ l'aire du cristal, $m_{cristal}$ sa masse, k_g et g respectivement les coefficient et ordre cinétiques globaux de croissance.

III.3.4. Agglomération, brisure et mûrissement d'Ostwald

La nucléation et la croissance cristalline constituent les deux phénomènes les plus souvent étudiés en précipitation. Cependant d'autres mécanismes peuvent influencer la taille des particules solides formées : l'agglomération, la brisure et le mûrissement d'Ostwald.

III.3.4.a. Agglomération

L'agglomération correspond à l'agrégation de particules primaires et à leur assemblage par des ponts cristallins. Il s'agit également d'un phénomène important dans la précipitation : dans le cas de la gibbsite par exemple, le précipité se développe essentiellement par un

processus d'agglomération plutôt que par croissance cristalline. On distingue deux types d'agglomération. L'agglomération primaire, assez peu connue, peut être vue comme la formation de nucléi de surface qui restent collés à la particule mère. L'agglomération secondaire, plus souvent décrite dans la littérature, désigne la formation d'agglomérats à partir de particules primaires isolées qui se rencontrent, puis se soudent.

De manière générale, la vitesse d'agglomération de deux particules peut s'exprimer par (Puel et al., 2005) :

$$r_{ij} = K_{ij} N_i N_j \qquad \text{(I. 45)}$$

où r_{ij} est exprimée en nombre de collisions réussies par m^3 de solution et par seconde, N_i et N_j sont respectivement les concentrations des particules de tailles L_i et L_j (en nombre de particules.$m_{solution}^{-3}$) et K_{ij} est la constante cinétique d'agglomération (exprimée en nombre de particules^{-1}.$m_{solution}^{3}$.s^{-1}).

III.3.4.b. Brisure (ou rupture)

On désigne par brisure le phénomène qui, lors d'une collision, est responsable de la rupture d'un agglomérat, tendant à libérer les particules le constituant et conduisant le plus souvent à une taille maximale d'agglomérat. Ce phénomène de rupture est directement lié aux conditions hydrodynamiques (turbulence, gradients de vitesse) régnant dans le réacteur, qui peuvent provoquer des chocs (particules-parois, particules-agitateur, voire particules-particules pour les plus grosses …) et/ou des contraintes de cisaillement exercées par le fluide, à l'origine d'une érosion des particules de la surface de l'agglomérat.

III.3.4.c. Mûrissement d'Ostwald

On peut enfin évoquer un dernier phénomène, le mûrissement, qui se produit lorsque la croissance est a priori terminée, c'est-à-dire lorsque la solution est revenue à C*. En effet, la valeur de solubilité mesurée correspond en fait à un équilibre entre des cristaux de grande taille (c'est-à-dire > 10 µm) et la solution (Puel et al., 2005). Or l'enthalpie libre de Gibbs est fonction de la taille des cristaux. Les plus petits cristaux sont moins stables et se dissolvent et le soluté ainsi généré va être récupéré par les plus gros cristaux qui vont croître.

Tous ces phénomènes (nucléation / croissance / agglomération / brisure / mûrissement) doivent être pris en compte dans les équations bilan utilisées pour décrire l'évolution de la quantité de solide formé par précipitation et sa distribution de taille, c'est-à-dire dans le bilan de population associé.

III.3.5. Représentation d'une population de particules et bilan de population

III.3.5.a. Représentation d'une population de particules

Une population de cristaux est le plus souvent caractérisée par sa granulométrie ou encore sa distribution de taille. Une analyse granulométrique suppose un « tri » que l'on peut assimiler à une division en classes de taille, chaque classe étant définie par une taille moyenne et une largeur. On peut dès lors représenter une population de particules par une distribution des tailles en nombre de particules. On peut noter qu'il existe deux types de représentation :

- la distribution cumulée que l'on peut noter N(L) et qui représente l'ensemble des particules de taille inférieure à L,
- la distribution en fréquence que l'on peut également appeler densité de population n(L), avec n(L).dL représentant l'ensemble des particules dont la taille est comprise entre L et L+ dL.

On a alors :

$$N(L) = \int_0^L n(x)dx \tag{I. 46}$$

et

$$n(L) = \frac{dN}{dL} \tag{I. 47}$$

On peut également en conclure que le nombre total de particules N_t est égal à :

$$N_t = \int_0^\infty n(x)dx \tag{I. 48}$$

III.3.5.b. Bilan de population

Le bilan de population est utilisé dans de nombreux domaines du génie chimique dans le but de décrire l'évolution d'une population de bulles, de gouttes ou encore de particules. Dans le cas de la précipitation, cette équation permet de rendre compte de l'effet des différents phénomènes évoqués précédemment (nucléation, croissance, agglomération et brisure).

Le bilan sur une classe de taille donnée conduit à l'équation suivante (Randolph, 1962 ; Aamir, 2010 ; Lewis, 2015) :

$$\frac{\partial n(L,t)}{\partial t} = -\frac{\partial\left(G_L(L,t)\cdot n(L,t)\right)}{\partial L} - \frac{n(L,t)}{V(t)}\frac{dV(t)}{dt} + B(L,t) - D(L,t) + \sum_i \frac{Q_i^e n_i^e}{V} - \sum_i \frac{Q_i^s n_i^s}{V} \tag{I. 49}$$

avec n(L,t) la densité de population (en nombre de cristaux.$m_{solution}^{-3}$.$m_{cristaux}^{-1}$), L la taille caractéristique des cristaux (en m), V le volume de solution (en m^3), G_L la vitesse linéaire de croissance (en $m.s^{-1}$) qui peut éventuellement être dépendante de la taille, B(L,t) et D(L,t) les

termes respectifs d'apparition et de disparition des cristaux de taille comprise entre L et L+dL par brisure, nucléation et agglomération (en nombre de cristaux.m $_{solution}^{-3}$. $m_{cristaux}^{-1}$.s^{-1}). Enfin, les termes $\sum_i \frac{Q_i^e n_i^e}{V}$ et $\sum_i \frac{Q_i^s n_i^s}{V}$ représentent respectivement la somme des débits de cristaux entrant et quittant le cristallisoir.

Une des formes les plus répandues de l'équation de bilan de population est la forme simplifiée obtenue dans le cas d'un réacteur fermé au solide, sans changement de volume, pour une croissance indépendante de la taille des cristaux et en négligeant les termes d'agglomération et de rupture. On obtient alors :

$$\frac{\partial n(L,t)}{\partial t} + G_L(t)\frac{\partial n(L,t)}{\partial L} = \delta(L - r_0)B_{nucl} \qquad (I.50)$$

$\delta(L-r_0)$ la fonction de Dirac (égale à 1 si L = r_0, avec r_0 le rayon critique des nucléi).

Comme toute équation différentielle partielle dépendant du temps, cette équation nécessite des conditions initiales et aux limites. On a ainsi :

$$n(L,0) = n_{initial}(L) \qquad (I.51)$$

$$n(0,t) = \frac{B_I(t) + B_{II}(t)}{G_L(0,t)} \qquad (I.52)$$

avec B_I et B_{II} les vitesses de nucléation primaire et secondaire (exprimées en nombre de cristaux.$m_{solution}^{-3}$.s^{-1}).

Ils existent plusieurs méthodes de résolution de cette équation de bilan de population (ou PBE pour Population Balance Equation), qui sont détaillées dans les paragraphes suivants.

III.3.6. Méthodes de résolution de l'équation de bilan de population

III.3.6.a. Méthodes de discrétisation

Les méthodes de discrétisation (également appelées méthodes de classes ou méthodes sectionnelles) sont, en théorie, les méthodes privilégiées pour résoudre la PBE car elles préservent toute l'information de la distribution de population. A contrario, les méthodes des moments (cf. ci-dessous) ne fournissent que des caractéristiques particulières de cette distribution. Cependant, les techniques de discrétisation sont généralement bien plus coûteuses en temps calcul que celles des moments (Marchisio et al., 2000 ; Omar and Rohani, 2017).

Dans les méthodes de discrétisation, la plage continue de taille est divisée en plusieurs classes discrètes :

$$N_i = \int_{L_i}^{L_{i+1}} n(L,t)dL \qquad (I.53)$$

On compte parmi ces méthodes celles des différences finies (Matveev et al., 2016, 2015), des éléments finis (Dorao and Jakobsen, 2008 ; Ahmed et al., 2011 ; Ganesan, 2012) et des volumes finis (Filbet and Laurençot, 2004 ; Bourgade and Filbet, 2008 ; Forestier-Coste and Mancini, 2012 ; Kumar and Kumar, 2013). Ces trois méthodes permettent de résoudre des équations aux dérivés partielles, mais elles se différencient selon le type d'approximation utilisé. La méthode des différences finies utilise des approximations des dérivées partielles (développements limités), la méthode des éléments finis consiste à discrétiser le domaine de calcul en petits éléments et à déterminer une formulation polynomiale approchée des variables sur chaque élément, et celle des volumes finis consiste à intégrer les équations sur les « volumes de contrôle » résultant du maillage du domaine.

III.3.6.b. Méthodes stochastiques

L'adjectif stochastique se dit de phénomènes qui, au moins partiellement, relèvent du hasard et qui font l'objet d'une analyse statistique. Pour le cas de la théorie dynamique stochastique de Monte Carlo, l'idée est de s'appuyer sur une évolution dynamique de la distribution de taille des particules (Spielman and Levenspiel, 1965 ; Meimaroglou et al., 2006). Cette dernière est déduite des propriétés d'un nombre fini de particules échantillonnées. La méthode Monte Carlo peut dès lors être pilotée :

- par le temps (Liffman, 1992 ; Debry et al., 2003) : on considère un pas de temps et un certain nombre d'événements concernant les particules comme la nucléation, la croissance, etc. réalisés dans cet intervalle de temps
- par les événements (Tandon and Rosner, 1999 ; Efendiev and Zachariah, 2002) : on sélectionne un seul événement et le temps nécessaire à son déroulement est déterminé sur la base d'une probabilité.

III.3.6.c. Méthodes des moments

Il s'agit ici de techniques de réduction de modèle, utiles quand on ne s'intéresse pas à reproduire la distribution de taille, mais uniquement à évaluer quelques-unes de ses grandeurs clés.

On peut définir le moment d'ordre k de la distribution en nombre comme suit (Tseng and Ward, 2014 ; Wang and Ward, 2015 ; Andalibi et al., 2020) :

$$m_k = \int_0^\infty L^k n(L,t)\, dL \qquad (\text{I.}\,54)$$

avec L la taille des cristaux et n(L,t) la densité de population (en nombre de cristaux par unité de volume de solution et de taille de cristaux).

Le principal intérêt de définir des moments est la simplification de la résolution de l'équation de bilan de population. Comme évoqué précédemment, ces moments ne permettent pas d'obtenir directement la distribution complète de population, mais cependant d'accéder à ses paramètres les plus importants. Le moment d'ordre 0 (k = 0) correspond au nombre de

cristaux, le moment d'ordre 1 à leur taille, le moment d'ordre 2 à leur surface et le moment d'ordre 3 au volume total de ceux-ci. Toutes ces données sont exprimées par unité de volume de solution, et le calcul des moments peut ne pas excéder l'ordre 3, puisque l'essentiel des informations utiles se trouve dans les 4 premiers moments (l'ordre 4 peut être utile si l'on souhaite définir la taille moyenne en masse, l'ordre 5 si l'on souhaite calculer le coefficient de variance de la taille moyenne en masse … mais ces informations sont souvent secondaires). Il est à noter qu'une reconstruction de la distribution réelle à partir de ses moments est en théorie possible en utilisant des méthodes d'inversion (Randolph and Larson, 1971 ; White, 1990 ; Nallet et al., 1998 ; Flood, 2002), mais ces dernières sont le plus souvent numériquement instables (Aamir, 2010).

A partir de la connaissance des moments, on peut aussi avoir accès à plusieurs caractéristiques de la distribution de taille des cristaux :

- taille moyenne en nombre L_c (m) :

$$L_c = \frac{m_1(t)}{m_0(t)} \tag{I.55}$$

- coefficient de variance de la taille moyenne en nombre CV_{Lc} :

$$CV_{Lc} = \sqrt{\frac{m_0(t)m_2(t)}{m_1(t)} - 1} \tag{I.56}$$

- taille moyenne en masse :

$$L_m = \frac{m_4(t)}{m_3(t)} \tag{I.57}$$

- coefficient de variance de la taille moyenne en masse CV_{Lm} :

$$CV_{Lm} = \sqrt{\frac{m_3(t)m_5(t)}{m_4(t)^2} - 1} \tag{I.58}$$

Les méthodes des moments consistent à transformer l'équation de bilan de population pour faire apparaître les moments d'ordre k. On s'intéressera plus particulièrement à la plus simple d'entre elles, la méthode standard des moments (ou SMOM) qui est par contre restreinte aux systèmes dans lesquels l'agglomération et la brisure sont négligées et la croissance est supposée indépendante de la taille des cristaux.

- *Méthode standard des moments (SMOM)*

En multipliant les membres de l'équation (I.50) par $L^k \cdot dL$ et en faisant l'intégrale pour L variant entre 0 et l'infini, on obtient, après intégration par parties :

$$\frac{dm_k}{dt} = \int_0^\infty kGL^{k-1}n\, dL + \int_0^\infty L^k \delta(L - r_0) B_{nucl}\, dL \tag{I.59}$$

Autrement dit, puisque G est indépendante de L, l'équation devient :

$$\frac{dm_k}{dt} = kGm_{k-1} + \int_0^\infty L^k \delta(L - r_0) B_{nucl}\, dL \tag{I.60}$$

En appliquant l'équation (I.60) aux moments d'ordre 0 à 3, on obtient le système d'équations suivant :

$$\frac{dm_0}{dt} = B \tag{I.61}$$

$$\frac{dm_1}{dt} = Gm_0 + Br_0 \tag{I.62}$$

$$\frac{dm_2}{dt} = 2Gm_1 + B{r_0}^2 \tag{I.63}$$

$$\frac{dm_3}{dt} = 3Gm_2 + B{r_0}^3 \tag{I.64}$$

Il est à noter que, si l'on considère que la taille critique des nucléi est différente pour la nucléation secondaire et la nucléation primaire, alors on a :

$$\frac{dm_k}{dt} = kGm_{k-1} + B_I{r_I}^k + B_{II}{r_{II}}^k \tag{I.65}$$

avec r_I le rayon critique pour la nucléation homogène et r_{II} celui pour la nucléation secondaire.

La résolution de (I.61) à (I.64) est celle d'un système classique d'équations différentielles ordinaires (EDO), qui peut être faite par les méthodes numériques de Runge-Kutta ou de Gear par exemple. En calculant les moments au premier pas de temps à partir du nombre et de la taille des cristaux initiaux dans le cas d'une cristallisation ensemencée, ou encore en les initialisant à des valeurs infinitésimales dans le cas d'une solution sans germes, on peut obtenir les moments au pas de temps suivant et ainsi de suite pour connaître leur évolution au cours de la précipitation.

- *Méthodes de quadrature des moments*

Le principe de ces techniques de résolution repose sur une approximation des intégrales définissant les moments selon une somme pondérée de valeurs discrètes.

Elles décrivent les moments en termes de poids et d'abscisses (qui sont concrètement des tailles de cristaux) définis pour un nombre suffisant de valeurs appelées nœuds quadratiques. Les moments sont alors définis comme suit (Andalibi et coll., 2018 ; Li et coll., 2019) :

$$m_k = \int_0^\infty L^k n \, dL \cong \sum_{\alpha=1}^{N} w_\alpha {L_\alpha}^k \tag{I.66}$$

Cette approximation est nommée approximation quadratique des moments et donne ainsi son nom à cette méthode de résolution. N représente le nombre de nœuds quadratiques, w_α les différents poids et L_α les abscisses. On a alors accès à une « distribution approchée » de la taille des cristaux, c'est-à-dire, pour un nombre de nœuds choisi, à la représentativité des différentes tailles possibles de cristaux.

Une illustration en est proposée sur la Figure 1-33, avec ici 3 nœuds.

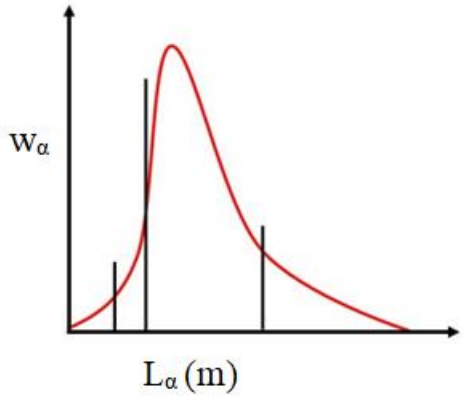


Figure 1-33 : Illustration de l'approximation quadratique des moments, adaptée de (Li et al., 2019)

Une déclinaison de ces méthodes est la méthode directe de quadrature des moments (ou DQMOM), appliquée notamment par Andalibi et coll. (Andalibi et al., 2018), pour laquelle on résout en plus, à chaque pas de temps d'intégration des EDO, un système d'équations algébriques écrit sous forme matricielle pour obtenir $a_\alpha = \frac{dw_\alpha}{dt}$ et $b_\alpha = \frac{d(w_\alpha L_\alpha)}{dt}$.

Ces équations sont généralement couplées à des bilans sur les espèces, qui peuvent faire intervenir des termes de transfert de matière entre phases : par exemple, dans le procédé Aranda-Mastin, entre un gaz et liquide pour la précipitation des chlorures d'aluminium et de sodium et celle du carbonate de calcium, et entre une solution aqueuse et une phase organique, lorsque la précipitation de $CaCO_{3(s)}$ est couplée à l'extraction de HCl par une amine lipophile. Les mécanismes associés sont décrits dans le paragraphe suivant.

III.4. Mécanismes et modèles pour les transferts fluide-fluide

Le transfert de matière entre deux phases fluides immiscibles a été décrit au travers de différentes théories, dont les plus connues sont : le modèle du double film, le modèle de pénétration et le modèle de renouvellement de surface. Les paragraphes suivants décrivent d'abord ces modèles pour le cas d'un transfert physique, c'est-à-dire en l'absence de réaction.

III.4.1. Modèle du double film de Whitman

En 1924, Lewis et Whitman (Lewis and Whitman, 1924) ont proposé de considérer qu'il existe de part et d'autre de l'interface entre les fluides f1 et f2 deux couches laminaires fluides renfermant l'ensemble des gradients de concentration, dans lesquelles le transfert s'effectue uniquement par diffusion moléculaire en régime stationnaire. Au-delà des films, les concentrations (ou pressions partielles dans le cas d'un gaz) sont considérées comme uniformes, comme montré à la Figure 1-34 pour le cas de l'absorption d'un gaz dans un liquide. Autrement

dit, la résistance au transfert peut être localisée dans l'un et/ou l'autre des deux films, d'épaisseurs respectives $\delta_{f1} et\ \delta_{f2}$. A l'interface, l'équilibre thermodynamique est supposé établi entre les deux phases.

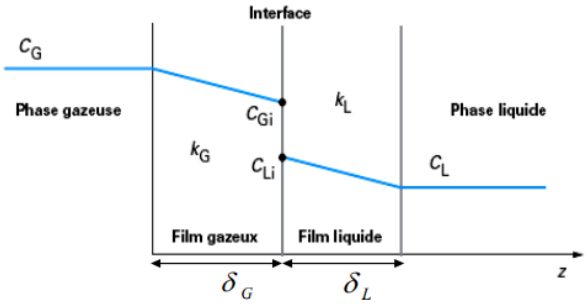


Figure 1-34 : Modèle du double film de Lewis et Whitman (1924) pour le cas de l'absorption ou de la désorption d'une espèce gazeuse dans un liquide (Haroun, 2008)

Il s'agit donc d'une généralisation à deux phases fluides de la théorie du film stagnant de Nernst (établie à la surface d'un solide), et le flux de transfert du soluté à l'interface peut s'exprimer comme le produit d'un coefficient de transfert de masse, noté k_f pour la phase fluide f considérée et exprimé en $m.s^{-1}$, et du potentiel d'échange associé :

$$J_f = k_f \cdot \Delta C \tag{I. 67}$$

avec J_f le flux molaire du composé par unité d'aire interfaciale (en $mole.m_{interface}^{-2}.s^{-1}$), ΔC la force motrice du transfert de matière (en $mole.m^{-3}$), qui correspond à la différence entre la concentration du soluté à l'interface et sa concentration au sein de la phase étudiée.

Cette équation résulte de l'application de la première loi de Fick à chacun des films pour décrire le transfert du soluté par diffusion unidirectionnelle (avec D_f son coefficient de diffusion dans la phase fluide f) :

$$J_f = -D_f \frac{dC}{dx} \tag{I. 68}$$

On en déduit que le coefficient de transfert k_f vaut D_f/δ_f.

Dans le cas du transfert d'un soluté gazeux dans un liquide, on peut alors exprimer les flux respectifs côté gaz et côté liquide selon :

$$J_G = k_G(p_G - p_{G,i}) \tag{I. 69}$$

$$J_L = k_L(C_{L,i} - C_{L,bulk}) \tag{I. 70}$$

avec p_G la pression partielle du soluté au sein de la phase gaz, $p_{G,i}$ sa valeur à l'interface (côté gaz), $C_{L,bulk}$ la concentration du soluté au sein du liquide et $C_{L,i}$ sa valeur à l'interface (côté liquide).

En posant l'égalité des flux, on obtient :

$$J = k_G(p_G - p_{G,i}) = k_L(C_{L,i} - C_{L,bulk}) \tag{I. 71}$$

En utilisant la loi de Henry pour représenter l'équilibre à l'interface :

$$p_{G,i} = H \cdot C_{L,i} \tag{I. 72}$$

où H est ici exprimé en $Pa.mol^{-1}.m^3$, on en déduit :

$$J = K_L\left(C_L^{\,*} - C_{L,bulk}\right) \tag{I. 73}$$

avec K_L le coefficient global de transfert côté liquide défini par $\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G \cdot H}$ et $C_L^{\,*} = \frac{p_G}{H}$ la concentration du soluté à saturation dans le liquide (à l'équilibre avec p_G).

On peut enfin définir le flux d'absorption volumique par :

$$R_A = J \cdot a = K_L \cdot a \cdot \left(C_L^{\,*} - C_{L,bulk}\right) \tag{I. 74}$$

où a désigne l'aire interfaciale spécifique par unité de volume (de réacteur ou de phase continue selon les auteurs).

Le même formalisme peut s'appliquer au cas du transfert d'un soluté entre deux liquides immiscibles en extraction liquide-liquide.

III.4.2. Modèle de pénétration

En 1934, Higbie (Higbie, 1934) a proposé un modèle dit « de pénétration » reposant sur le principe suivant : des éléments du cœur de la phase liquide, que l'on suppose parfaitement mélangée, viennent à l'interface pour y échanger de la matière avec l'autre phase avant de retourner se mélanger au sein de la phase liquide. Le temps d'exposition de ces éléments liquides à l'interface est supposé constant.

Le transfert de matière instationnaire est alors modélisé par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{I. 75}$$

avec t le temps et x la distance dans la direction du transfert, ainsi que les conditions initiale et aux limites : en $t = 0$ $(0 < x < \infty)$: $C = C_{L,0}$, en $x = 0$ $(t > 0)$: $C = C_{L,i}$ et en $x \to \infty$: $C = C_{L,0}$.

En intégrant l'équation (I.75), on obtient le profil de concentration et le flux de matière instantanés. En notant t_{exp} le temps d'exposition des éléments à l'interface, on peut calculer un flux moyen et on déduit par analogie avec le modèle du film :

$$k_L = 2\sqrt{\frac{D_L}{\pi t_{exp}}} \tag{I. 76}$$

Dans le modèle de pénétration, le coefficient de transfert de matière k_L est donc proportionnel à $D_L^{0.5}$, alors qu'il est proportionnel à D_L dans le cas du modèle du film.

III.4.3. Modèle de renouvellement de surface

En 1971, Danckwerts (Danckwerts, 1971) a revu la théorie de Higbie en proposant un modèle basé sur le renouvellement de l'interface. Contrairement à la représentation de Higbie, l'interface est ici constituée d'éléments dont le temps d'exposition n'est pas constant. Il suppose que la probabilité de remplacement d'un élément de surface participant à l'échange est indépendante de la durée de son séjour à l'interface. L'expression du flux de matière transféré est donnée par la relation :

$$J_L = \left(C_{L,i} - C_{L,0}\right)\sqrt{D_L \cdot S} \qquad \text{(I. 77)}$$

Cela conduit au coefficient de transfert suivant :

$$k_L = \sqrt{D_L \cdot S} \qquad \text{(I. 78)}$$

où S en s^{-1} désigne la fréquence de remplacement ou de renouvellement des éléments de la surface.

On retrouve comme précédemment une dépendance du coefficient de transfert matière à $D_L^{0.5}$.

Ces modèles ayant été présentés, nous pouvons dès à présent étudier le transfert fluide-fluide en présence d'une réaction chimique.

III.4.4. Transferts fluide-fluide en présence d'une réaction chimique (absorption ou extraction réactive)

Lorsque le transfert d'un soluté entre deux phases fluides s'accompagne d'une réaction chimique de ce soluté dans l'une et/ou l'autre des deux phases, cette dernière peut modifier l'intensité du transfert de matière. Ainsi, si l'on prend l'exemple de l'absorption d'un soluté gazeux dans un liquide, il arrive fréquemment que celui-ci réagisse avec l'un des composés du liquide. On peut citer notamment les recherches sur la capture du dioxyde de carbone par une solution aqueuse (Payne and Dodge, 1932 ; Beiron et al., 2019 ; Bourdon et al., 2023). Cet effet est pris en compte via l'introduction d'un nombre sans dimension que l'on nomme le facteur d'accélération E (avec $E \geq 1$). En effet, si la réaction est suffisamment rapide, elle peut augmenter le flux transféré, en consommant le soluté au voisinage de l'interface et donc en modifiant son profil de concentration (et le potentiel d'échange), comme illustré par la Figure 1-35.

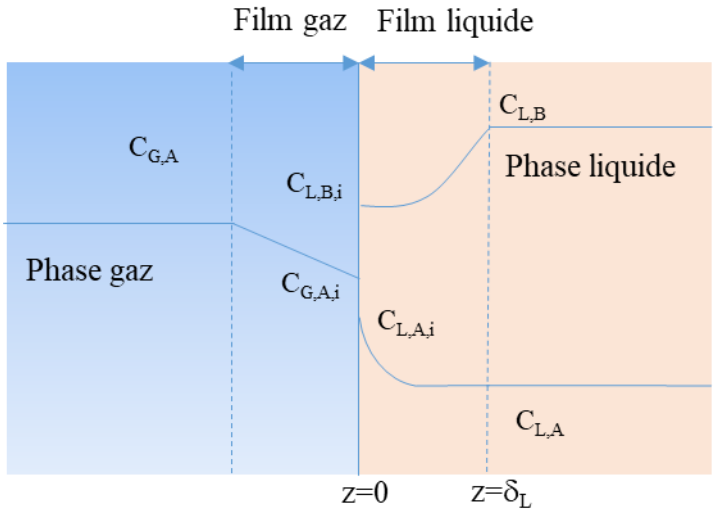


Figure 1-35 : Modèle du double film de Lewis et Whitman pour le cas de l'absorption d'un gaz dans un liquide, en présence d'une réaction chimique de type $A + \nu B \rightarrow produits$ dans le liquide

On considère ici l'absorption d'un soluté gazeux A dans une phase liquide dans laquelle il réagit avec un réactif B non volatil, selon la réaction irréversible :

$$A + \nu B \rightarrow produits \qquad (I.79)$$

La vitesse de réaction chimique est supposée s'exprimer par :

$$r = k_1 \cdot {C_A}^m \cdot {C_B}^n \qquad (I.80)$$

avec m et n les ordres de réaction respectivement par rapport à A et B.

On supposera dans la suite du développement que ces ordres sont égaux à 1.

Le flux de transfert de A côté liquide que l'on a exprimé précédemment via le modèle du film est accéléré par la présence de la réaction si celle-ci est suffisamment rapide, et on note :

$$J_{LA} = E \cdot k_L \left(C_{L,A,i} - C_{L,A}\right) \qquad (I.81)$$

Le coefficient de transfert global K_L vu à l'équation (I.73) obéit donc alors à $\frac{1}{K_L} = \frac{1}{E \cdot k_L} + \frac{1}{k_G \cdot H}$.

Le facteur d'accélération représente ainsi le rapport entre le flux moyen d'absorption dans le liquide en présence de la réaction chimique et le flux d'absorption physique sans réaction, aux mêmes conditions opératoires et à même potentiel d'échange, et pour une même épaisseur de film. Il traduit en quelque sorte l'effet de « pompage » du soluté par la réaction chimique dans le film liquide.

Pour le cas considéré, il dépend essentiellement de deux nombres sans dimension :

- le nombre de Hatta :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 C_{L,B} D_{L,A}}}{k_L} \qquad (I.82)$$

où Ha^2 représente le rapport de la quantité maximale de soluté gazeux A consommé dans le film sur la quantité maximale transportée à travers le film,

- le facteur d'accélération pour une réaction (irréversible) instantanée, appelé facteur d'accélération limite, et qui correspond à la valeur maximale que peut prendre le facteur d'accélération ; sur la base du modèle du film, il vient :

$$E_{lim} = 1 + \frac{D_{L,B}}{\nu \cdot D_{L,A}} \frac{C_{L,B}}{C_{L,A,i}} \qquad (I.83)$$

Différents cas de figures existent en fonction de la valeur du nombre de Hatta :

- Lorsque la réaction est lente dans le film, c'est-à-dire pour Ha < 0,3, le profil de concentration du soluté gazeux A dans le film reste linéaire et le transfert n'est donc pas accéléré ($E \approx 1$). La concentration de B est également quasi-invariante dans le film.
- Lorsque la réaction est considérée modérément rapide dans le film, autrement dit $0,3 \leq Ha \leq 3$, les effets de la réaction se font sentir à la fois dans la masse liquide et dans le film, et le transfert est accéléré (E >1).
- Lorsque la réaction est rapide dans le film, soit Ha > 3, la concentration de A est nulle au sein du liquide (il est entièrement consommé dans le film). On distingue le cas où la réaction est de pseudo-ordre global 1 (pour un excès de B, avec $3 < Ha < E_{lim}/2$) et celui où la réaction est considérée comme instantanée ($Ha > 5 \cdot E_{lim}$), avec une zone restreinte quasiment à un plan contenu dans le film (A et B ne pouvant co-exister que dans cette zone).

Le nombre de Ha permet donc de définir où se déroule la réaction. Ainsi pour une réaction lente, la réaction a lieu essentiellement au sein de la phase fluide (hors du film) ; pour une réaction modérément rapide, la réaction débute à l'interface et se poursuit dans la phase fluide ; enfin lorsque la réaction est très rapide, on considère que la réaction a lieu essentiellement dans le film liquide près de l'interface.

Le tableau ci-dessous résume les différentes expressions du facteur d'accélération en fonction du nombre de Hatta sur la base du modèle du film.

Régime de réaction	
Réaction lente (Ha < 0,3)	$E = 1$
Réaction modérément rapide ($0,3 \leq Ha \leq 3$) et excès de réactif B (réaction de pseudo-premier ordre par rapport à A)	$E = \frac{Ha}{tanh(Ha)}$
Réaction rapide (Ha > 3) et excès de réactif B (réaction de pseudo-premier ordre)	$E = Ha$
Réaction instantanée ($Ha > 5 \cdot E_{lim}$)	$E = E_{lim}$

Tableau 1-7 : Expressions du facteur d'accélération en fonction du régime de réaction (cas du modèle du film) (Villermaux, 1993 ; Schweich, 2001)

Le diagramme de van Krevelen et Hoftijzer (van Krevelen et Hoftijzer, 1948), fourni en Figure 1-36, traduit l'évolution de E en fonction de Ha pour différentes valeurs du facteur

d'accélération E_{lim}. Sur la base du modèle du film, ces auteurs ont établi une expression implicite pour l'estimation de E, qui tient compte des gradients du co-réactif à l'interface gaz-liquide dans le cas où celui-ci ne serait pas en excès par rapport au soluté A. Elle permet d'unifier les cas décrits dans le Tableau 1-7 :

$$E = \frac{Ha \cdot \eta}{tanh(Ha \cdot \eta)} \tag{I.84}$$

avec

$$\eta = \sqrt{\frac{(E_{lim} - E)}{(E_{lim} - 1)}} \tag{I.85}$$

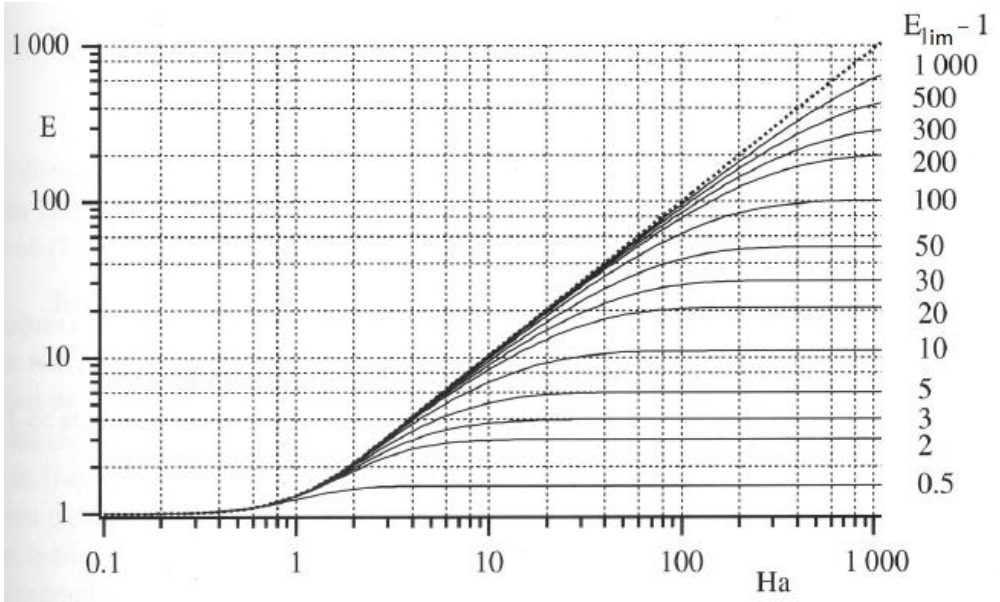


Figure 1-36 : Variation du facteur d'accélération E pour une réaction d'ordre global 2, en fonction de Ha et de $E_{lim} - 1$, issue de (van Krevelen and Hoftijzer, 1948)

Dans le cadre du dimensionnement ou de la modélisation d'un réacteur, et pour établir les bilans au sein de la phase fluide réactive (hors zone du film), il faut aussi connaître le flux molaire de A transféré du film à cette phase. On définit ainsi F_{GL} comme le rapport de ce flux molaire à celui transféré à l'interface, soit :

$$F_{GL} = \frac{(N_A)_{z=\delta_L}}{(N_A)_{z=0}} \tag{I.86}$$

Pour une réaction irréversible de pseudo-premier ordre par rapport à A, on a :

$$F_{GL} = \frac{\frac{C_{L,A}}{C_{L,A,i}} \cdot \cosh(Ha) - 1}{\frac{C_{L,A}}{C_{L,A,i}} - \cosh(Ha)} \tag{I.87}$$

Il est à noter que plusieurs auteurs (Onda et al., 1970; Roizard et al., 1997) définissent un facteur d'accélération par rapport au flux maximal de A en absorption physique, noté ici ϕ :

$$J_{L,A} = \phi \cdot k_L \cdot C_{L,A,i} \quad \text{(I. 88)}$$

conduisant à des expressions différentes de ce facteur. Ces dernières diffèrent également si l'on se réfère à la théorie de la pénétration ou du renouvellement de surface.

Enfin, différents auteurs ont cherché à établir des expressions approchées de E (ou de ϕ) pour le cas de lois cinétiques plus complexes, d'ordres différents de 1 ou avec une réaction équilibrée. On peut citer notamment les travaux de Biard et Couvert (Biard and Couvert, 2013) qui proposent un état des lieux des différentes expressions de E pour une réaction équilibrée, de type dissociation, hydrolyse, recombinaison ou réaction acido-basique. Enfin, Krauβ et Rzehak (Krauβ and Rzehak, 2017) et Hikita et Asai (Hikita and Asai, 1976) ont évalué la valeur du facteur d'accélération pour des systèmes impliquant plusieurs réactions (équilibrées).

Ce transfert réactif sera rencontré à plusieurs étapes du procédé étudié, notamment dans le réacteur de précipitation du chlorure d'aluminium (où $HCl_{(g)}$ transféré dans la phase aqueuse y est presqu'entièrement dissocié avant que les chlorures réagissent avec les ions Al^{3+} et Na^{+}), et dans le cas de l'extraction de $HCl_{(aq)}$ par une amine lipophile, qui fait appel à une réaction de complexation. Enfin le transfert de CO_2 pour la précipitation du carbonate de calcium peut également faire intervenir un transfert réactif, si le pH est supérieur à 5 (avec la formation de bicarbonate ou carbonate).

III.5. Extraction d'acides par des complexants organiques

L'extraction liquide-liquide a pris une grande importance ces dernières années. Cette méthode est notamment utilisée lorsque la séparation de composés ne peut être facilement réalisée par distillation, pour la purification de solutions et l'extraction sélective de divers anions et cations. On la retrouve notamment dans le domaine de l'hydrométallurgie (Nelson et al., 1965 ; Banda et al., 2013), où des amines aliphatiques (non miscibles dans l'eau) comme la trioctylamine sont par exemple appliquées pour l'élimination ou la récupération de cations de métaux lourds, tels que le vanadium, l'uranium ou encore le chrome (Das et al., 2014 ; Biswas et al., 2016 ; Saw et al., 2018).

L'extraction liquide-liquide est également plébiscitée pour la récupération d'acides minéraux en solution. On peut notamment citer les travaux sur la récupération de l'acide sulfurique (Gottliebsen et al., 2000 ; Schunk and Maurer, 2003a, 2003b ; Agrawal et al., 2008 ; Stas, 2008), de l'acide nitrique (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b ; Hariharan et al., 2012), ou encore de l'acide chlorhydrique (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b ; Banda et al., 2013 ; Stas and Alsawaf, 2015 ; Kesieme et al., 2018), qui utilisent la trioctylamine, un mélange de trioctylamine et tridécylamine ou encore la tris(2-éthylhexyl)amine comme agents extractants. Les acides carboxyliques, tels que l'acide malique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide formique ou l'acide acétique, peuvent être aussi extraits par des amines organiques (Tamada and King, 1989 ; Biźek et al., 1992 ; Bízek et al., 1993 ; Eyal and Canari, 1995 ; Heyberger et al., 1998 ; Poposka et al., 1998 ; Thakre et al., 2016 ; Pal et al., 2017 ; Thakre et al., 2018 ;

Mungma et al., 2019 ; Inyang and Lokhat, 2020). Ces extractions entraînent le plus souvent la formation d'un complexe entre l'agent extractant et l'élément que l'on souhaite extraire. Le mécanisme réactionnel impliqué sera explicité plus loin.

III.5.1. Amines

Parmi les extractants utilisés pour la récupération d'acides, on trouve des molécules donneuses d'oxygène (lié au phosphore ou au carbone) et des amines, dont l'efficacité est généralement meilleure (Inyang and Lokhat, 2020).

Les amines sont des composés chimiques dérivant de l'ammoniac (NH_3) auxquels on a substitué un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Dès lors, on classe les amines en fonction du nombre n d'atomes d'hydrogène liés à l'azote central.

n	2	1	0
Classe	primaire	secondaire	tertiaire
Exemple (et valeur de pK_b)	méthylamine (3,36)	diméthylamine (3,28)	triméthylamine (4,26)

Tableau 1-8 : Classes d'amines

On différencie également les amines en fonction de leur solubilité dans l'eau (amines hydrophiles ou lipophiles).

Les amines hydrophiles, telles que la diéthanolamine (DEA), la monoéthanolamine (MEA), la N-méthyldiethanolamine (MDEA) ou la diisopropanolamine (DIPA), servent quant à elles principalement à la capture de gaz acides, tels que le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et le sulfure d'hydrogène (Bottoms, 1930 ; Lv et al., 2015 ; Luis, 2016 ; Pudi et al., 2022). En solution aqueuse, la présence d'un doublet non liant caractéristique de l'azote permet aux amines de capter un ion H^+, mais elles restent des bases faibles. En général, plus l'amine est substituée par des groupements électrodonneurs et plus elle est basique. En revanche, ceci n'est plus valable pour les amines tertiaires : leur pK_b les place entre l'ammoniac (pK_b = 4,8) et les amines primaires. Ce phénomène est dû à l'encombrement stérique des groupes R liés à l'azote : ils empêchent les protons d'approcher du doublet d'électrons libres de l'azote, ce qui diminue la basicité de ces amines.

Différentes applications des amines lipophiles en extraction liquide-liquide ont été évoquées précédemment. Parmi ces amines tertiaires, la trioctylamine apparaît comme l'un des extractants les plus efficaces pour la récupération d'acides (carboxyliques), en raison de sa plus forte basicité apportée par les longues chaînes aliphatiques (Inyang and Lokhat, 2020). Elle est le plus souvent utilisée en combinaison avec un diluant (solvant organique aliphatique, aromatique ou renfermant des composés oxygénés) pour limiter les problèmes de corrosion et réduire la viscosité de la phase organique. Ce diluant doit être choisi pour éviter la formation d'une troisième phase due à l'interaction entre l'amine tertiaire et l'acide à forte concentration de ce dernier (Heyberger et al., 1998 ; Senol, 2004). Le diluant affecte aussi la

thermodynamique du système – notamment via son pouvoir de solvatation du complexe formé – et donc les performances de l'extraction. La réaction de complexation entre l'amine et l'acide peut avoir lieu dans la phase organique après transfert de l'acide dans cette phase (cf. III.4.4), ou bien à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse.

III.5.2. Mécanismes d'extraction réactive d'acides

La littérature fait appel à l'un ou l'autre des mécanismes suivants pour représenter la dynamique de l'extraction réactive d'acides par les amines :

- ***Réaction à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse***

Ce mécanisme, d'abord évoqué par Danesi et coll. (Danesi et al., 1980 ; Cianetti and Danesi, 1983) pour l'extraction de cations métalliques, décrit la formation lente d'un complexe interfacial entre le cation et l'agent d'extraction adsorbé à l'interface. Elle est suivie de la désorption du complexe interfacial et de son remplacement par une nouvelle molécule d'extractant. Ce mécanisme a été repris par Bart (Bart, 2010) dans le cas de l'extraction d'acide fort par la trioctylamine (TOA) (Figure 1-37).

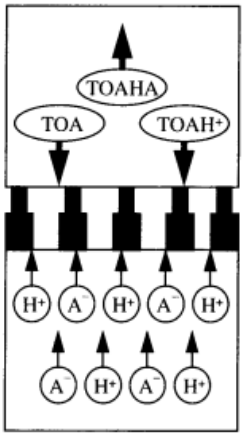


Figure 1-37 : Mécanisme de complexation interfaciale entre la trioctylamine (TOA) et un acide fort AH (Bart, 2010)

La réaction globale de complexation entre la trioctlyamine (TOA) et un acide fort AH est décrite par (Czapla and Bart, 2000) :

$$HA + \overline{TOA} \leftrightharpoons \overline{TOAHA} \qquad (\text{I.}89)$$

Comme décrit précédemment, la réaction se subdivise en trois étapes élémentaires, correspondant aux équations suivantes (Czapla and Bart, 2000) :

$$H^+ + TOA_{ad} \leftrightharpoons TOAH^+_{ad} \qquad (\text{I.}90)$$

$$TOAH^+_{ad} + A^- \leftrightharpoons TOAHA_{ad} \qquad (\text{I.}91)$$

$$TOAHA_{ad} + \overline{TOA} \leftrightharpoons \overline{TOAHA} + TOA_{ad} \qquad (\text{I.}92)$$

La barre ici indique la phase organique et l'indice « ad » représente les espèces adsorbées à l'interface. La première étape de la réaction consiste donc en la protonation d'une molécule de trioctylamine adsorbée à l'interface. Elle est supposée rapide par rapport aux deux autres étapes. La seconde réaction représente la formation du complexe qui est adsorbé à l'interface. Cette molécule est remplacée par une nouvelle molécule de TOA provenant de la phase organique lors de la troisième étape de la réaction.

- ***<u>Réaction dans la phase organique après transfert interfacial</u>***

Ce mécanisme est le plus souvent décrit lors de l'extraction des acides carboxyliques par des amines (Marti et al., 2011 ; Datta et al., 2015 ; Inyang and Lokhat, 2020 ; Gössi et al., 2022). Les acides carboxyliques sont en général partiellement dissociés et solubles en phase organique (Schuur et al., 2008 ; Krzyzaniak et al., 2014). Il correspond à la représentation « traditionnelle » du transfert de matière en présence de réaction chimique, déjà explicitée en III.4.4.

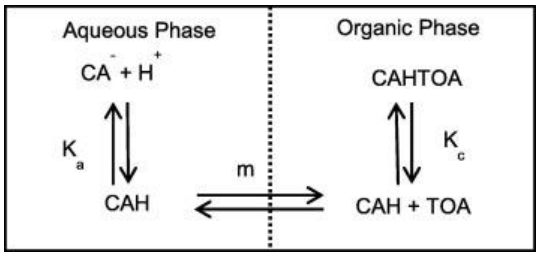


Figure 1-38 : Mécanisme de complexation en phase organique après transfert interfacial de l'acide (Gössi et al., 2022)

Il est illustré sur la Figure 1-38 pour le cas de l'extraction d'un acide carboxylique CAH (avec CA^- sa forme déprotonée) par la trioctylamine (diluée dans un solvant organique). m désigne le coefficient de partition physique de l'acide, K_a sa constante de dissociation en phase aqueuse et K_c sa constante d'équilibre de complexation avec la TOA en phase organique.

Il est enfin à noter que la TOA est très faiblement soluble dans l'eau (solubilité < 0,0001 $g.L^{-1}$ à 25 °C), où elle agit comme une base faible (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b).

III.5.3. Coefficient de distribution de l'acide à l'équilibre

La réaction de complexation obéit à une stœchiométrie donnée entre l'agent complexant et l'acide. Cette stœchiométrie est influencée par de nombreux paramètres, tels que la nature du solvant et la concentration initiale de l'acide dans la phase aqueuse (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b). Par ailleurs, certaines études soulignent également le fait que, lorsque les molécules d'acide passent de la phase aqueuse à la phase organique au cours de l'extraction, elles peuvent être accompagnées de molécules d'eau. La détermination de la quantité de cette "eau co-extraite" est utile car elle peut influencer directement la stœchiométrie du complexe (Tamada

and King, 1989 ; Schunk and Maurer, 2003a, 2003b). Enfin, les complexes organiques peuvent aussi former des oligomères, le plus souvent des dimères et trimères, voire des agrégats de haut poids moléculaire (Kojima and Fukutomi, 1987). L'évolution du *taux de chargement de l'amine en acide Z* en fonction de la concentration résiduelle d'acide en phase aqueuse est souvent étudiée pour estimer la stœchiométrie du complexe.

Pour traduire la capacité d'extraction d'une phase organique renfermant un agent extractant, on peut aussi faire appel au *coefficient de distribution* k_D, qui se définit comme le rapport à l'équilibre de la concentration totale en acide dans la phase organique sur sa concentration en phase aqueuse. Il dépend de la température, de la nature du solvant et de la quantité initiale d'acide. San-Martín et coll. (San-Martín et al., 1992) ont étudié l'extraction de l'acide lactique par la trioctylamine dans le xylène dans la plage de température 293-323 K, et ils ont conclu que la valeur de k_D diminue lorsque la température augmente. On observe cette même tendance pour l'extraction de HCl par la tri-n-dodécylamine (TDA) (Stas and Alsawaf, 2015). Tamada et King (Tamada and King, 1989) ont justifié ce comportement par le fait que le système devenait plus ordonné avec la formation du complexe (diminution de l'entropie). Dès lors, l'augmentation de température déstabilise le complexe, puisque l'entropie est une fonction croissante de la température. On trouve aussi plusieurs études évaluant l'effet du solvant sur le coefficient k_D. Stas et Alsawaf (Stas and Alsawaf, 2015) ont ainsi mesuré la valeur de k_D pour les systèmes réactifs HCl/TOA et HCl/TDA dans différents solvants, comme le benzène, le toluène, le xylène et un mélange [kérosène +10% 1-octanol]. La valeur de k_D est la plus élevée dans le benzène, mais, ce solvant aromatique étant cancérigène, les auteurs conseillent plutôt l'utilisation du mélange de kérosène et de 1-octanol en raison de son faible coût et sa plus faible toxicité.

IV. Conclusion

L'aluminium peut être qualifié de métal stratégique de par l'importance de ses applications actuelles dans différents secteurs d'activité et de son rôle à jouer dans la transition verte. Il est actuellement essentiellement obtenu à partir du procédé Bayer, qui s'accompagne de problématiques environnementales liées en particulier à la gestion des « boues rouges ». Cela a motivé le développement de nouvelles voies de production (en complément des recherches sur la valorisation des déchets de bauxite), dans lesquelles l'Union Européenne est particulièrement active. Plusieurs de ces procédés proposent d'exploiter d'autres minerais que la bauxite pour diversifier également les sources d'approvisionnement en aluminium.

Ce chapitre s'est plus particulièrement intéressé à deux de ces alternatives, les procédés Anortal et Aranda Mastin, qui utilisent l'anorthosite et servent de base au projet européen AlSiCal dans lequel s'inscrit cette thèse.

La configuration proposée s'appuie sur trois étapes hydrométallurgiques. Outre la thermodynamique spécifique aux milieux électrolytiques, les différents phénomènes et mécanismes associés à ces étapes ont été décrits. Il s'agit tout d'abord de la lixiviation acide de

la roche, que l'on peut représenter au travers des modèles à cœur et corps rétrécissant qui seront étudiés au chapitre 3. Le procédé met aussi en œuvre la précipitation de phases solides dont plusieurs étapes élémentaires – nucléation, croissance cristalline, agglomération et brisure – peuvent contribuer au bilan de population des cristaux, dictant leur rendement et leur distribution de taille. Différentes façons de résoudre cette équation ont été abordées, comme la méthode des moments qui sera sélectionnée par la suite dans les chapitres 4 & 5. L'analyse des travaux antérieurs sur l'extraction d'acides par des complexants organiques a permis de mettre en évidence des approches possibles pour modéliser une des voies de récupération du chlorure d'hydrogène utilisé. L'une d'entre elles s'appuie sur le modèle du double-film réactif et nécessite l'évaluation du facteur d'accélération qui sera déterminante dans le chapitre 5.

Avant de présenter ces résultats, les différents outils numériques mis en œuvre dans ce travail font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2 : Outils mis en œuvre pour la simulation thermodynamique des systèmes et la modélisation (dynamique) des réacteurs

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents outils qui ont permis à la fois de simuler la thermodynamique des systèmes polyphasiques rencontrés dans le procédé Aranda-Mastin, et de développer différents modèles phénoménologiques pour représenter la dynamique des processus impliqués (dissolution, précipitation, absorption et extraction). Enfin on détaillera aussi dans ce chapitre l'environnement de simulation utilisé et l'interfaçage réalisé entre les logiciels thermodynamiques et cet environnement de calcul.

II. Outils de simulation thermodynamique

II.1. PHREEQC et ses modules

II.1.1. Principe de fonctionnement de PHREEQC

PHREEQC est un logiciel de spéciation géochimique, développé par l'Institut d'Études Géologiques des États-Unis (United States Geological Survey, USGS) en 1995, et dont la dernière version (version 3) a été mise à jour en 2013 (Parkhurst and Appelo, 2013). Ce logiciel libre de droit se compose de programmes informatiques, écrits en langage C++ et conçus pour effectuer une grande variété de calculs d'équilibre entre une solution aqueuse, des solides et une phase gaz. Il permet ainsi de prendre en compte différentes réactions réversibles, telles que des réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction, de complexation (en solution et en surface), de dissolution et de précipitation de solides, d'échanges d'ions ou encore de dissolution de gaz. Ce logiciel permet également d'intégrer des lois de vitesse de réactions (réversibles ou irréversibles) et des équations de transport en 1D. Enfin, il permet de faire des calculs de modélisation inverse pour retrouver les quantités de minéraux (et gaz dissous) à introduire pour rendre compte quantitativement des différences de composition entre une solution initiale et une solution finale.

Le fonctionnement de PHREEQC repose sur l'utilisation d'un fichier d'entrée écrit en C++, d'une base de données - contenant à la fois les différentes constantes d'équilibre du système considéré, mais également les paramètres d'interaction du modèle thermodynamique sélectionné -, et enfin d'un outil de résolution numérique. Pour la phase aqueuse, le modèle thermodynamique choisi peut être Debye-Hückel étendu (modèle B-dot par défaut dans la plupart des bases existantes, telles que *Phreeqc*, *Thermoddem* ou *LNLL*), SIT (Specific ion Interaction Theory) ou encore Pitzer (à condition de renseigner les paramètres associés). La

non-idéalité de la phase gazeuse peut être prise en compte via le calcul du coefficient de fugacité selon l'équation d'état de Peng-Robinson (Peng and Robinson, 1976).

Le calcul des équilibres repose sur la résolution par la méthode numérique de Newton-Raphson (Parkhurst, 1995) d'un système d'équations algébriques. Le système à résoudre comprend les équations d'équilibre, définies par la loi d'action de masse et faisant appel à un modèle de coefficients d'activité, les équations de conservation des éléments chimiques et de la charge électrique (électroneutralité). Il utilise donc un approche dite « stœchiométrique » (Leal et al., 2014) à la différence d'autres logiciels qui réalisent une minimisation de l'énergie de Gibbs du système, comme ChemSage (Eriksson and Hack, 1990) ou FactSage (Bale et al., 2002).

II.1.2. Contenu de la base de données

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au contenu de la base de données selon le modèle thermodynamique sélectionné. Elle comprend différents blocs détaillés ci-après :

- SOLUTION_MASTER_SPECIES
- Définition des paramètres pour les modèles de coefficients d'activité
- PHASES
- SOLUTION_SPECIES

II.1.2.a. « SOLUTION_MASTER_SPECIES »

Ce premier bloc de la base de données (BDD) permet de renseigner les briques élémentaires à partir desquelles vont par la suite être définis les différents équilibres chimiques. Pour chaque élément, elle associe une espèce aqueuse « maîtresse » primaire, et éventuellement des espèces aqueuses « maîtresses » secondaires pour tenir compte de ses différents états d'oxydation (valences) possibles. Dans ce bloc sont déclarées la contribution de l'espèce chimique au calcul de l'alcalinité, sa masse molaire (utilisée pour les conversions d'unité de masse en mole) ou sa formule chimique, et la masse molaire de de l'élément chimique défini sur la même ligne . Un exemple de définition des espèces est développé ci-dessous pour le cas de Ag (cf. Tableau 2-1).

SOLUTION_MASTER_SPECIES				
#Element	Species	Alk	Gfw_formula	Element_gfw #masse_molaire
Alkalinity	$HCO3^-$	1	Ca0.5(CO3)0.5	50.05
E	e-	0	0	0
Ag	Ag+	0	Ag	107.868
Ag(2)	Ag+2	0	Ag	107.868

Tableau 2-1 : Définition des SOLUTION_MASTER_SPECIES dans une base de données de PHREEQC (espèces classées alphabétiquement)

Le carbone, qui se présente sous la forme de plusieurs espèces en solution, peut être défini par l'espèce maîtresse primaire CO_3^{2-}, HCO_3^- ou $CO_{2(aq)}$ selon la base de données. Dès lors, il faut être vigilant à l'écriture des équations chimiques qui doivent faire appel à ces espèces maîtresses. En particulier, il peut s'avérer nécessaire de recalculer les constantes d'équilibre de formation des espèces pour les traduire dans le système de référence de la BDD. A titre d'exemple, le Tableau 2-2 donne l'écriture de la réaction de formation de la calcite et la valeur de sa constante d'équilibre (définie par son logarithme en base 10, log_k) selon qu'elle fasse appel à CO_3^{2-} ou HCO_3^- dans l'équation bilan.

Calcite	Calcite
CaCO3 = 1.000 CO3-2 + 1.000 Ca+2	CaCO3 + 1.000 H+ =1.000 HCO3- + 1.000 Ca+2
log_k = -8.406	log_k = 1.847

Tableau 2-2 : Définition de la réaction de formation de la calcite selon l'espèce maîtresse définie pour l'élément carbone

Après avoir défini les espèces aqueuses maîtresses, il faut préciser le modèle de coefficient d'activité auquel la BDD fera appel pour le calcul des équilibres en solution. Cela se traduit en effet par des mots clefs et des paramètres propres au modèle choisi.

II.1.2.b. Paramètres des modèles de coefficients d'activité

- **Modèle B-dot**

Le modèle de coefficient d'activité B-dot (version de Debye-Hückel étendu), explicité dans le chapitre précédent, s'écrit de la manière suivante :

$$log_{10}\gamma_i = -A(T)\cdot z_i{}^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B(T)\cdot a_i^0 \cdot \sqrt{I}} + \dot{b}(T)\cdot I \qquad (II.1)$$

Les paramètres A(T), B(T) et $\dot{b}(T)$ de ce modèle sont décrits dans la BDD par des vecteurs, dénommés respectivement « dh_a », « dh_b » et « bdot », correspondant à leurs valeurs à des températures prédéfinies, tel que décrit dans le Tableau 2-3.

LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARAMETERS			
-temperatures			
0.0000	25.0000	60.0000	100.0000
150.0000	200.0000	250.0000	300.0000
#debye huckel a (adh)			
-dh_a			
0.4901	0.5095	0.5450	0.5986
0.6867	0.8046	0.9710	1.2414
#debye huckel b (bdh)			
-dh_b			
0.3245	0.3284	0.3343	0.3420
0.3528	0.3647	0.3782	0.3950
#bdot (bdot)			
-bdot			
0.0374	0.0410	0.0438	0.0460
0.0470	0.0470	0.0340	0.0000

Tableau 2-3 : Paramètres du modèle de coefficients d'activité B-dot dans la base de données *Thermoddem.dat* de PHREEQC

Les valeurs de ces paramètres aux températures intermédiaires sont obtenues par une interpolation linéaire implémentée dans PHREEQC. Le paramètre a_i^0 est renseigné dans le bloc « SOLUTION_SPECIES » sous la dénomination « llnl_gamma » (cf. § II.1.2.c).

- **Modèle SIT**

Pour le modèle SIT, l'expression du coefficient d'activité devient (cf. chapitre 1) :

$$log_{10}\,\gamma_i = -A(T)\cdot {z_i}^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B'(T)\cdot \sqrt{I}} + \sum_k \epsilon_{ik} m_k \qquad \text{(II. 2)}$$

Pour l'appliquer, on utilise le mot clé « SIT » dans la BDD. Le bloc qui suit regroupe tous les termes d'interactions de paire ϵ_{ik} (ou « epsilon ») : il indique les espèces i et k impliquées, et la valeur du paramètre associé s'il est considéré invariant avec la température, comme illustré dans le Tableau 2-4.

SIT		
-epsilon		
(NpO2)2(OH)2+2	Cl-	-0.248
(NpO2)2(OH)2+2	ClO4-	0.57
(NpO2)2CO3(OH)3-	Na+	0
(NpO2)3(CO3)6-6	Na+	-0.46

Tableau 2-4 : Paramètres du modèle de coefficients d'activité SIT dans la base de données *SIT.dat* de PHREEQC

Il est à noter que la dépendance à la température des paramètres d'interaction binaire peut aussi être prise en compte, sous la forme d'un développement polynomial :

$$\varepsilon_{PHREEQC} = A_0 + A_1\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) + A_2 \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + A_3\left(T - T_{ref}\right) + A_4\left(T^2 - T_{ref}^2\right) + A_5\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_{ref}^2}\right) \quad \text{(II. 3)}$$

où T_{ref} est la température de référence choisie par PHREEQC égale à 298,15 K et T la température en K. Les valeurs des coefficients A_i sont alors fournies suite à la définition des espèces.

Par contre, PHREEQC ne permet pas de décrire la dépendance des paramètres ϵ_{ik} à la force ionique, comme suggéré par exemple par Bretti et coll. (Bretti et al., 2004).

Comme précédemment, les paramètres non définis ont une valeur nulle par défaut.

- **Modèle de Pitzer**

Comme pour le modèle SIT, l'application du modèle de Pitzer est indiquée par un mot clé spécifique dans la BDD, ici « PITZER ». Comme précisé dans le chapitre 1, le modèle de Pitzer prend en compte différentes interactions (binaires et ternaires) entre espèces ioniques (ou espèce(s) ionique(s) et espèce neutre), qui sont également renseignées dans la BDD.

Chaque paramètre du modèle est caractérisé par son nom, en référence aux publications de Pitzer et coll. (Pitzer, 1975, 1973) et à la notice de Plummer et coll. (Plummer et al., 1988) : les coefficients B0, B1, B2 et C0 sont relatifs aux interactions binaires entre ions de charge opposée (et permettent de décrire la dépendance des paramètres d'interaction cation-anion à la force ionique), les coefficients THETA et LAMBDA sont utilisés respectivement pour décrire les interactions binaires entre ions de même charge ou entre espèce ionique et espèce neutre, et les coefficients suivants (PSI, ZETA, MU et ETA) sont utilisés pour les interactions ternaires. La dépendance en température de chacun de ces coefficients peut également être prise en compte sous la forme d'un développement polynomial analogue à l'équation II.3.

PITZER	
-B0	#β^0 interaction binaire
	B(OH)4- K+ 0.035
-B1	#β^1 interaction binaire
	B(OH)4- K+ 0.14
-B2	#β^2 interaction binaire
	Ca+2 Cl- -1.13
-C0	#C^0 interaction binaire
	B(OH)4- Na+ 0.0114
-THETA	#Θ interaction entre 2 cations ou 2 anions
	B(OH)4- Cl- -0.065
-LAMBDA	#λ interaction entre 1 espèce neutre et un cation ou anion
	B(OH)3 Cl- 0.091
-PSI	#Ψ interaction cation-cation-anion ou anion-anion-cation
	B(OH)4- Cl - H+ -0.0073
-ZETA	#ξ interaction espèce neuter-cation-anion
	B(OH)3 Cl - Na+ -0.0102
-MU	#μ interaction entre 3 espèces neutres
	NH3 NH3 CO2 0.000625
-ETA	#η interaction entre espèce neutre et 2 cations ou 2 anions
	CO2 Na+ K+ 0

Tableau 2-5 : Paramètres du modèle de coefficients d'activité de Pitzer dans la base de données *Pitzer.dat* de PHREEQC

Après avoir défini le modèle de coefficients d'activité, le bloc suivant de la BDD renseigne sur les différents équilibres en solution et entre phases.

II.1.2.c. « SOLUTION_SPECIES » et « PHASES »

On regroupe sous ces deux mots clés de la base de données les réactions de formation de l'ensemble des espèces potentiellement présentes dans le système.

Le bloc SOLUTION_SPECIES décrit d'abord les équilibres de formation des espèces maîtresses primaires selon une équation identité (par ex. Ag+ = Ag+), associée à une valeur de log_k = 0, ainsi que ceux relatifs aux espèces maîtresses secondaires. Il permet aussi

d'introduire toute nouvelle espèce aqueuse (le plus souvent ionique) à partir d'une réaction pouvant faire appel aux espèces primaires.

Le bloc PHASES permet de définir les solides, mais également les composés gazeux en équilibre avec la solution aqueuse.

- **Bloc « PHASES »**

La définition des différents solides est codifiée dans PHREEQC tel que décrit par le Tableau 2-6 :

Calcite					
CaCO3 + 1.000 H+ =1.000 HCO3- + 1.000 Ca+2					
Log_k	1.847				
Delta_h	-25.325 #kJ/mol				
-analytic	-8.501E+2	-1.395E-1	4.688E+4	3.096E+2	-2.659E+6

Tableau 2-6 : Définition des phases solides dans la base de données de PHREEQC (bloc PHASES)

La première ligne correspond au nom de la phase solide, ici la calcite. La seconde ligne décrit l'équation de dissolution de ce solide. La troisième ligne indique la valeur de la constante d'équilibre de la réaction K à 25°C, et la quatrième ligne fournit la valeur de l'enthalpie de réaction pour déterminer la valeur de K à la température choisie. Sinon, celle-ci peut être calculée à partir d'une expression analytique de la forme :

$$log_{10}(K) = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4\, log_{10}\, T + \frac{A_5}{T^2} + A_6 T^2 \qquad \text{(II. 4)}$$

T étant ici exprimée en K.

Les valeurs indiquées dans la ligne « analytic » correspondent alors aux coefficients A_i de l'équation II.4. C'est cette dernière équation qui est appliquée si le mot clé « analytic » est utilisé.

Les paramètres non définis ont une valeur nulle, c'est par exemple ici le cas du paramètre A_6 pour la calcite. Les coefficients de l'équation II.4 sont le plus souvent obtenus par régression de valeurs de $\log_{10}(K)$ obtenues à différentes températures à partir des propriétés thermodynamiques standards des espèces impliquées dans la réaction.

A la manière des solides, on peut également définir les espèces gazeuses dans le bloc PHASES. On peut y renseigner la température critique, la pression critique et le facteur acentrique si l'on décide de choisir une équation d'état du type Peng-Robinson.

O2(g)	
O2=O2	
Log_k	-2.96
Delta_h	1.844 #kJ/mol
-T_c	154.6
-P_c	49.80
-Omega	0.021

Tableau 2-7 : Définition des espèces gazeuses dans la base de données de PHREEQC (bloc PHASES)

- **Bloc « SOLUTION_SPECIES »**

L'équation permettant de définir une nouvelle espèce aqueuse s'écrit aussi de manière analogue, sauf que celle-ci apparaît à droite du signe égal de l'équation, comme illustré pour l'ion chlorite ClO_2^- dans le Tableau 2-8.

1.000O2 + 1.000 Cl- =ClO2-					
-llnl_gamma	4.2				
Log_k	-23.095				
Delta_h	112.653 #kJ/mol				
-analytic	-1.618E+2	-2.410E-2	5.185E+3	5.598E+1	-8.902E+5

Tableau 2-8 : Définition des espèces aqueuses dans la base de données de PHREEQC (bloc AQUEOUS_SPECIES)

La ligne 2 « llnl_gamma » est propre au modèle de coefficient d'activité choisi, ici B-dot.

La base de données étant créée, il faut ensuite écrire un script lu par PHREEQC et qui après calculs permet d'obtenir les résultats désirés. Il est à noter que plusieurs BDD géochimiques sont intégrées au logiciel PHREEQC (Lu et al., 2022), parmi lesquelles on peut citer :

- *Thermoddem 2017*, établie par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Blanc et al., 2012; Blanc, 2017) et qui renferme notamment un grand nombre de données thermodynamiques relatives au système SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO-Na_2O-K_2O-H_2O et aux silicates ;
- *LLNL*, élaborée par le Lawrence Livermore National Laboratory (Wolery and Daveler, 1992) et qui contient de nombreuses données sur les esters, tels que l'acétate, les phtalates ou encore des informations sur les thiocyanates ;
- *SIT*, établie par Amphos 21, le BRGM, l'HydrASA pour l'ANDRA (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Nucléaires) qui utilise la théorie des interactions spécifiques pour les calculs en solutions concentrées jusqu'à des forces ioniques de l'ordre de 4 M (Grenthe et al., 1997 ; Sipos, 2008).

Ces BDD ouvertes peuvent être complétées ou modifiées par l'utilisateur.

II.1.3. Ecriture du script PHREEQC

Comme la base de données, le script PHREEQC (ou fichier d'entrée) est structuré en blocs.

Il débute par l'indication de la BDD auquel le calcul va faire appel. Si besoin, des compléments ou changements par rapport à cette BDD peuvent être indiqués directement dans le script (en utilisant par exemple le mot clé PHASES pour introduire de nouvelles espèces ou remplacer les données d'équilibre correspondantes de la BDD). On peut aussi mentionner l'existence de solutions solides via le mot clé « SOLID_SOLUTION » (en indiquant les phases formant l'assemblage).

Le bloc « SOLUTION » constitue la base de chaque script ; il permet en effet d'expliciter les propriétés et la composition de la solution initiale. On peut notamment renseigner sa température, son pH, son potentiel électrochimique, les éléments qu'elle renferme et leur molalité, la masse d'eau, etc…

SOLUTION	1
temp	25
pH	5.5 charge
pe	4
redox	pe
units	mol/kgw
density	1
Ca	0.4768
Cl	0.9536
-water	1 # kg

Tableau 2-9 : Exemple de définition de la SOLUTION dans le script PHREEQC

Dans l'exemple du Tableau 2-9, la solution comprend 1 kg d'eau à la température de 25°C. Elle renferme du calcium et du chlore, de molalités respectives 0,4768 et 0,9536 $mol.kg_{eau}^{-1}$. Le mot clé « charge » associé au pH indiqué signifie que le pH doit être recalculé (en introduisant des ions H^+ ou OH^-) pour satisfaire à l'équation d'électroneutralité, les éléments étant définis à partir d'espèces maîtresses qui sont le plus souvent chargées (ici Ca^{2+} et Cl^-). La solution décrite ici correspondant en fait à une solution neutre de $CaCl_2$, son pH à l'équilibre recalculé par PHREEQC vaut ainsi 6,7 (au lieu de 5,5).

La solution initiale étant définie, le contenu du script varie ensuite selon la nature du système (en particulier, la présence d'une phase gaz en équilibre avec la solution et/ou de solides) ou les besoins du calcul (calcul d'équilibre ou calcul transitoire pour traduire l'évolution des espèces

au cours du temps lorsque des cinétiques de réaction, de précipitation ou de dissolution sont introduites).

Ainsi, le bloc « GAS_PHASE » est utilisé pour définir la composition d'une phase gazeuse multi-composants à pression totale fixe ou à volume fixe (les propriétés thermodynamiques des composés gazeux étant définies dans la BDD ou en entête du script). Le calcul à volume fixe correspond à la simulation d'un réacteur fermé.

Le bloc « EQUILIBRIUM_PHASES » est utilisé pour définir les quantités d'un assemblage de phases pures qui peuvent réagir de manière réversible avec la phase aqueuse. Lorsque des phases solides incluses dans ce bloc de données sont mises en contact avec la solution aqueuse, elles peuvent se dissoudre ou précipiter pour atteindre l'équilibre. Par contre, PHREEQC n'autorisera pas la formation d'un solide qui n'est pas renseigné dans ce bloc (seul un indice de saturation supérieur à 0 dans le fichier de résultats indiquera que la la solution est sursaturée vis-à-vis de la phase, laquelle devrait donc précipiter).
Pour un calcul à pH fixé, on doit y faire apparaître la ligne de commande « pH_Fix », associée à « - la valeur du pH », à l'espèce ajoutée pour le faire varier (par ex. HCl ou NaOH) et au nombre de moles disponibles. Dans ce cas, il faut aussi renseigner dans le bloc PHASES une phase nommée "pH_Fix", définie par la réaction « H+ = H+ » avec « log_k = 0.0 ».
Pour un calcul à pression partielle d'un gaz fixée, on doit indiquer dans « EQUILIBRIUM_PHASES » l'espèce gazeuse concernée, la valeur du $\log_{10}$ de sa pression partielle et le nombre de moles disponibles. Cela correspond par exemple à la simulation d'un réacteur alimenté à pression constante par une capacité de gaz, qui permet de compenser sa consommation par réaction.

Le bloc « REACTION » permet d'effectuer des ajouts successifs d'une espèce moléculaire (ou d'un mélange de composition fixée) pour apprécier l'évolution de la spéciation suite à ces additions séquentielles.

Comme mentionné plus haut, le logiciel PHREEQC permet également de réaliser des calculs dynamiques pour simuler la consommation ou la formation d'une ou plusieurs espèces au cours du temps ou son (leur) transfert en solution aqueuse (pour le cas d'un gaz), selon une (des) loi(s) cinétique(s) utilisateur, définie(s) dans le bloc « RATES » (par exemple, pour les cas qui nous intéressent, cinétique à corps/cœur rétrécissant pour un solide, modèle du film pour un soluté gazeux). Le bloc « KINETICS » explicite les paramètres associés (nombre initial de moles de l'espèce, paramètres constants des lois de vitesse, méthode numérique de résolution, tolérances …). La résolution des équations différentielles ordinaires qui en découlent utilise la méthode de Runge-Kutta ou une méthode de différentiation rétrograde (solveur CVODE) (Cohen and Hindmarsh, 1996). Les résultats du calcul dynamique peuvent être stockés dans un fichier .xls, dont le contenu est défini dans le bloc « SELECTED_OUTPUT ». Les résultats sont alors agencés en colonnes, chacune étant propre à l'information souhaitée (molalité, activité, indice de saturation, pH, etc).

II.1.4. PhreePlot

PhreePlot est un des modules dérivés de PHREEQC. Il permet de créer des graphiques avancés (diagramme de prédominance, diagramme de spéciation, graphique de contour, …) ou d'optimiser les paramètres de modèles d'équilibre ou cinétiques sur la base d'observations et d'une fonction objectif. Tout comme PHREEQC, il utilise une base de données couplée à un script écrit en C++. Ce logiciel a été en particulier utilisé pour représenter les diagrammes de prédominance des phases solides.

II.2. PhreeSCALE

En travaillant sur la paramétrisation du modèle Pitzer de PHREEQC pour différents systèmes complexes, Lach et coll. (Lach et coll., 2016) ont développé un nouveau code nommé PhreeSCALE. Il ajoute au logiciel PHREEQC le calcul des propriétés thermiques et volumiques de solutions électrolytiques en utilisant le formalisme de Pitzer : enthalpie relative molaire apparente (liée à l'enthalpie d'excès), capacité calorifique et densité des solutions aqueuses complexes. Pour cela, le logiciel se base sur la résolution des équations révisées de Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) (Helgeson and Kirkham, 1974). Ces derniers auteurs ont montré que les propriétés thermodynamiques standards (c.-à-d. à dilution infinie) de toute espèce en solution aqueuse peuvent être calculées en fonction de la température et de la pression à partir d'expressions faisant appel à sept paramètres qui ont des valeurs spécifiques pour chaque espèce. Chaque propriété y est vue comme la somme d'une contribution intrinsèque uniquement due aux ions et d'une contribution électrostatique due aux interactions ion-solvant. Les propriétés d'intérêt dans la solution réelle sont alors obtenues à partir de ces propriétés standards et des dérivées de l'énergie d'excès de Gibbs par rapport à la température ou à la pression, donc des coefficients de Pitzer.

La structure et le fonctionnement du logiciel sont sensiblement les mêmes que ceux de PHREEQC et en particulier il fait appel aux mêmes mots clés pour l'écriture du script d'entrée. Concernant la base de données, la différence provient justement de l'introduction de ces paramètres HKF que l'on définit pour chaque « SOLUTION_SPECIES » et des paramètres d'interaction de Pitzer. Le fichier de sortie inclut de nouveaux mots clés relatifs aux propriétés thermiques et volumiques calculées.

Ce logiciel a été utilisé lorsque le recours au modèle thermodynamique de Pitzer s'est révélé nécessaire, c'est-à-dire pour la simulation du réacteur de précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ qui implique des forces ioniques jusqu'à 20 $mol.kg_{eau}^{-1}$ (chapitre 4). En effet, la base de données développée par le BRGM pour ce logiciel inclut les éléments présents dans cette étape du procédé.

II.3. CHNOSZ

Le logiciel CHNOSZ développé en 2006 et décrit par Dick (Dick, 2019) fonctionne avec l'environnement R. C'est un ensemble intégré d'outils pour les calculs thermodynamiques

de géochimie aqueuse. Il permet notamment de décrire des réactions équilibrées afin de former de nouvelles espèces à partir d'espèces de base sélectionnées par l'utilisateur, et ainsi de calculer leurs propriétés molaires standards et les constantes d'équilibre des réactions. Ce logiciel réalise également le calcul de l'affinité chimique des espèces hors équilibre et à l'équilibre et peut les représenter sous forme de diagrammes en fonction de la température, de la pression ou de l'activité des espèces de base. En deux dimensions, cela donne un diagramme d'affinité maximale ou de prédominance. Ce logiciel a notamment été utilisé pour déterminer les propriétés molaires standards de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ et renseigner ainsi la constante d'équilibre de formation de ce solide dans la base de données de PHREEQC (cf. chapitre 4).

II.4. OLI Studio

Le logiciel OLI Studio est un logiciel de calcul thermodynamique développé par OLI Systems. OLI Studio (version 10.0) est une suite logicielle contenant plusieurs modules, dont :

- *Stream Analyzer* : il s'agit de l'outil principal qui permet de déterminer la spéciation, les équilibres de phases, les enthalpies, les capacités thermiques et les densités de systèmes multi-composants à solvant mixte ;
- *ScaleChem* : développé en partenariat avec Shell, BP et ConocoPhillips, ce module de simulation est dédié aux opérations de traitement des hydrocarbures ;
- *Corrosion Analyzer* : il est utilisé pour prédire les vitesses globales de corrosion, la propension des alliages à subir une corrosion localisée, les profils d'épuisement des alliages traités thermiquement et la stabilité thermodynamique des métaux et des alliages.

Chaque module possède ses spécificités et seul le module Stream Analyzer qui a été appliqué dans ce travail est détaillé ci-après.

Stream Analyzer est un outil thermodynamique complet pour les systèmes polyphasiques multi-composants. Ses atouts sont les suivants :

- des calculs de spéciation en phase aqueuse jusqu'à des concentrations en soluté de 35% molaire avec le modèle AQ (présenté au chapitre 1, § III.1.1.e), voire sans limite de force ionique avec le modèle d'électrolytes en solvant mixte MSE (présenté aussi au § III.1.1.e du chapitre 1), pour des températures jusqu'à 300°C et des pressions jusqu'à plusieurs milliers de bar (sur la base des équations révisées de HKF),
- la possibilité de calculs d'équilibre pour des systèmes incluant une seconde phase liquide immiscible avec l'eau (ce qui présente notamment un intérêt vis-à-vis de l'extraction du chlorure d'hydrogène par une amine lipophile traitée au chapitre 5),
- une association avec le modèle d'équations d'état de Soave-Redlich-Kwong (modèle MSE-SRK) pour la simulation de systèmes comportant des gaz et hydrocarbures,
- le calcul de différentes propriétés thermophysiques, telles que les tensions de surface et interfaciales, la viscosité, la conductivité électrique, la conductivité thermique, la diffusivité et la pression osmotique,
- la prise en compte de compositions moléculaires ou ioniques en conditions d'entrée.

Chaque modèle thermodynamique (AQ ou MSE) est associé à plusieurs bases de données thermodynamiques (qui peuvent être utilisées seules ou en combinaison). En plus de la base « publique » qui renferme les propriétés de la majorité des composés disponibles, le modèle AQ est associé aux bases de données spécialisées suivantes : *Alloys* (alliages simples pour la réalisation de diagrammes de stabilité), *Ceramics* (minéraux pouvant être formés par traitement hydrothermal de céramiques), *Corrosion* (oxydes pour la réalisation de diagrammes de Pourbaix), *Ion Exchange* (résines échangeuses d'ions), *Geochemical* (phases solides classiquement rencontrées dans les formations géologiques), *Low temperature* (propriétés extrapolées à très basses températures, entre -50°C et 0°C), *Surface Complexation Double Layer Model* (oxydes ou hydroxydes métalliques jouant le rôle d'adsorbants pour former des complexes de surface). Enfin le modèle MSE est aussi associé aux bases de données *MSE_Geochemical*, *MSE_Corrosion* et *MSE_ Surface Complexation Double Layer Model* dont les particularités sont similaires à celles évoquées précédemment pour le modèle AQ.

Le logiciel Stream Analyzer possède par ailleurs une interface intuitive et conviviale (cf. Figure 2-1), et il propose différents types de calculs, parmi lesquels :

- des calculs d'équilibre simples (« single point »),
- des calculs de type « mixer » permettant la mise en contact de plusieurs courants, pour simuler par exemple l'ajout séquentiel d'un composé (option « Multiplier mixing method ») à l'analogue du bloc « REACTION » de PHREEQC,
- l'établissement de diagrammes de stabilité des espèces chimiques (ou des phases) en fonction de deux paramètres simultanément (« chemical diagram »), qui s'apparentent aux diagrammes de Phreeplot sans toutefois renseigner sur la prédominance d'une espèce/phase par rapport à l'autre dans les zones de coexistence,
- des calculs de type « precipitation point » pour la détermination de la solubilité d'une phase solide (comme par exemple $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$),
- des calculs de type « autoclave » permettant de simuler un réacteur fermé, à l'analogue du calcul à volume de gaz fixé de PHREEQC, et qui peuvent être mis à profit dans plusieurs étapes du procédé. Il est à noter que cette fonctionnalité permet aussi d'intégrer des cinétiques de réaction en solution.

Cependant, cet outil ne permet actuellement pas d'interfaçage simple avec un environnement de simulation numérique tel que MATLAB, pour des calculs dynamiques avancés (les lois de vitesse de réaction disponibles/utilisables dans Stream Analyzer étant limitées) ou l'estimation de paramètres cinétiques. Le logiciel OLI Studio a donc été essentiellement utilisé au cours de ce travail comme outil de référence pour les calculs thermodynamiques.

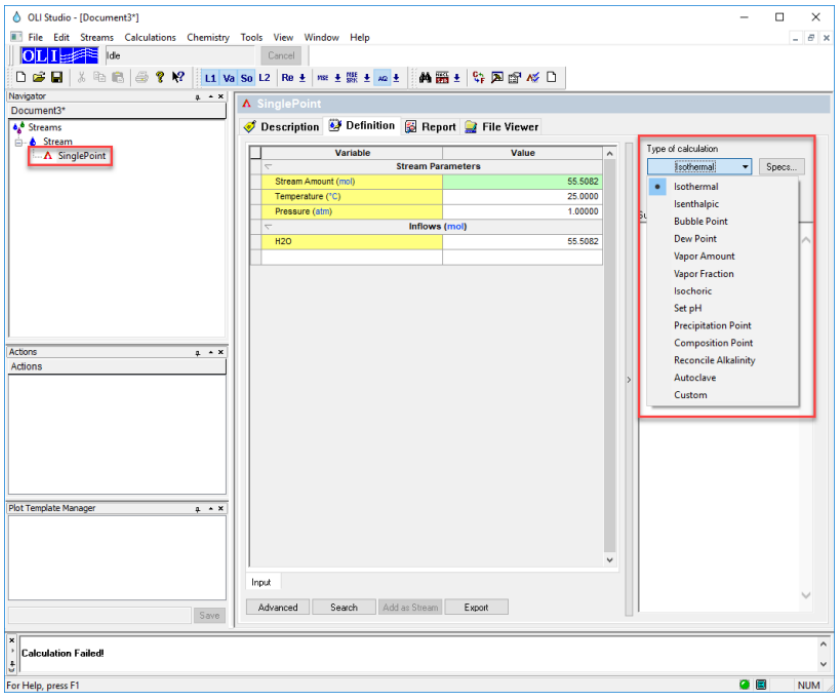


Figure 2-1 : Aperçu de l'interface de OLI STUDIO

III. Autres outils de calculs

III.1. OLI Flowsheet (simulation de procédés)

L'analyse du procédé Aranda-Mastin a conduit à envisager l'introduction d'un flash ou d'une distillation à l'issue de l'étape de précipitation des chlorures, pour séparer une grande partie du chlorure d'hydrogène de la solution aqueuse avant de procéder à des extractions réactives avec l'amine. Pour déterminer les taux de récupération de l'acide en tête de colonne et le pH de la phase aqueuse en pied, nous avons utilisé un autre outil développé par OLI Systems : OLI Flowsheet. Il s'agit d'un simulateur de procédés en régime permanent, adapté aux systèmes polyphasiques comprenant une solution électrolytique. Il permet d'effectuer des bilans d'énergie et de matière, ainsi que des calculs de spéciation, pour différentes opérations unitaires classiques du génie des procédés (cf. Tableau 2-10).

Conventional	Multi-stage	Specialized	Control	Others
- Mixers - Splitter - Separator - Heat Exchange - Filter - Settler	- Absorber - Stripper / Distillation - LLE Extractor	- Reactors - Neutralizer - Precipitator - Saturator - RO Membrane - Autoclave	- Feedback - Feedforward - Manipulator - Virtual Stream Portal	- Compressor - Pump - Turbine - Incinerator

Tableau 2-10 : Exemples d'opérations unitaires disponibles dans OLI Flowsheet

Tout comme OLI STUDIO, le logiciel OLI Flowsheet possède une interface assez simple d'utilisation, dont on peut voir une illustration dans la Figure 2-2 ci-après.

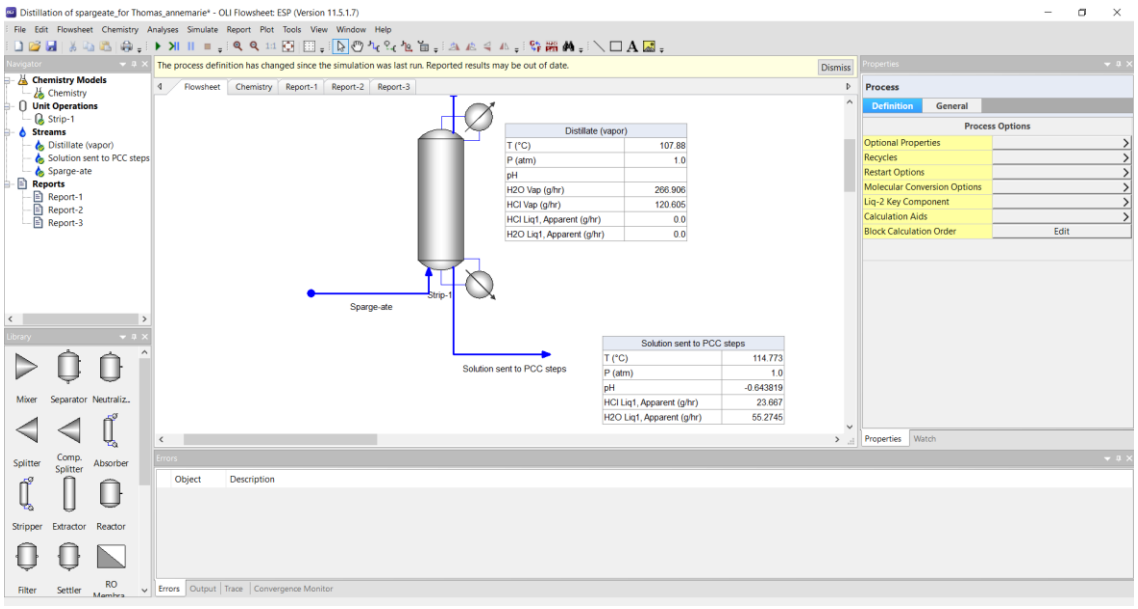


Figure 2-2 : Aperçu de l'interface de OLI Flowsheet

OLI Flowsheet propose également les outils « Sensitivity Analysis » et « Optimizer ». Ces outils ont été développés comme aide à la compréhension des processus en identifiant leurs variables clés, et pour leur optimisation.

III.2. COMSOL Multiphysics (simulation numérique)

COMSOL Multiphysics est un logiciel de résolution d'équations différentielles partielles basé sur la méthode des éléments finis. Il permet de simuler de nombreux problèmes physiques (mécanique des fluides et des solides, phénomènes de transport, acoustique, électromagnétisme…) dans lesquels intervient ce type d'équations. Il est aussi particulièrement adapté à la simulation de phénomènes couplés (par ex. transferts et réactions) ou multi-physiques dans des géométriques complexes. Sa structure comprend un noyau principal auquel sont associés des modules complémentaires qui fournissent des fonctionnalités spécifiques selon les applications ciblées. Son constructeur de modèles regroupe les différentes étapes de modélisation – définition de la géométrie et des propriétés des milieux/matériaux, maillage, spécification de la (ou des) physique(s), résolution du problème, visualisation et post-traitement des résultats pour calculer les grandeurs d'intérêt. Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation de COMSOL Multiphysics a permis de résoudre les équations de diffusion-réaction dans la couche de diffusion massique en extraction réactive, pour comparaison aux résultats obtenus à partir d'une expression implicite du facteur d'accélération du transfert.

III.3. MATLAB (simulation numérique)

Pour pouvoir se référer aux expériences du partenaire IFE, réalisées en réacteurs agités fermés (ou semi-fermés) maintenus à température constante, les modèles phénoménologiques développés pour les différentes étapes du procédé Aranda-Mastin ont essentiellement considéré ce type de réacteur. Dès lors, la résolution numérique a impliqué l'intégration de systèmes

d'équations différentielles ordinaires (ODE) représentant les bilans de matière transitoires sur les différents solides, espèces clés ou encore moments de la distribution de taille pour la résolution des bilans de population. Pour résoudre ces équations, nous avons utilisé la fonction *ode15s* de MATLAB. Cette fonction permet d'intégrer simultanément plusieurs équations différentielles temporelles à partir d'un état initial défini. Le système ODE peut être explicite, autrement dit de la forme $y' = f(t, y)$, ou bien implicite, c'est-à-dire de type $M(t, y)y' = f(t, y)$ avec $M(t, y)$ une matrice non singulière. Le solveur utilise une méthode à pas et ordre variables basée sur des formules de différentiation numérique et il est particulièrement adapté aux problèmes dits raides (c'est-à-dire pour lesquels des méthodes de Runge-Kutta vont avoir du mal à converger ou nécessiter un pas d'intégration très petit). La fonction *ode15s* peut également résoudre des systèmes d'équations algébro-différentielles (DAE), intervenant par exemple dans le cas de l'extraction réactive de HCl où le calcul du facteur d'accélération du transfert fait appel à une équation implicite.

En outre, la fonction *fminsearch* de MATLAB a été appliquée pour l'optimisation de la constante cinétique de dissolution de l'anorthosite. Elle repose sur la méthode de Nelder-Mead, méthode d'exploration heuristique qui ne fait pas appel à l'évaluation du gradient. Elle est capable de s'adapter à la topologie de la fonction objectif et de l'espace des solutions admissibles.

IV. Couplage entre PHREEQC / PhreeSCALE et MATLAB

Contrairement à OLI Studio, le logiciel PHREEQC possède l'avantage de pouvoir être facilement couplé avec différents outils de calcul numérique comme EXCEL, PYTHON, R ou encore MATLAB. En effet, le module iPHREEQC, modèle composant objet (COM) de PHREEQC, permet l'interfaçage avec ce type de logiciels.

L'interfaçage entre PhreeSCALE et MATLAB a été réalisé via la fonction *system* de Matlab qui demande au système d'exploitation d'exécuter une commande spécifiée. L'opération attend la fin de l'exécution de la commande avant de retourner à MATLAB et renvoyer la sortie de la commande dans la variable *status*.

Les trois étapes étudiées impliquant une phase aqueuse, ce type de couplage a été systématiquement mis en œuvre pour leur modélisation, que ce soit pour identifier un paramètre du modèle ou réaliser un calcul de spéciation en solution lors de la résolution des bilans de matière transitoires.

V. Conclusion

Ce chapitre a défini les différents outils numériques qui ont permis de résoudre les équations de bilan et d'équilibre relatives aux processus impliqués dans le procédé Aranda-Mastin, explicités dans le chapitre 1. Le fonctionnement et les capacités de PHREEQC, PhreeSCALE, et OLI Studio, logiciels de simulation thermodynamique, ont été d'abord explicités et comparés, car le calcul de la spéciation pour les systèmes complexes que le procédé

met en œuvre s'avère une tâche à la fois délicate et primordiale. Ainsi, le logiciel développé par OLI Systems a servi de référence pour les calculs thermodynamiques du fait de ses performances pour des systèmes variés (impliquant des solutions aqueuses concentrées et/ou plusieurs phases, y compris plusieurs liquides), tandis que les logiciels PHREEQC et PhreeScale dont les bases de données sont ouvertes et qui autorisent un couplage avec MATLAB ont été utilisés pour le développement des modèles dynamiques.

Outre ces outils privilégiés, le travail a également fait appel à un simulateur de procédés, OLI Flowsheet, pour faire le lien entre différentes étapes du procédé, et à un logiciel de simulation avancée, COMSOL, pour valider l'approche de la modélisation appliquée à l'extraction réactive.

Le chapitre suivant traite de la modélisation de la première des étapes du procédé Aranda-Mastin, la dissolution acide de l'anorthosite.

Chapitre 3 : Lixiviation de l'anorthosite de Gudvangen et précipitation de la silice amorphe.

I. Introduction

Ce chapitre s'intéresse à la modélisation de la première étape du procédé étudié dans le projet AlSiCal, à savoir la dissolution de l'anorthosite utilisant l'acide chlorhydrique comme réactif et la précipitation du premier produit à valoriser, la silice amorphe. Elle assure donc l'extraction de l'aluminium (et du calcium) de la roche par mise en solution avant purification ultérieure par précipitation.

I.1. Objectifs du modèle

L'objectif premier de la modélisation développée dans ce chapitre est de prédire la spéciation (en phase aqueuse et/ou solide) des éléments constituant l'anorthosite au cours de sa lixiviation acide, un maximum d'aluminium devant être extrait en solution. De plus, le modèle proposé doit fournir les moyens d'étudier la sensibilité de la vitesse globale de dissolution de la roche aux principales variables opératoires : concentration de HCl utilisée, température, concentration du minerai dans la suspension et distribution granulométrique des particules traitées. Il s'agit aussi de déterminer la fenêtre opératoire permettant d'obtenir le premier solide d'intérêt (silice amorphe) avec une pureté élevée et une durée d'opération réduite. Enfin, le modèle doit également permettre d'extrapoler les performances du procédé à l'échelle industrielle.

I.2. Stratégie mise en place pour la modélisation de la lixiviation de l'anorthosite

Comme vu au chapitre 1, l'anorthosite de Gudvangen, possédant un rapport molaire anorthite/albite de 65/35, est un matériau particulièrement bien adapté à la lixiviation. De plus, il s'agit de la composition pour laquelle des données cinétiques de dissolution sont disponibles dans la littérature (Gjelsvik, 1980). En conséquence, tout au long de la thèse, les modèles ont été développés en partant de ce type d'anorthosite. On considèrera également pour la plus grande partie de l'étude que la roche traitée est exempte d'impuretés donc uniquement composée du plagioclase, mais on examinera cependant ponctuellement le devenir du fer, la principale d'entre elles. Il est à noter que cet élément, présent principalement sous la forme d'oxyde(s), peut être au moins partiellement éliminé grâce à une séparation magnétique préliminaire (Wanvik, 2010).

Une description réaliste du réacteur de dissolution doit à la fois prendre en compte les aspects thermodynamiques et cinétiques qui sont étroitement couplés :

- La cinétique de dissolution contrôle la quantité d'éléments présents dans la solution et peut donc influer sur la thermodynamique du système.

- La modélisation thermodynamique permet de déterminer l'activité du proton qui intervient dans les lois cinétiques et donne accès à la spéciation des éléments dissous - en solution et/ou sous la forme de nouvelle(s) phase(s) précipitée(s).

Ainsi, pour atteindre les objectifs mentionnés précédemment, la méthodologie suivie a été d'étudier tout d'abord la thermodynamique du système (composé du minerai et de la solution de HCl, dont la concentration maximale est à fixer). L'objectif était ici d'évaluer dans quelles conditions l'anorthosite peut être dissoute en donnant comme unique phase solide la silice amorphe recherchée.

Puis, la cinétique de lixiviation a été étudiée par le biais d'un modèle classique de réaction à solide consommable, à savoir le modèle à cœur rétrécissant. Comme vu au chapitre 1, c'est en effet ce modèle qui a été préconisé pour l'anorthosite dans les études antérieures, les phases solides précipitées formant un dépôt en surface des particules au cours de la dissolution, conduisant à conserver la granulométrie initiale. Il s'est donc agit ici de déterminer l'(les) étape(s) limitante(s) du processus – parmi la réaction de surface, la diffusion dans la couche poreuse et/ou le transfert externe – et d'identifier la loi de vitesse correspondante. Les prédictions du modèle après optimisation ont été par la suite confrontées aux résultats expérimentaux obtenus à l'IFE au cours du projet européen.

Enfin, la transposition de ces résultats batch à un fonctionnement en continu a été évaluée, en s'intéressant à différentes configurations de réacteurs, telles qu'un unique réacteur agité continu ou une cascade de réacteurs opérant à co-courant ou à contre-courant des phases (solution acide et solide).

II. Etude thermodynamique du système

En l'absence de données expérimentales concernant la formation possible de sous-produits au cours de la dissolution de l'anorthosite, cette étude s'est principalement basée sur la comparaison des prédictions de deux logiciels (avec leurs bases de données géochimiques associées) : OLI Studio-Stream Analyzer (version 10.0.2) et PHREEQC. Il a fallu également déterminer les modèles de coefficients d'activité les plus adaptés pour la représentation du système électrolytique.

II.1. Définition du système

L'anorthosite de Gudvangen peut être décrite comme une solution solide d'anorthite et d'albite $(CaAl_2Si_2O_8)_x(NaAlSi_3O_8)_{1-x}$ avec x=0,65. On la notera $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ dans le reste du manuscrit. Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique fait intervenir les espèces suivantes en solution : H_2O, HCl, Al, Ca, Si et Na. Avant de s'intéresser au système complet comportant la roche, nous avons d'abord évalué la pertinence de différents modèles thermodynamiques pour représenter les propriétés de la solution mère de HCl.

II.2. Description thermodynamique du système HCl-H_2O

Le traitement de la roche s'opérant en solution, nous avons dans un premier temps déterminé l'influence de la teneur massique en HCl et de la pression opératoire sur la température d'ébullition du mélange HCl-H_2O. La gamme de pression explorée a été ici restreinte au domaine [1-5] bar, opérer la dissolution sous pression entraînant en effet un surcoût.

Le cas d'étude est défini comme suit : dans 1 kg d'eau on ajoute jusqu'à 600 g de HCl (correspondant à un pourcentage massique de 37,5%) à différentes pressions (1, 3 et 5 bar) et on détermine la valeur du point d'ébullition du système HCl-H_2O. Ce calcul a été réalisé avec le logiciel OLI et sa base de données AQ, en utilisant la fonction « Survey – Bubble point ».

Comme on peut le constater sur la Figure 3-1, la température d'ébullition du mélange commence par augmenter à concentration croissante de HCl, atteignant ainsi un maximum, avant de s'effondrer rapidement au-delà. Les valeurs de ce maximum dépendent de la pression (cf. croix sur la Figure 3-1) et permettent de délimiter la zone d'intérêt du procédé de lixiviation en termes de température et concentration de HCl : $20°C \leq T \leq 160°C$ et $[HCl]_0 \leq 20\%$ massique. Cette teneur maximale correspond à l'azéotrope du mélange.

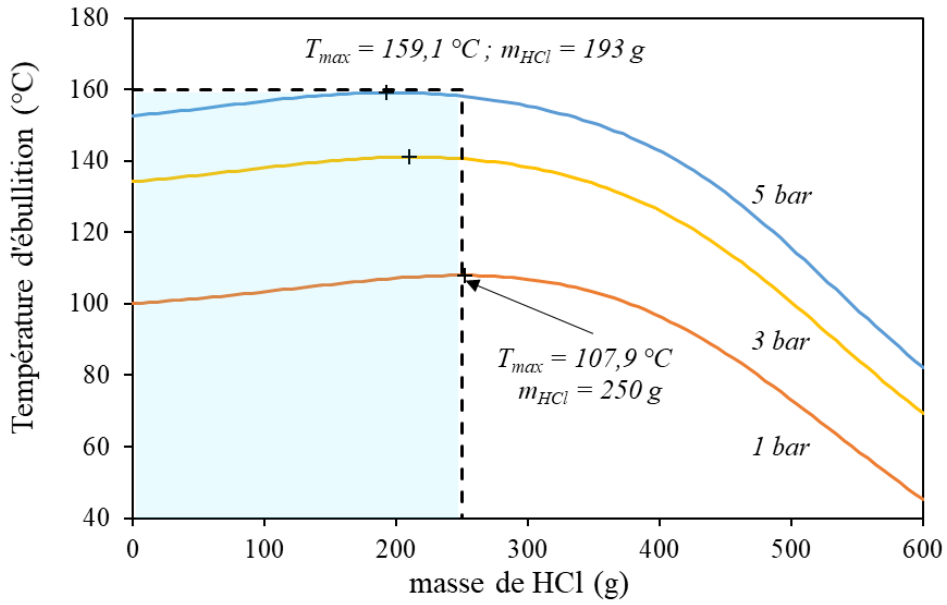


Figure 3-1 : Température d'ébullition du système HCl-H_2O à 1, 3 et 5 bar, en fonction de la masse de HCl ajoutée à 1 kg d'eau (calcul réalisé avec OLI/AQ)

La description de la phase aqueuse en présence de fortes concentrations en espèces ioniques nécessite l'application de modèles de coefficients d'activité, dont les équations et domaines d'utilisation ont été détaillés au chapitre 1 (§ III.1.1). Comme évoqué précédemment, deux outils peuvent être utilisés pour mettre en œuvre ces calculs thermodynamiques :

- OLI Studio (v10.0) (Anderko et al., 2002) avec sa base de données thermodynamiques Aqueous (AQ), la force ionique ne dépassant pas 30 $mol.kg_{eau}^{-1}$ dans cette première étape (cf. Figure 3-3),

- PHREEQC (v3.3) de l'USGS (Parkhurst and Appelo, 2013), dont les bases de données associées reposent sur l'utilisation des modèles B-dot, SIT ou Pitzer.

Cependant, comme mentionné dans le chapitre 2, la base de données de OLI Studio n'est pas facilement modifiable et il est très difficile de coupler ce logiciel à d'autres outils numériques pour l'automatisation de calculs ou l'identification de paramètres. Dans ces conditions, le modèle de réacteur développé a fait appel au logiciel de calcul géochimique PHREEQC, qui permet facilement ce type d'interfaçage, ainsi que l'intégration des bilans rencontrés dans les modèles à solide consommable. Ses prédictions en termes de spéciation ont été au préalable validées sur la base de données expérimentales (lorsque disponibles) et/ou de résultats obtenus avec le logiciel OLI Studio, utilisé ici comme référence pour les calculs d'équilibre.

D'après les travaux de Saravi et coll. (Saravi et al., 2018), HCl dissous se présente principalement sous la forme des ions Cl^- et H_3O^+ en solution aqueuse pour des teneurs massiques inférieures à 50%. En revanche à de plus fortes concentrations en HCl, la teneur en espèce moléculaire ($HCl_{(aq)}$) augmente significativement, pouvant éventuellement donner lieu à la formation d'une phase non miscible à l'eau. Comme la concentration maximale en HCl considérée ici ne dépasse pas celle de l'azéotrope (20% massique), ni la formation de cette seconde phase, ni l'espèce $HCl_{(aq)}$ n'ont été prises en compte dans la description thermodynamique qui suit.

De façon à choisir le modèle de coefficients d'activité le plus adapté à la description de la solution aqueuse sur la gamme opératoire d'intérêt, les prédictions des différents modèles cités au-dessus ont été comparées en termes de la valeur du coefficient d'activité du proton $\gamma_{(H+)}$ en fonction de la molalité de HCl à différentes températures (25°C et 100°C). Le modèle B-dot est celui associé par défaut à la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012) de PHREEQC. Pour le modèle SIT, on a utilisé l'expression du coefficient d'interaction binaire (H^+/Cl^-) proposée par Xiong (Xiong, 2006) en fonction de la température (cf. Tableau 3-1). Pour le modèle de Pitzer, les paramètres d'interaction de la publication de Christov et Moller (Christov and Moller, 2004) ont été traduits au « format » PHREEQC (cf. équation (II.3)).

Ces résultats théoriques ont été aussi confrontés sur la Figure 3-2 à des valeurs expérimentales issues de travaux antérieurs de la littérature (Robinson and Harned, 1941 ; Mesmer and Holmes, 1992). Ces valeurs du coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ ont été obtenues à partir de mesures potentiométriques (Harned and Ehlers, 1933) ou d'enthalpies de dilution de $HCl_{(aq)}$ (Holmes et al., 1987).

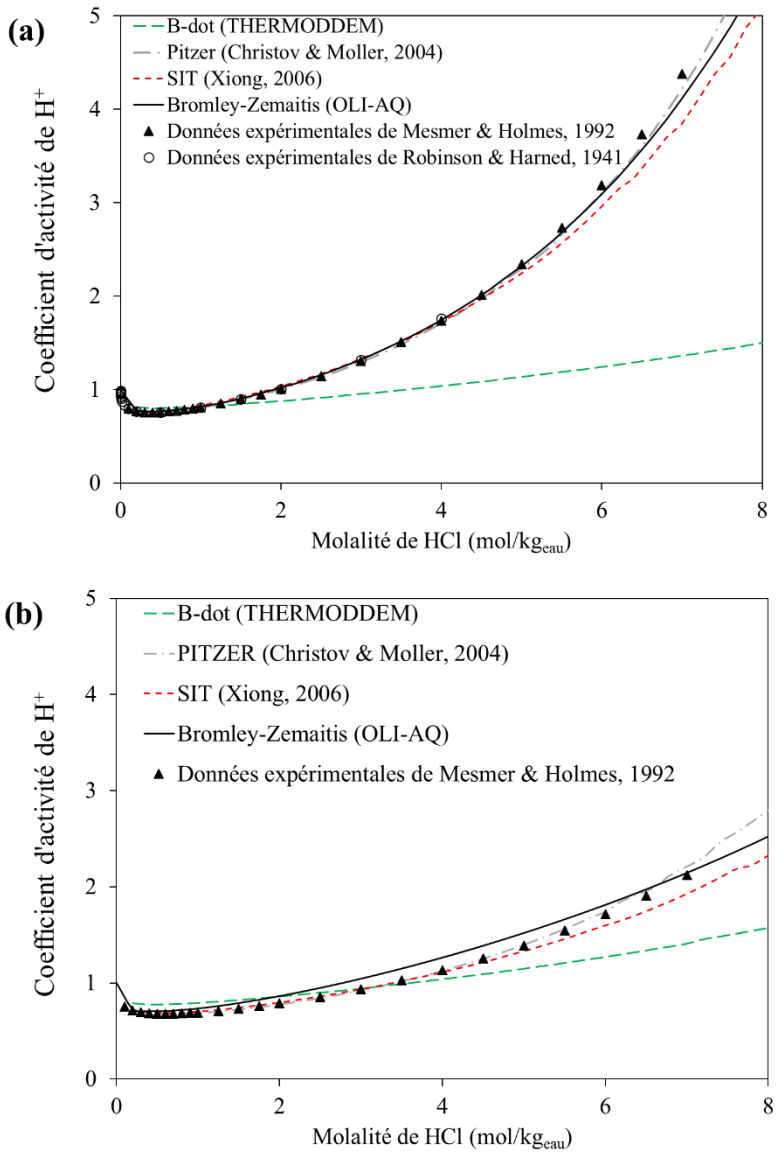


Figure 3-2 : Prédiction de différents modèles thermodynamiques pour le système HCl-H_2O et comparaison à des données expérimentales de la littérature : évolution du coefficient d'activité de H^+ en fonction de la molalité de HCl (a) à 25°C et (b) à 100°C

D'après la Figure 3-2, les prédictions des différents modèles de coefficients d'activité coïncident jusqu'à une molalité de HCl de 2 $mol.kg_{eau}^{-1}$ (ce qui correspond à 7% en masse de HCl dans la solution aqueuse). Sur cette gamme, $\gamma_{(H+)}$ est légèrement inférieur à 1. Au-delà de 2 $mol.kg_{eau}^{-1}$, $\gamma_{(H+)}$ augmente de façon importante et le modèle B-dot s'écarte significativement des autres (l'écart relatif à 20% de HCl (7 $mol.kg_{eau}^{-1}$) étant de 66% à 25°C contre 33% à 100°C) , tandis que le modèle SIT s'avère tout aussi précis que les modèles plus complexes de Pitzer et de Bromley-Zemaitis. Compte tenu du faible nombre de paramètres requis pour le modèle SIT et de la possibilité de son couplage avec différentes bases de données géochimiques via le logiciel PHREEQC, ce modèle s'avère donc particulièrement intéressant à considérer pour la description de la phase aqueuse du procédé de dissolution.

II.3. Description thermodynamique du système H_2O-HCl-Al-Ca-Si-Na

En continuité avec l'étude précédente, la thermodynamique du système H_2O-HCl-Al-Ca-Si-Na a été ensuite modélisée. Comme il n'existe pas dans la littérature de modèle de Pitzer paramétrisé pour ce système, nous avons choisi de construire un modèle thermodynamique, en utilisant comme point de départ la base de données Thermoddem développée par (Blanc et al., 2012), dont les constantes d'équilibre des différentes espèces sont décrites pour un intervalle de température compris en 25°C et 300°C. Cette base de données a été complétée en ajoutant des paramètres d'interaction binaire de type SIT pour les paires d'ions (H^+/Cl^-), (Na^+/Cl^-), (Ca^{2+}/Cl^-) et (Al^{3+}/Cl^-). Les expressions polynomiales proposées par Xiong (Xiong, 2006) en fonction de la température ont été appliquées pour les trois premières, tandis que pour la paire (Al^{3+}/Cl^-) un paramètre d'interaction constant extrait de la base de données Thermochimie (Giffaut et al., 2014) a été utilisé. On retrouve dans le Tableau 3-1 l'expression de ces paramètres d'interaction renseignée au format PHREEQC.

Paire d'ions	***Expression du paramètre d'interaction (T température en K)***	***Référence***
(H^+/Cl^-)	$0{,}123 - 1{,}26\cdot10^{-4}\cdot(T - 298{,}15) - 5{,}39\cdot10^{-7}\cdot(T^2 - 298{,}15^2)$	(Xiong, 2006)
(Ca^{2+}/Cl^-)	$0{,}162 + 5{,}98\cdot10^{-4}\cdot(T - 298{,}15) - 1{,}64\cdot10^{-6}\cdot(T^2 - 298{,}15^2)$	(Xiong, 2006)
(Na^+/Cl^-)	$0{,}0475 + 5{,}82\cdot10^{-4}\cdot(T - 298{,}15) - 9{,}54\cdot10^{-7}\cdot(T^2 - 298{,}15^2)$	(Xiong, 2006)
(Al^{3+}/Cl^-)	0,33	(Giffaut et al., 2014)

Tableau 3-1 : Compilation des paramètres SIT inclus dans la base de données construite à partir de Thermoddem

On peut noter qu'aucune interaction impliquant des espèces de Si n'est considérée dans le modèle, puisque le silicium se présente principalement sous la forme d'acide silicique neutre $Si(OH)_{4(aq)}$ en solution acide (Sjöberg, 1996), et que les interactions SIT principales concernent les espèces ioniques de charges opposées.

Les résultats du modèle thermodynamique ainsi défini ont été comparés à ceux de OLI/AQ, en s'intéressant spécifiquement dans un premier temps à la description de la phase aqueuse électrolytique – c'est-à-dire en n'autorisant dans les calculs aucune phase solide à précipiter (même celles dont l'indice de saturation est supérieur à 0). Nous avons ici évalué sur la Figure 3-3 le coefficient d'activité du proton, ainsi que la force ionique d'une solution aqueuse obtenue en mettant en contact 200 g d'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ avec 1 kg d'eau et une quantité croissante de HCl (jusqu'à 250 g) (en accord avec les données du brevet (Aranda and Mastin, 2015)). Les autres conditions opératoires sont T = 95°C et P = 1 atm.

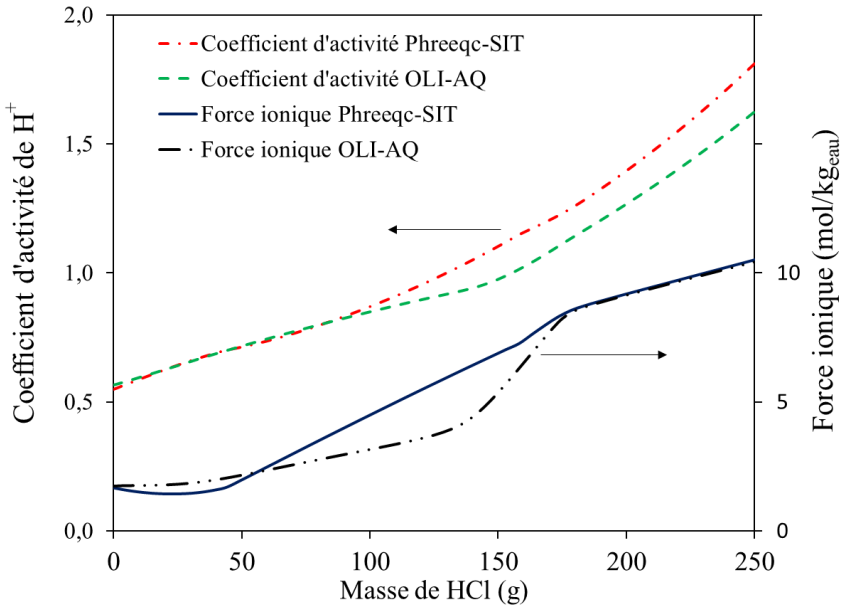


Figure 3-3 : Évaluation des modèles OLI/AQ et PHREEQC/SIT pour le système H_2O-HCl-Al-Ca-Si-Na : comparaison du coefficient d'activité de H^+ et de la force ionique en fonction de la molalité de HCl.
Les calculs sont réalisés à 95°C et 1 atm, en mettant en contact 200 g d'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ avec 1 kg d'eau et différentes quantités de HCl, et en n'autorisant aucune phase solide à précipiter

Les deux modèles prédisent une augmentation de $\gamma_{(H+)}$ de 0,56 pour la solution aqueuse sans acide à 1,6 (courbe verte pour OLI/AQ) ou 1,8 (courbe rouge pour PHREEQC/SIT) pour 250 g de HCl ajoutés (correspondant à une concentration initiale de HCl de 20% massique). La force ionique, quant à elle, augmente de 1,7 à 10,4 $mol.kg_{eau}^{-1}$ sur cette gamme. La correspondance entre les deux calculs est considérée comme suffisamment proche pour valider le modèle SIT pour le système complet : l'écart absolu est au maximum de 0,2 pour le coefficient d'activité et de 2 $mol.kg_{eau}^{-1}$ pour la force ionique.

II.4. Description des phases solides

En plus de décrire fidèlement les propriétés de la phase aqueuse, le modèle thermodynamique doit représenter les différents équilibres solide-liquide en présence pour prédire les conditions de formation des différents (sous-)produits solides obtenus à partir de la dissolution de l'anorthosite. Comme expliqué précédemment, nous avons choisi de prendre en compte les phases solides décrites dans la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012), qui comprend 128 phases solides contenant les éléments Na, Ca, Al, Si et/ou Cl. La base de données géochimique (GE) associée au modèle AQ de OLI comprend 58 solides pour le même système. Les deux bases ont alors été harmonisées, conduisant à écarter cinq solides de la base Thermoddem (heulandite(Ca), beidellite(Ca), gismondine, chabazite, et phillipsite(Na)) et un solide de celle de OLI/AQ ($AlOHCl_2$). De plus, parmi les solides qui peuvent exister à l'équilibre, le quartz a été écarté, car la silice amorphe est la phase la plus susceptible de se former par précipitation du silicium dissous à des températures et pressions similaires (Gjelsvik, 1980 ; Daval et al., 2011).

Une comparaison des deux modèles a été effectuée en utilisant les mêmes conditions que précédemment (1 kg d'eau, 200 g d'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ et jusqu'à 250 g de HCl, à 95°C et 1 atm), mais en prenant en compte cette fois les phases solides pouvant de se former.

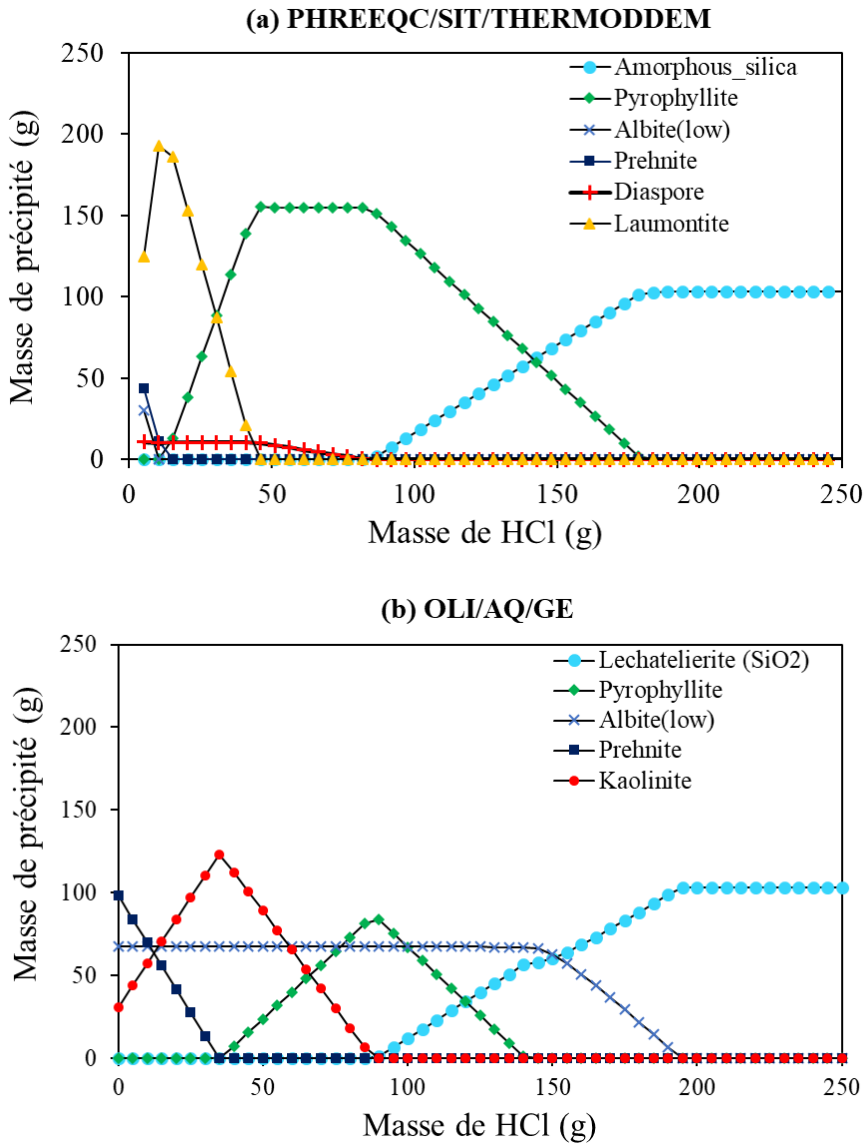


Figure 3-4 : Phases solides stables issues des équilibres solide-liquide calculés avec 200 g d'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ à 95°C et P_{atm} en fonction de la quantité de HCl ajoutée à 1 kg d'eau : comparaison entre (a) PHREEQC/SIT/Thermoddem et (b) OLI/AQ/GE (après harmonisation des bases de données)

Comme l'illustre la Figure 3-4, les phases solides stables calculées par les deux modèles ne sont pas exactement les mêmes, ce qui s'explique par des données thermodynamiques légèrement différentes. En effet, les énergies libres standards de formation de l'anorthite, de l'albite(low) et de la laumonite, reportées dans le Tableau 3-2, diffèrent de plus de 15 $kJ.mol^{-1}$ entre les deux bases de données. En particulier, la phase albite(low) apparaît beaucoup plus stable d'après la base AQ, ce qui explique pourquoi elle a un domaine d'existence bien plus large sur la Figure 3-4b.

Nom de la phase	***Formule Chimique***	***Energie de Gibbs de formation à 298,15 K (kJ.mol^{-1})***		***Différence (kJ.mol^{-1})***
		Thermoddem	OLI/AQ/GE	
Anorthite	$Ca(Al_2Si_2)O_8$	-4008,3	-3992,7	-15,5
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-3793,9	-3789,0	-4,9
Albite(low)	$NaAlSi_3O_8$	-3711,6	-3761,8	50,1
Prehnite	$Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$	-5822,6	-5817,9	-4,7
Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	-5266,1	-5255,0	-11,1
Laumontite	$Ca(Al_2Si_4)O_{12}:4H_2O$	-6698,4	-6681,9	-16,4
Amorphous_silica /Lechatelierite	SiO_2	-850,4	-849,0	-1,4
Diaspore	AlO(OH)	-922,7	-913,8	-9,0

Tableau 3-2 : Énergies de Gibbs de formation à 298,15 K des principaux minéraux impliqués dans les équilibres solide-liquide lors de la lixiviation de l'anorthosite dans HCl-H_2O : comparaison entre Thermoddem (https://thermoddem.brgm.fr/) et OLI/AQ/GE (valeurs obtenues par calcul d'équilibre pour 1 mole de solide et 1 kg d'eau)

Comme nous ne disposons pas de données expérimentales de spéciation liquide-solide permettant de préciser les valeurs d'enthalpie libre qui diffèrent le plus, nous avons choisi de conserver les données thermodynamiques de la base Thermoddem.

De plus, malgré ces différences, on peut noter que la quantité totale de HCl nécessaire pour récupérer entièrement l'aluminium en solution est cohérente entre les deux modèles (environ 180 g de HCl pour 200 g d'anorthosite dans 1 kg d'eau), et le seul solide résiduel est alors une phase de silice pure.

Par ailleurs, pour valider les prédictions du modèle retenu en termes de solubilité de la silice, nous avons utilisé les données expérimentales disponibles dans la littérature (Felmy et al., 1994 ; Gunnarsson and Arnórsson, 2000) pour NaCl-H_2O à 25°C et 100°C (Figure 3-5a) et HCl-H_2O à 23°C et 47°C (Figure 3-5b). Il s'agit des seules données expérimentales d'intérêt que nous avons pu trouver ; elles sont cependant pertinentes, car elles correspondent à des conditions proches de celles qui pourraient se retrouver en fin de dissolution (fortes concentrations en chlorures et présence de silice précipitée).

On constate que le modèle retranscrit très bien les valeurs de solubilité de la silice amorphe mesurées dans l'eau à 25°C pour des quantités croissantes de NaCl (jusqu'à 6 mol.kg_{eau}^{-1}). A 100°C, l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées atteint jusqu'à 30% pour les molalités intermédiaires de NaCl (1,5 et 2,5 mol kg_{eau}^{-1}), mais il se réduit pour les molalités plus élevées. Pour les mélanges HCl-H_2O, les différences entre les prédictions du modèle et les données de Felmy et coll. (Felmy et al., 1994) sont plus importantes, avec une surestimation de la solubilité calculée allant jusqu'à un facteur 2. Cependant, il existe également des divergences importantes entre les valeurs de solubilité de $SiO_{2(am)}$ reportées par Gunnarsson et Arnórsson

(Gunnarsson and Arnórsson, 2000) et Felmy et coll. (Felmy et al., 1994) dans l'eau. De plus, on peut souligner que la dépendance à la température est correctement représentée par le modèle (avec une augmentation de la solubilité de la silice d'un facteur 1,5 environ entre 23°C et 47°C).

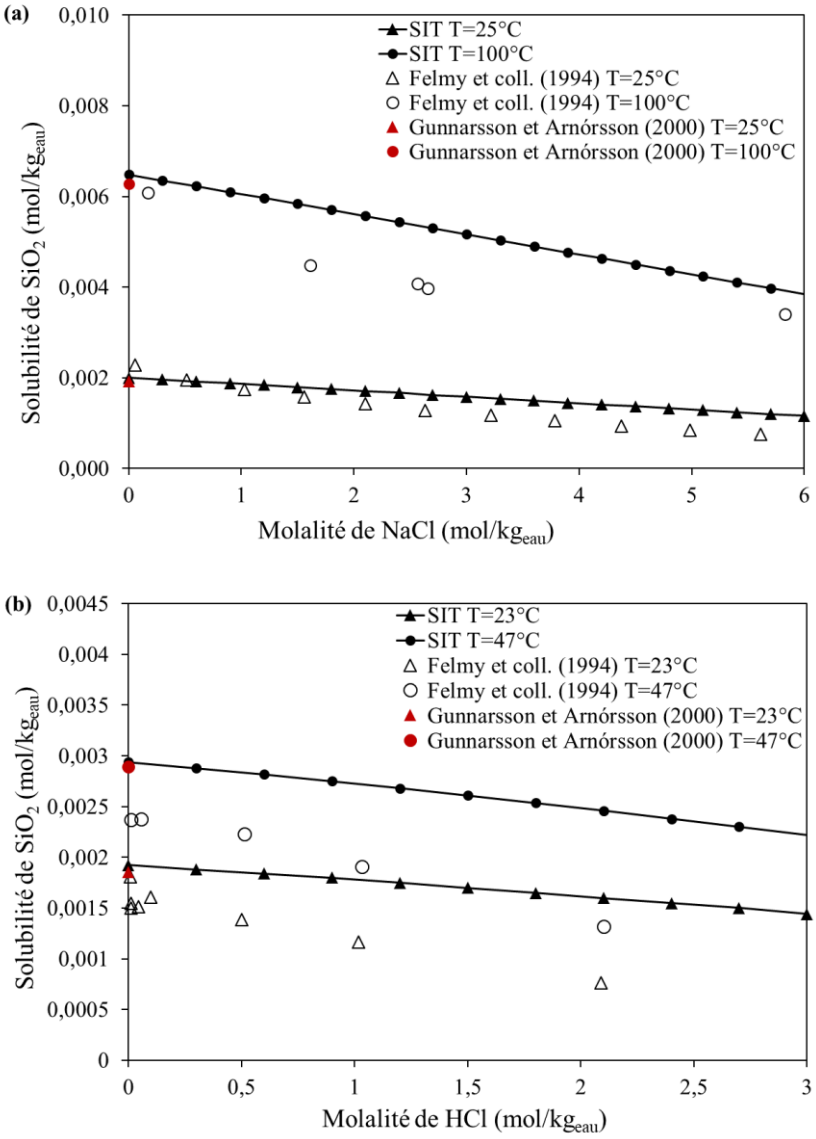


Figure 3-5 : Comparaison entre les calculs du modèle thermodynamique PHREEQC/SIT/Thermoddem et des données expérimentales de la littérature pour la solubilité de la silice amorphe à différentes températures dans (a) NaCl-H_2O et (b) HCl-H_2O

II.5. Étude paramétrique des conditions opératoires du procédé de lixiviation

Sur la base du modèle thermodynamique précédent, nous avons étudié l'effet des conditions opératoires sur la lixiviation de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ dans HCl-H_2O. Le premier paramètre étudié concerne la quantité de HCl utilisée pour la lixiviation de la roche. Le deuxième paramètre concerne l'influence du rapport solide/liquide dans la suspension à traiter, qui varie entre 5 et 25% massique (conditions mentionnées dans le brevet (Aranda and Mastin, 2015)). Pour 1 kg d'eau et une quantité maximale de 250 g de HCl, cette gamme de rapport

initial solide/liquide correspond à une quantité initiale d'anorthosite dans le système comprise entre 65 et 315 g. Les diagrammes de prédominance des phases à 95°C, montrant la spéciation des éléments principaux issus de l'anorthosite (Na, Al, Ca et Si), sont représentés sur la Figure 3-6. Ces diagrammes révèlent que, quel que soit le rapport solide-liquide initial, la lixiviation de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ peut conduire à la dissolution complète de Na, Ca et Al (sous forme des espèces aqueuses Na^+, Ca^{2+} et Al^{3+}) à condition d'ajouter une quantité d'acide suffisante, tandis que le silicium se retrouve alors principalement sous forme de silice amorphe précipitée. De plus, l'augmentation de la concentration solide de la suspension ne modifie pas les équilibres solide-liquide, mais conduit logiquement à une plus grande quantité de HCl nécessaire pour atteindre la dissolution complète de l'aluminium.

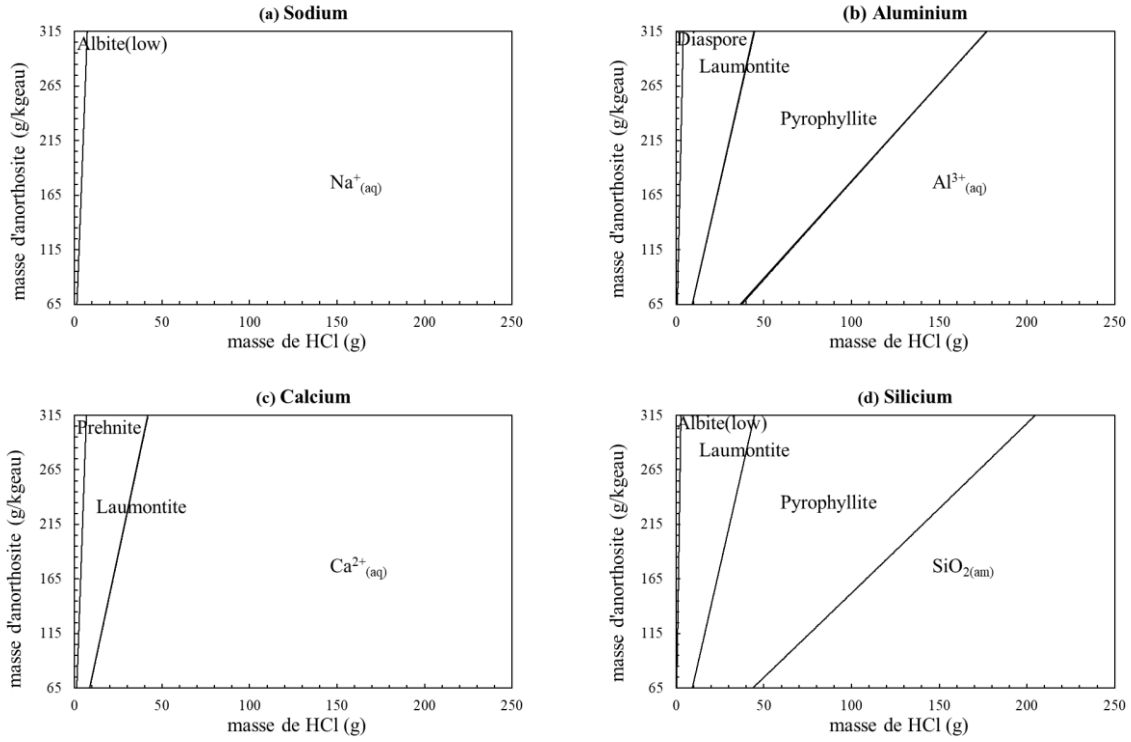


Figure 3-6 : Influence de la quantité d'anorthosite et de celle d'acide chlorhydrique sur l'équilibre du système anorthosite-HCl-H_2O (T = 95 °C ; 1 kg d'eau). Diagrammes de prédominance des phases pour (a) Na, (b) Al, (c) Ca, et (d) Si.

Quant à l'influence de la température, il est mis en évidence sur la Figure 3-7 que ce paramètre ne joue pas de rôle majeur sur les équilibres solide-liquide du système. En particulier, le modèle prédit que la pyrophyllite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) est, de toutes les phases contenant de l'aluminium, la plus stable entre 20°C et 160°C avant dissolution totale de l'aluminium. On peut cependant noter l'apparition possible d'une autre espèce ionique pour l'aluminium au-dessus de 150°C - $AlH_3SiO_4^{2+}$ au lieu de Al^{3+}. Ce complexe aqueux pouvant immobiliser le silicium en solution doit donc être évité en limitant la température de fonctionnement à 150°C.

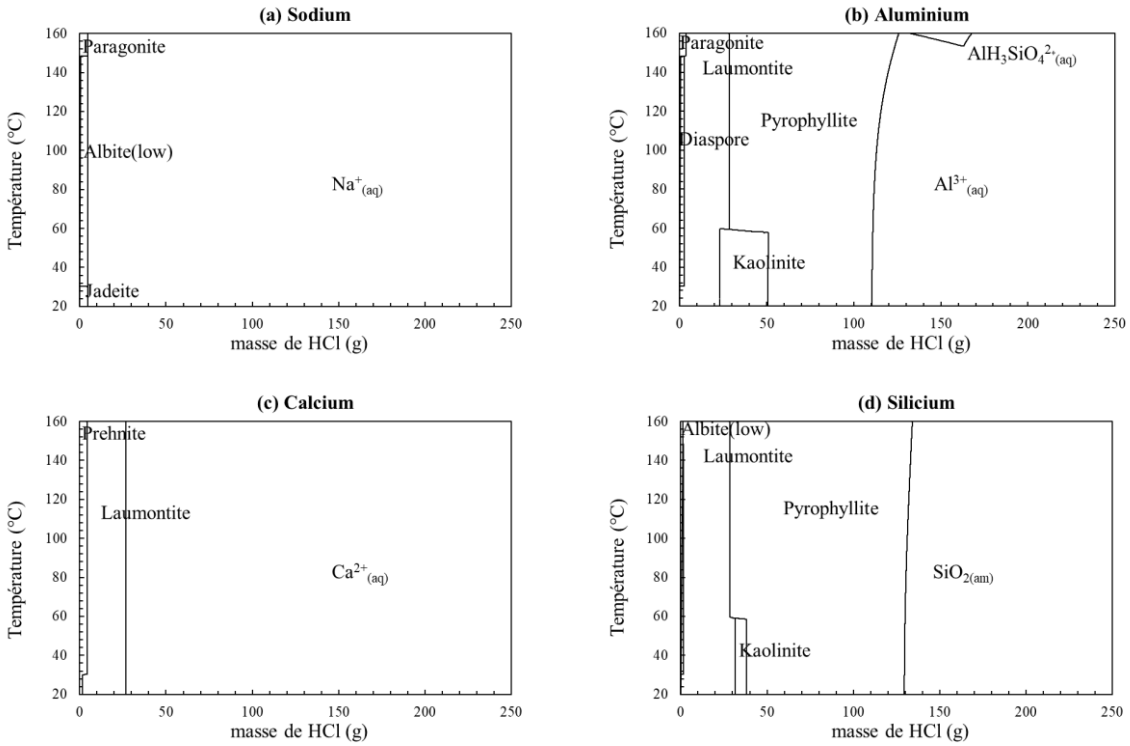


Figure 3-7 : Influence de la température et de la quantité de HCl sur l'équilibre du système anorthosite-HCl-H_2O (200 g d'anorthosite ; 1 kg d'eau). Diagrammes de prédominance des phases pour (a) Na, (b) Al, (c) Ca, et (d) Si.

II.6. Prise en compte d'une impureté : le fer

L'anorthosite de Gudvangen, $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ décrite jusqu'ici peut être considérée comme idéale, car elle est composée uniquement des éléments Ca, Na, Al et Si. Cependant les anorthosites étudiées expérimentalement par l'IFE contiennent de nombreuses impuretés, notamment du fer qui représente, en termes de pourcentage massique, l'impureté prédominante. Comme évoqué dans l'introduction, ce fer peut être au moins partiellement éliminé grâce à une séparation magnétique préliminaire. Le Tableau 3-3 montre à titre d'illustration la composition d'une anorthosite de Gudvangen type, avant (Anorthosite A) et après séparation magnétique (Anorthosite B). On peut remarquer ici que l'Anorthosite A semble présenter un léger déficit en Na par rapport à la stœchiométrie reportée par (Gjelsvik, 1980) (avec ici Ca/Na=2,5 contre 1,9 pour Gjelsvik).

	Anorthosite A	**Anorthosite B**
%mass. SiO_2	49,89	51,45
%mass. Al_2O_3	30,52	30,43
%mass. Fe_2O_3	0,86	0,27
%mass. TiO_2	0,08	0,02
%mass. MgO	0,24	0,00
%mass. CaO	14,84	13,81
%mass. Na_2O	3,22	3,75
%mass. K_2O	0,26	0,19
%mass. SrO	0,08	0,09

Tableau 3-3 : Composition d'anorthosites étudiées par l'IFE. Ces compositions ont été obtenues par ICP-MS après digestion

Un diagramme de prédominance du fer a alors été réalisé via PHREEPLOT pour une anorthosite de Gudvangen $Ca_{0,62}Fe_{0,03}Na_{0,35}$, dont le rapport Fe/Ca a été fixé d'après le Tableau 3-3 (Anorthosite A).

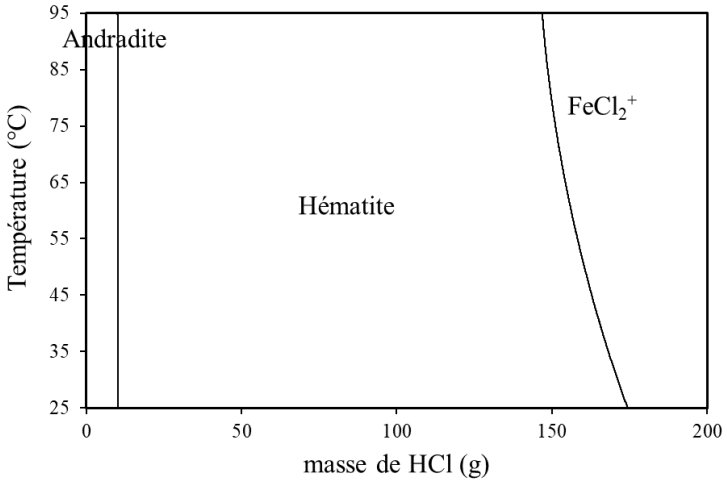


Figure 3-8 : Influence de la température et la molalité de HCl sur l'équilibre du système anorthosite ($Ca_{0,62}Fe_{0,03}Na_{0,35}$)-HCl-$H_2O$ (200 g d'anorthosite ; 1 kg d'eau). Diagramme de prédominance des phases pour Fe prédit par PHREEQC/SIT/Thermoddem.

Ce diagramme indique que pour les quantités de HCl nécessaires à la récupération de tout l'aluminium (environ 180 g de HCl pour 200 g d'anorthosite dans 1 kg d'eau, cf. II.4), le fer est essentiellement sous forme dissous et il ne devrait pas altérer significativement la pureté de la silice. Dans la suite de ce chapitre, on ne considèrera donc pas sa présence.

II.7. Conclusions sur l'étude thermodynamique du procédé de lixiviation

Trois enseignements principaux peuvent être tirés de l'étude thermodynamique de la lixiviation de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ dans une solution d'acide chlorhydrique :

- La principale limite du procédé est liée à la température de bulle de la solution de HCl, qui diminue fortement au-dessus de ~20% massique de HCl. C'est pourquoi nous nous sommes restreints à la concentration azéotropique comme solution de départ.
- Le modèle thermodynamique proposé, associant le modèle de coefficients d'activité SIT et la base de données Thermoddem de PHREEQC, est capable de prédire de façon satisfaisante l'activité de H^+ et la solubilité de la silice amorphe pour des conditions opératoires proches de celles d'intérêt ($20°C \leq T \leq 150°C$, $[HCl]_0 \leq 20\%$ massique).
- Pour cette gamme opératoire et un rapport solide/liquide élevé (jusqu'à 25% en masse), les calculs d'équilibre prévoient qu'une dissolution complète de Na, Ca et Al - sous forme d'espèces aqueuses Na^+, Ca^{2+} et Al^{3+} - peut être réalisée, avec la précipitation de silice amorphe comme unique phase solide.

La fenêtre opératoire d'intérêt du point de vue thermodynamique ayant été définie, l'étape suivante de la modélisation du procédé concerne la cinétique de lixiviation de la roche.

III. Modèle cinétique et détermination des conditions de fonctionnement optimales pour la dissolution acide de l'anorthosite

L'activité du proton $a_{(H+)}$ étant un paramètre clé de la vitesse de dissolution du minerai, des calculs couplés de thermodynamique et de cinétique de dissolution sont nécessaires pour prédire les performances du réacteur de lixiviation en fonction des entrants du procédé, c'est-à-dire la température, la concentration de HCl, la fraction solide dans la suspension, et la distribution de taille de particules. Comme expliqué précédemment, l'outil PHREEQC associé à la base de données SIT/Thermoddem a été préféré en raison de sa plus grande flexibilité et de ses possibilités d'interfaçage avec des logiciels de calculs avancés, comme MATLAB®.

Cette section décrit le modèle de dissolution de l'anorthosite développé pour le cas d'un réacteur batch et le couplage réalisé entre les calculs cinétiques et thermodynamiques. Pour ce modèle, l'anorthosite de Gudvangen et une réaction liquide-solide de type cœur rétrécissant sont considérées. Ce modèle est ensuite évalué par rapport aux données expérimentales disponibles dans la littérature de référence (Gjelsvik, 1980) et celles obtenues dans le cadre du projet AlSiCal. Enfin, l'analyse de sensibilité de ce modèle vis-à-vis des principaux paramètres opératoires permet de déterminer la fenêtre de fonctionnement adéquate pour le réacteur de lixiviation.

III.1. Modèle de cœur rétrécissant avec taille de particule constante et réaction de surface limitante

Nous avons ici étudié la dissolution de particules d'anorthosite en partant de différentes classes de taille de particules. La solution aqueuse de HCl est supposée parfaitement mélangée, et la concentration de solide homogène dans le réacteur. Les conditions opératoires choisies correspondent à celles préconisées par l'étude thermodynamique précédente pour obtenir une dissolution complète de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} et la silice amorphe comme seul produit solide, c'est-à-dire : concentration en HCl proche de la composition azéotropique, rapport S/L < 25% massique, et T ≤ 150°C.

Comme mentionné plus haut, Gjelsvik (Gjelsvik, 1980) indique que la lixiviation acide de l'anorthosite correspond à un processus à cœur rétrécissant, avec une précipitation de la silice amorphe (poreuse) en surface des noyaux réactifs et une taille des particules pouvant être considérée comme constante. De plus, ses mesures expérimentales d'extraction de l'aluminium pour de l'anorthosite finement broyée (de diamètre inférieur à 100 µm) montrent un effet important de la température sur l'efficacité de la lixiviation opérée dans une solution de HCl à 20% en masse (voir Figure 3-12b) : la quantité extraite au bout de 2 h passe ainsi de 50% à 85% lorsque la température est augmentée de 80°C à 100°C. Ceci suggère que le processus de lixiviation est contrôlé par la réaction chimique de surface (Levenspiel, 1998). Par conséquent, un modèle de cœur rétrécissant sans limitation par diffusion des protons dans la couche limite liquide, ni dans la couche poreuse de "cendres" a été utilisé pour décrire la dissolution de l'anorthosite de Gudvangen sub-millimétrique.

Nous avons également supposé que les effets thermiques sont négligeables (température uniforme et constante). Enfin, la précipitation de la silice a été considérée comme instantanée.

Ainsi, pour chaque particule, le noyau réactif diminue au cours du temps, mais la particule garde un rayon global constant R_{0i}. Chaque classe de taille distincte de la distribution de taille des particules offre une surface spécifique différente à l'attaque du proton, conduisant à des dynamiques de lixiviation différentes. Dans le présent modèle, une dizaine de classes de taille sont considérées pour mimer la distribution de taille réelle des particules. Dans chacune, les particules sont supposées sphériques avec une surface lisse.

Pour le modèle choisi, un bilan de matière, appliqué au nombre de moles "n_i" de minerai résiduel contenu dans une classe "i" de granulométrie donnée, conduit à :

$$\frac{dn_i}{dt} = -R_S.SSA_{0i}.w_{0i}.m_0\left(\frac{n_i(t)}{n_{0i}}\right)^{2/3} \qquad \text{(III. 1)}$$

avec R_S la vitesse de réaction de surface en $mol.m^{-2}.s^{-1}$, SSA_{0i} la surface spécifique de la classe de taille i en $m^2.g^{-1}$, m_0 la masse initiale de minerai en g, w_{0i} la fraction massique initiale de la classe de taille i dans la phase solide à traiter, et n_{0i} le nombre initial de moles de minerai correspondant à la classe de taille i.

La vitesse de la réaction de surface R_S est déterminée via différents paramètres cinétiques, tels que sa constante pré-exponentielle, son énergie d'activation et les ordres de

réaction par rapport à l'activité des espèces en solution. Une expression générale de la loi de vitesse de réaction a été fournie dans le chapitre 1 pour le cas de plagioclases comme l'anorthosite (voir § III.2.2). On rappelle ci-dessous cette expression :

$$R_S = k_0 \cdot exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot a_{(H^+)}{}^n \cdot a_{(Al^{3+})}{}^m \cdot \left(1 - 10^{\frac{SI}{\sigma}}\right) \quad \text{(III. 2)}$$

avec $n > 0$, $m \leq 0$, $\sigma > 0$ (typiquement $\sigma = 1$), k_0 la constante pré-exponentielle, E_a l'énergie d'activation, $a_{(x)}$ l'activité de l'espèce ionique x en solution et SI l'indice de saturation de l'anorthosite.

III.2. Développement de l'outil de modélisation cinétique couplant MATLAB et PHREEQC

Nous avons considéré que la distribution de tailles des particules suit un modèle de type Rosin-Rammler (Vesilind, 1980), caractérisé par son diamètre d_{90} (correspondant au diamètre pour lequel 90% du volume cumulé (ou de la masse cumulée) des particules présente une taille inférieure), et l'indice de dispersion α (quantifiant l'étalement de la distribution). La fraction massique cumulée F(d*i*) des particules de diamètre inférieur à d_i ou fraction passante est ainsi définie par :

$$F(d_i) = 1 - \exp\left(-\frac{d_i}{d^*}\right)^{\alpha} \quad \text{(III. 3)}$$

avec d^* le diamètre moyen de Rosin-Rammler qui est obtenu selon :

$$d^* = \exp\left(\frac{\alpha \ln(d_{90}) - \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-0{,}9}\right)\right)}{\alpha}\right) \quad \text{(III. 4)}$$

On peut alors en déduire par différence la fraction massique des particules dont le diamètre est compris entre d_{i-1} et d_i, définissant la classe i ($1 \leq i \leq N$).

Chaque classe de taille de particule est traitée comme un "minerai" spécifique auquel correspond un nombre de moles n_i. Pour chaque classe i, le diamètre du noyau réactif diminue au fur et à mesure de la dissolution. La silice amorphe formée sur les particules par précipitation (supposée instantanée) du silicium dissous est suffisamment perméable pour permettre une diffusion rapide des protons à la surface des cœurs résiduels d'anorthosite et un régime de fonctionnement contrôlé par la chimie.

L'intégration du bilan III.1 fournit l'évolution au cours du temps du nombre de mole d'anorthosite dans chacune des classes préalablement définies, et ainsi de la distribution de taille des cœurs réactifs. Cette intégration est réalisée avec le logiciel PHREEQC, qui calcule également à chaque pas de temps la spéciation des éléments en phase liquide et solide, ainsi que les activités des espèces en solution intervenant dans la loi cinétique. Le couplage avec MATLAB permet ici d'optimiser les paramètres de la loi de vitesse de réaction à partir de

données de la littérature et d'automatiser l'analyse de sensibilité par rapport aux conditions opératoires.

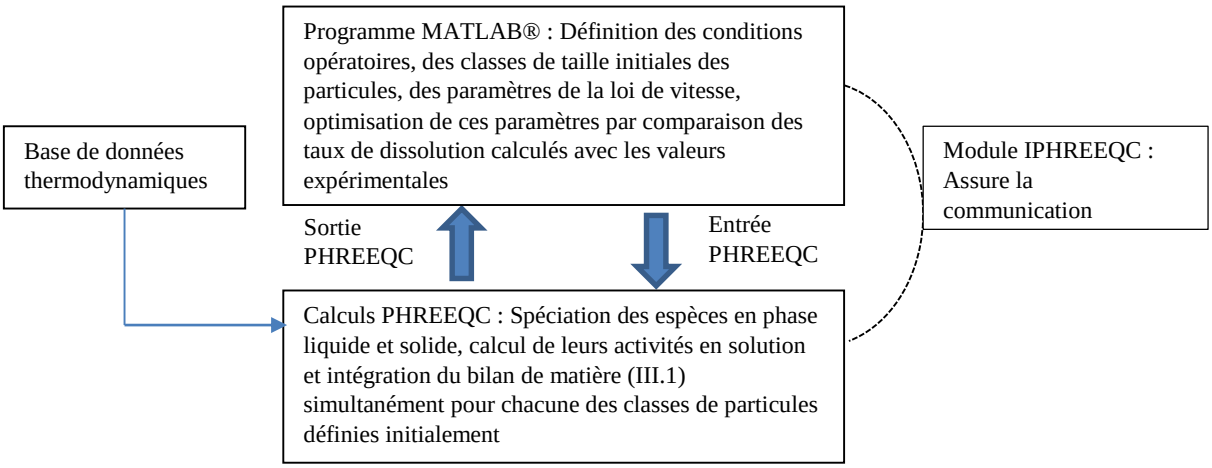


Figure 3-9 : Schéma de l'interfaçage entre MATLAB et PHREEQC pour la modélisation de la lixiviation de particules d'anorthosite et l'optimisation des paramètres cinétiques

On renseigne dans un premier temps les conditions opératoires et on importe éventuellement à partir d'un classeur Excel les valeurs expérimentales de taux d'extraction de l'aluminium mesurées au cours du temps pour ces conditions.

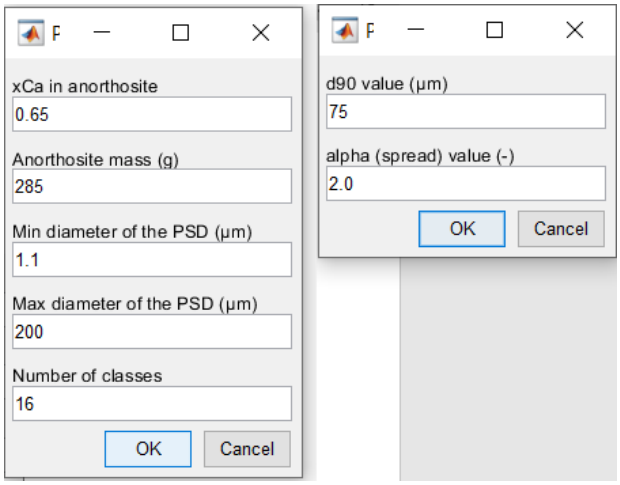


Figure 3-10 : Exemple de données renseignées dans MATLAB pour la modélisation de la lixiviation de particules d'anorthosite

Les différentes données nécessaires au calcul de la dissolution de la roche sont réparties dans les blocs du script PHREEQC : « PHASES » qui fournit des données complémentaires à la base de données thermodynamique, « SOLUTION » qui renseigne la température et la concentration de HCl, « GAS_PHASE » qui renseigne le volume de la phase gaz en équilibre avec le liquide, « EQUILIBRIUM PHASES » qui indique les phases solides autorisées à précipiter, « KINETICS » qui définit les propriétés des différentes classes de minerai et « RATES » qui définit la vitesse globale de transformation des particules pour chacune des classes. Le programme MATLAB effectue des calculs préliminaires et écrit dans plusieurs

fichiers textes ces blocs constitutifs qui sont finalement rassemblés pour former le script PHREEQC.

Ainsi, connaissant la teneur molaire en calcium de l'anorthosite, ses différentes propriétés sont calculées, notamment sa constante d'équilibre de dissolution (obtenue à partir des constantes d'équilibre de l'albite et de l'anorthite) qui est renseignée dans le module « PHASES » de PHREEQC.

A partir du nombre de classes et de l'étendue de taille des particules, le programme MATLAB définit le nombre de blocs à considérer pour la définition de la phase solide dans PHREEQC et détermine les différentes classes de taille en utilisant une progression constante (c'est-à-dire un rapport constant entre les diamètres successifs des différentes classes). Il calcule ensuite pour chaque "minerai i" (classe i dans la distribution de taille de particules) son aire spécifique et son pourcentage massique, permettant de renseigner le nombre initial de moles correspondant (ici noté *m0*) et la surface totale initiale associée (*parms*) dans le bloc « KINETICS » de PHREEQC (Figure 3-11).

Le bilan de matière transitoire sur chacune des classes de taille de particules, définissant leur transformation selon le modèle de cœur rétrécissant (équation III.2), est écrit dans le bloc « KINETICS ». La loi de vitesse de surface et les paramètres cinétiques correspondants sont spécifiés dans le bloc « RATES », en faisant appel à différentes expressions renseignées dans le bloc « CALCULATED_VALUES ».

```
KINETICS 1 Define 16
Ore1
-formula    CaO 0.65 Na2O 0.175 Al2O3 0.825 SiO2 2.35
-m 0.00051766
-m0 0.00051766
-parms 0.28511
-tol  1e-008

Ore2
-formula    CaO 0.65 Na2O 0.175 Al2O3 0.825 SiO2 2.35
-m 0.00051801
-m0 0.00051801
-parms 0.20168
-tol  1e-008

Ore3
-formula    CaO 0.65 Na2O 0.175 Al2O3 0.825 SiO2 2.35
-m 0.0010359
-m0 0.0010359
-parms 0.28509
-tol  1e-008

Ore4
-formula    CaO 0.65 Na2O 0.175 Al2O3 0.825 SiO2 2.35
-m 0.0020699
-m0 0.0020699
-parms 0.4027
-tol  1e-008
```

Figure 3-11 : Exemple de données renseignées dans le bloc « KINETICS » de PHREEQC pour la modélisation de la lixiviation de particules d'anorthosite. Chacun des paragraphes « Ore » indique les propriétés initiales de la classe de taille correspondante (ici 16 classes définies)

La méthode de Runge-Kutta est la méthode numérique choisie pour intégrer l'équation III.1 au cours du temps et obtenir ainsi le taux de conversion du minerai et le nouveau diamètre du noyau réactif pour chacune des classes de particules. A chaque pas de temps, le script

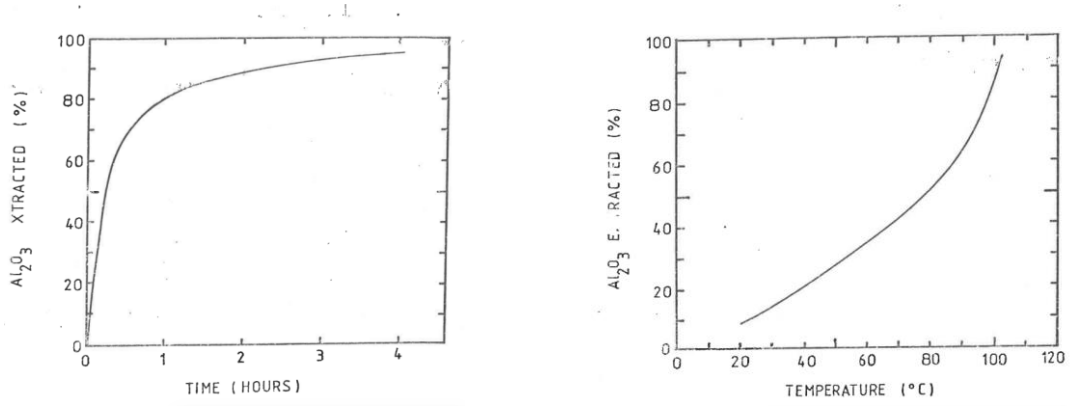
PHREEQC calcule également les quantités totales d'aluminium, calcium, sodium et silicium passées en solution, les activités des espèces correspondantes et les quantités de solide(s) précipitées, ici essentiellement la silice amorphe.

Le calcul est arrêté lorsque le temps de réaction visé est atteint, et PHREEQC peut stocker les résultats pour des temps intermédiaires définis (en spécifiant INCREMENTAL_REACTIONS true). Le rendement d'extraction de l'aluminium est déduit de la quantité d'aluminium dissoute par rapport à la quantité initiale présente dans l'anorthosite. L'évolution de ce rendement calculé au cours du temps peut ensuite être comparée aux valeurs expérimentales issues de la littérature ou obtenues à l'IFE dans le cadre du projet AlSiCal.

III.3. Optimisation des paramètres cinétiques sur la base des données du projet Anortal

Les constantes de vitesse de réaction de dissolution de l'anorthosite disponibles dans la littérature du domaine diffèrent de plusieurs ordres de grandeur selon la composition du minerai en anorthite et albite.
De plus, pour des compositions proches, on trouve également des valeurs très différentes : pour k exprimées en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$, les valeurs de $\log_{10}(k(25°C))$ reportées dans différentes publications (Oelkers et al., 1994 ; Arthur et al., 2000 ; Palandri and Kharaka, 2004 ; Declercq and Oelkers, 2014) varient entre -14,3 et -11,9 pour la labradorite (avec x_{Ca} = 0,5-0,7) et entre -12,0 et -9,9 (avec x_{Ca} = 0,7-0,9) pour la bytownite, ce que ne peuvent expliquer des ordres éventuellement différents considérés pour les activités des espèces dans la loi cinétique.

La pandémie Covid ayant retardé l'acquisition de données expérimentales par nos partenaires de l'IFE, les paramètres de vitesse de réaction ont donc été optimisés sur la base d'expériences de dissolution reportées dans des travaux antérieurs, pour des conditions et des propriétés de minerai connues. Les rendements d'extraction fournis par Gjelsvik (Gjelsvik, 1980) en fonction du temps de dissolution et de la température de réaction ont été utilisés comme données de référence, car ils correspondent également à de l'anorthosite de Gudvangen (de stœchiométrie $Ca_{0,65}Na_{0,35}$). Ces données sont retranscrites sur la Figure 3-12.



(a) (b)

Figure 3-12 : Rendements d'extraction de l'aluminium obtenus par Gjelsvik (Gjelsvik, 1980) en réacteur batch agité : (a) à 105°C au cours du temps, et (b) au bout de 2 h à différentes températures. Cas d'une anorthosite de Gudvangen ($Ca_{0,65}Na_{0,35}$) traitée par une solution de HCl à 20% massique après broyage

L'auteur indique que l'anorthosite a été finement broyée avant d'être traitée par une solution de HCl à 20% massique en cuve agitée. La distribution exacte de taille de particules n'est pas donnée, ni le rapport solide/liquide, mais le rapport NGU (Wanvik, 2010) qui y fait référence indique des valeurs de 50-75 µm et 23%, respectivement. Ainsi, pour la phase solide, on a considéré deux cas de figure :

- une classe de taille unique, correspondant à un diamètre de 65 µm,
- 16 classes avec un diamètre d_{90} de 75 µm et un diamètre moyen de Rosin-Rammler d^* de 50 µm ($\alpha = 2$).

Pour chacun, nous avons considéré une masse initiale de minerai de 285 g traitée dans 1250 g de solution HCl à 20% massique.

Pour le cas des particules polydisperses, la Figure 3-13 illustre l'évolution de la distribution de taille des noyaux réactifs au cours du temps pour une lixiviation réalisée à 105°C selon la loi cinétique optimisée. Elle fait apparaître un resserrement progressif de la distribution de taille des cœurs réactifs au cours de la dissolution : les plus fines particules d'anorthosite sont rapidement converties (les particules inférieures à 10 µm étant totalement lixiviées au bout d'une heure), tandis que les particules de 100 µm et plus voient le diamètre de leur noyau réactif passer à 70 µm après 2 h de réaction. On peut également raisonner d'après la valeur du d_{90} des cœurs. Ce dernier est de plus en plus élevé, passant de 100 µm à 1 h à 110 µm à 2 h, ce qui est le signe que les petites particules ont été entièrement converties et que la distribution de taille est resserrée autour des grosses particules d'anorthosite partiellement lixiviées.

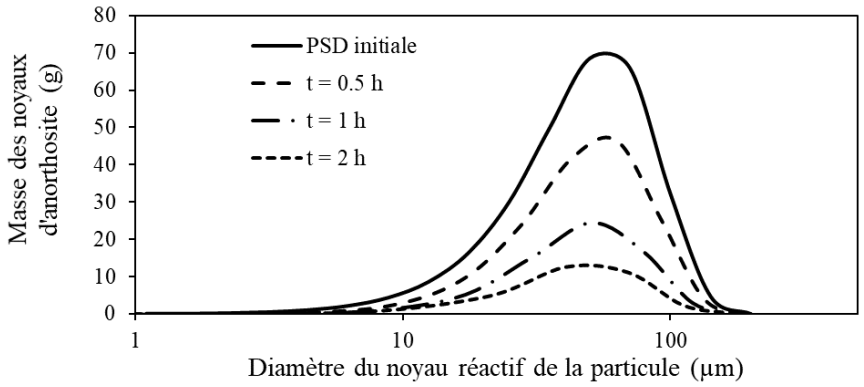


Figure 3-13 : Évolution temporelle de la distribution de taille des noyaux réactifs pour l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ (à 285 $g.kg_{eau}^{-1}$) lixiviée à 105°C dans une solution de HCl à 20% massique. Modèle à 16 classes de taille de particules (avec d_{90} = 75 µm et $\alpha = 2$) après optimisation des paramètres cinétiques

Dans le modèle, l'ordre de réaction par rapport à $a_{(H+)}$ a été fixé à la valeur suggérée par Palandri et Kharaka (Palandri and Kharaka, 2004) pour la labradorite, soit n = 0,626 dans l'équation III.2, la littérature s'accordant généralement sur une valeur de "n" proche de 0,5 (Crundwell, 2014). L'éventuel effet inhibiteur de la présence d'aluminium en solution a été négligé (m = 0 dans l'équation III.2), le minerai étant riche en anorthite (cf. § III.2.2 du chapitre 1). Les valeurs proposées par Palandri et Kharaka ont également été utilisées pour initialiser la constante pré-exponentielle et l'énergie d'activation $k_{(T=105°C)} = 5{,}03 \cdot 10^{-11}$ $mol.cm^{-2} \cdot s^{-1}$ et $E_a = 42{,}2$ $kJ.mol^{-1}$.

Une fois l'intégration du bilan III.1 réalisée pour un jeu de paramètres cinétiques donné, la somme des carrés des résidus entre les rendements d'extraction prédits par le modèle et les

rendements expérimentaux est calculée pour l'ensemble des données disponibles (Figure 3-14 à Figure 3-18). C'est à partir de ce critère à minimiser que la routine *fminsearch* de MATLAB (basée sur la méthode du simplexe de Nelder-Mead) identifie les paramètres optimaux de la vitesse de réaction (ici constante pré-exponentielle et énergie d'activation).

Le meilleur ajustement a été obtenu en considérant une dispersion de taille des particules, plutôt qu'un diamètre unique, mais les deux cas étudiés ont conduit au même ordre de grandeur pour les paramètres cinétiques optimisés. Avec la distribution de taille considérée on obtient $k_{(T=105°C)}$ = 1,03·10^{-9} mol.cm^{-2}.s^{-1} et E_a = 65,9 kJ.mol^{-1}, tandis que l'hypothèse de particules monodisperses conduit à $k_{(T=105°C)}$ = 1,44·10^{-9} mol.cm^{-2}.s^{-1} et E_a = 64,3 kJ.mol^{-1}.
Ces énergies d'activation identifiées sont élevées et très proches de la valeur donnée dans le rapport de JNC Tokai Works (Arthur et al., 2000) pour la réaction de surface de la labradorite (E_a = 65 kJ.mol^{-1}), ce qui confirme aussi que la dissolution du minerai étudié fonctionne bien en régime chimique. Par contre, les valeurs calculées de $k_{(T=105°C)}$ sont significativement plus élevées que celles déduites de Palandri et Kharaka (Palandri and Kharaka, 2004) ou du rapport JNC Tokai Works (valant respectivement 5·10^{-11} et 3.6·10^{-11} mol.cm^{-2}.s^{-1}). Elles restent cependant inférieures à celle obtenue pour la bytownite par Palandri et Kharaka (1,7·10^{-9} mol.cm^{-2}.s^{-1}), en accord avec une augmentation de la réactivité de l'anorthosite avec la teneur en Ca.

Les résultats d'extraction de l'aluminium obtenus après optimisation des paramètres cinétiques (pour une classe de taille unique ou en tenant compte d'une dispersion de taille) sont comparés aux valeurs mesurées par Gjelsvik (Gjelsvik, 1980) à différentes températures (entre 25°C et 105°C) sur la Figure 3-14 à la Figure 3-17. Il est à noter que l'auteur n'a fourni de valeurs pour des temps de réaction différents de 2 h qu'à 105°C (Figure 3-17). Les prédictions du modèle montrent un accord satisfaisant avec ces données expérimentales, excepté aux plus basses températures (< 50°C) où il sous-estime assez fortement les rendements d'extraction mesurés (cf. Figure 3-14 pour le cas à 25°C).

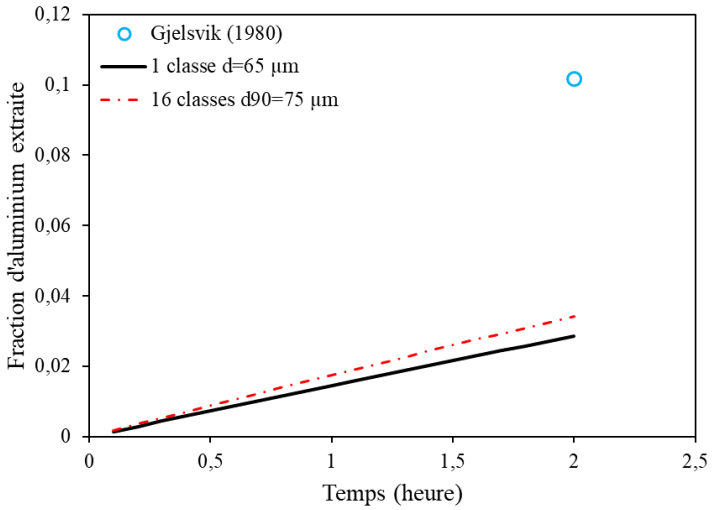


Figure 3-14 : Evolution au cours du temps du rendement d'extraction prédit par le modèle à 25°C (avec des particules monodisperses ou une distribution de taille) après optimisation des paramètres cinétiques et comparaison aux données expérimentales de Gjelsvik (Gjelsvik, 1980). Cas de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ finement broyée, traitée avec une solution de HCl à 20% massique (et un rapport S/L de 23% en masse)

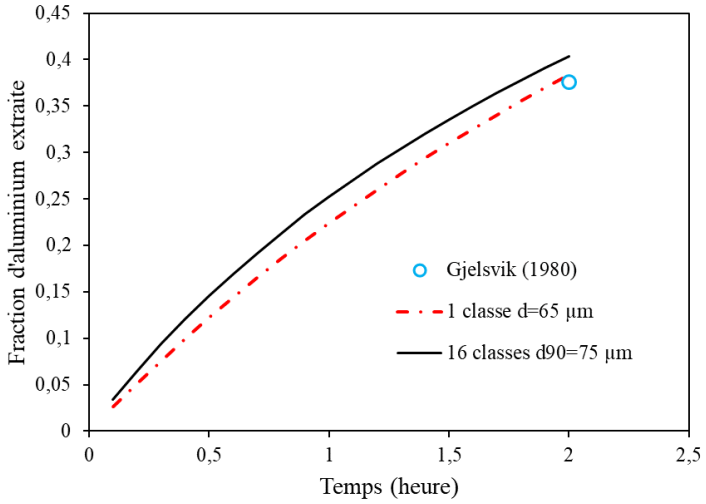


Figure 3-15 : Evolution au cours du temps du rendement d'extraction prédit par le modèle à 65°C (avec des particules monodisperses ou une distribution de taille) après optimisation des paramètres cinétiques et comparaison aux données expérimentales de Gjelsvik (Gjelsvik, 1980). Cas de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ finement broyée, traitée avec une solution de HCl à 20% massique (et un rapport S/L de 23% en masse)

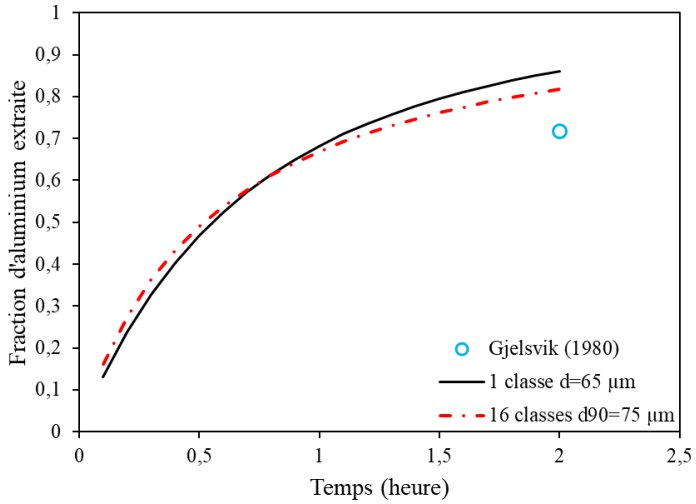


Figure 3-16 : Evolution au cours du temps du rendement d'extraction prédit par le modèle à 95°C (avec des particules monodisperses ou une distribution de taille) après optimisation des paramètres cinétiques et comparaison aux données expérimentales de Gjelsvik (Gjelsvik, 1980). Cas de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ finement broyée, traitée avec une solution de HCl à 20% massique (et un rapport S/L de 23% en masse)

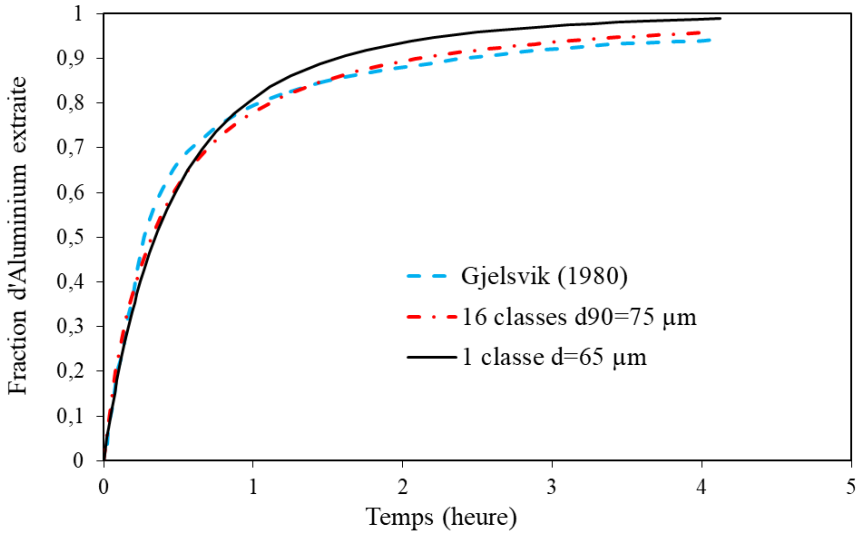


Figure 3-17 : Evolution au cours du temps du rendement d'extraction prédit par le modèle à 105°C (avec des particules monodisperses ou une distribution de taille) après optimisation des paramètres cinétiques et comparaison aux données expérimentales de Gjelsvik (Gjelsvik, 1980). Cas de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ finement broyée, traitée avec une solution de HCl à 20% massique (et un rapport S/L de 23% en masse)

Les résultats précédents sont résumés sur la Figure 3-18 qui reprend les rendements d'extraction obtenus après 2 h pour les différentes températures de l'étude. On peut remarquer la forme particulière de la courbe proposée par Gjelsvik où la fraction d'aluminium extraite continue d'augmenter fortement en fonction de la température au-delà de 95°C, alors qu'elle est déjà proche de 1. Le modèle prévoit quant à lui une allure différente, sous la forme d'une sigmoïde dans la plage explorée.

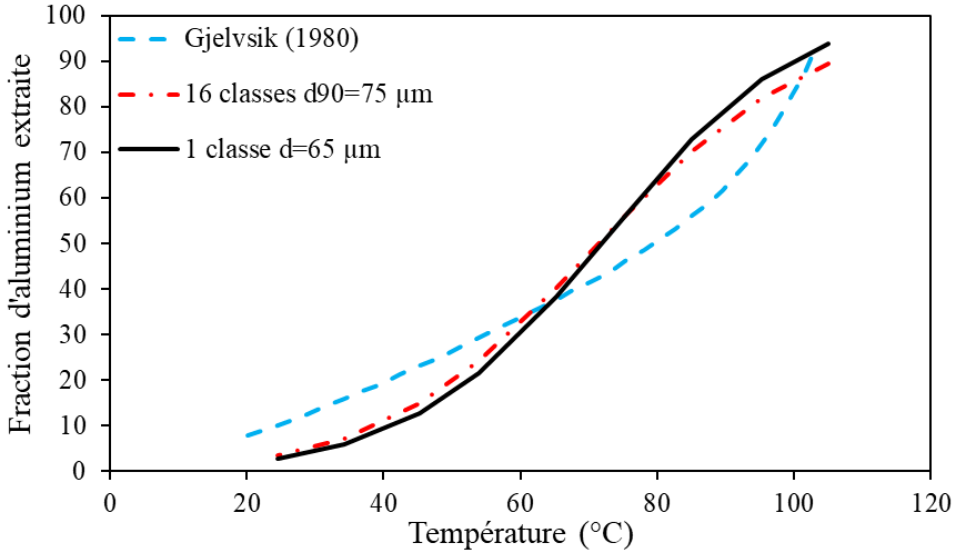


Figure 3-18 : Fraction d'aluminium extraite - expérimentale et prédite - après 2 h de réaction en fonction de la température, pour une anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ finement broyée, traitée avec une solution de HCl à 20% massique et un rapport S/L de 23% en masse (données expérimentales de Gjelsvik (Gjelsvik, 1980))

III.4. Analyse de sensibilité de l'extraction d'aluminium aux paramètres opératoires, et identification d'une fenêtre de fonctionnement appropriée

Le modèle optimisé a été utilisé pour prédire les performances du réacteur de dissolution en fonction de ses conditions de fonctionnement. Le rapport S/L a été ici maintenu à 23% en masse, proche de la valeur maximale garantissant que la silice amorphe est la seule phase précipitée en utilisant la solution azéotropique de HCl (cf. Figure 3-6).

La Figure 3-19 donne un exemple des effets de la température et de la distribution de taille de particules (modification du d_{90} à valeur de dispersion fixe) sur le rendement d'extraction de l'aluminium au cours du temps. On suppose que l'hypothèse de contrôle de la dissolution par la réaction de surface reste valide sur cette gamme étendue de conditions opératoires, car le modèle proposé conduit aussi à des rendements d'extraction proches de ceux rapportés dans le brevet d'Aranda et Mastin (Aranda and Mastin, 2015) pour une température de 140°C et une taille de particule de 300 µm (rendement de 90% en 2,5 h, cf. annexe A3.1)

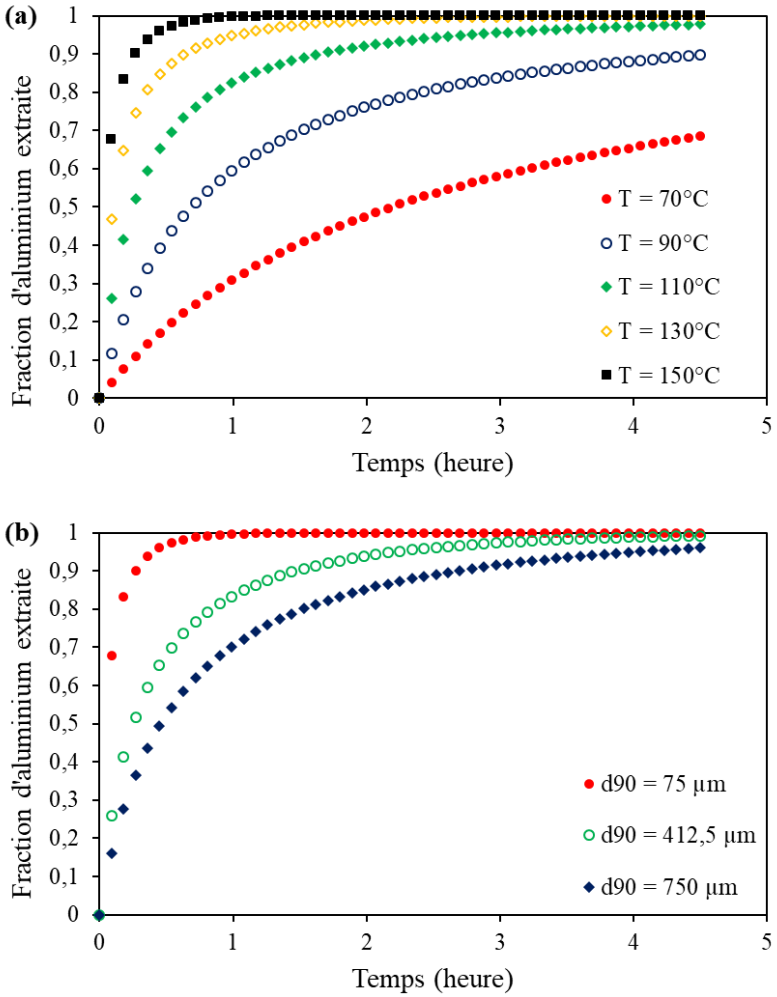


Figure 3-19 : Effets sur le taux d'extraction de l'aluminium au cours du temps (a) de la température (pour d_{90} = 75 µm et α = 2) et (b) du diamètre d_{90} de la distribution de taille pour une température fixée (T = 150°C). Cas de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ lixiviée par une solution de HCl à 20% massique (avec rapport S/L de 23% en masse)

Comme vu dans le paragraphe précédent, la température apparaît comme l'un des principaux leviers du procédé en raison de la valeur relativement élevée de l'énergie

d’activation. Toutefois, il convient de rappeler que le point d'ébullition de la solution de HCl à 20% massique est de 108°C, ce qui nécessite, au-dessus de cette température, d'opérer sous pression. L'augmentation de la taille moyenne des particules de minerai diminue le taux de dissolution global de l'anorthosite en raison d'une surface spécifique plus faible des particules. Néanmoins, des rendements d'extraction atteignant 90% peuvent a priori être obtenus après 3 heures, en opérant à 150°C la lixiviation de particules juste en dessous du millimètre. Une évaluation technico-économique complète serait nécessaire pour affiner le choix des conditions de fonctionnement optimales en tenant compte, par exemple, des coûts de chauffage et de broyage. Cependant, il apparaît aussi que le coût global du procédé sera probablement impacté par la pureté de la silice obtenue et par la complexité de sa filtration.

Comme évoqué en introduction, l’idée étant de valoriser chaque sous-produit du procédé, nous nous sommes également intéressés à mettre en regard la pureté de la silice précipitée dans le procédé AlSiCal aux normes existantes selon l’utilisation qui en est envisagée. Il convient cependant de rappeler ici qu’il s’agit d’un cas de figure idéalisé puisqu’en particulier aucune des impuretés présentes dans la roche d’origine (notamment le fer) n’a été prise en compte ici. La seule impureté considérée ici est donc l’anorthosite résiduelle sur laquelle est déposée la silice, aucune autre phase solide ne se formant a priori dans les conditions retenues.

La silice amorphe précipitée (telle qu'utilisée dans l’industrie du caoutchouc, des peintures et des revêtements) contient généralement une teneur ≥ 95% en masse de SiO_2 (Römpp, 1998), tandis qu'une valeur minimale de 85% est indiquée dans pratiquement toutes les normes relatives à son application en tant que matériau cimentaire supplémentaire (Cement Concrete & Aggregates Australia, 2018). Le produit solide issu de la dissolution acide de l’anorthosite pourrait alors être directement utilisé dans le clinker, en substitution d'une partie des matières premières primaires (calcaire et argile), ce qui pourrait ainsi permettre d’abaisser les exigences de pureté en termes de rapport silice/alumine.

Pour répondre aux critères les plus rigoureux concernant la pureté de la silice mentionnés ci-dessus, tout en opérant la lixiviation dans un temps de réaction raisonnable (quelques heures), il faut privilégier des températures supérieures à 110°C et un diamètre de particule de minerai inférieur à 500 µm, comme le montre la Figure 3-20. Il est à noter que le temps nécessaire pour atteindre les valeurs de pureté visées peut être un peu réduit si la séparation de la silice est réalisée après refroidissement (entraînant une augmentation de la quantité de SiO_2 précipitée à partir du Si dissous).

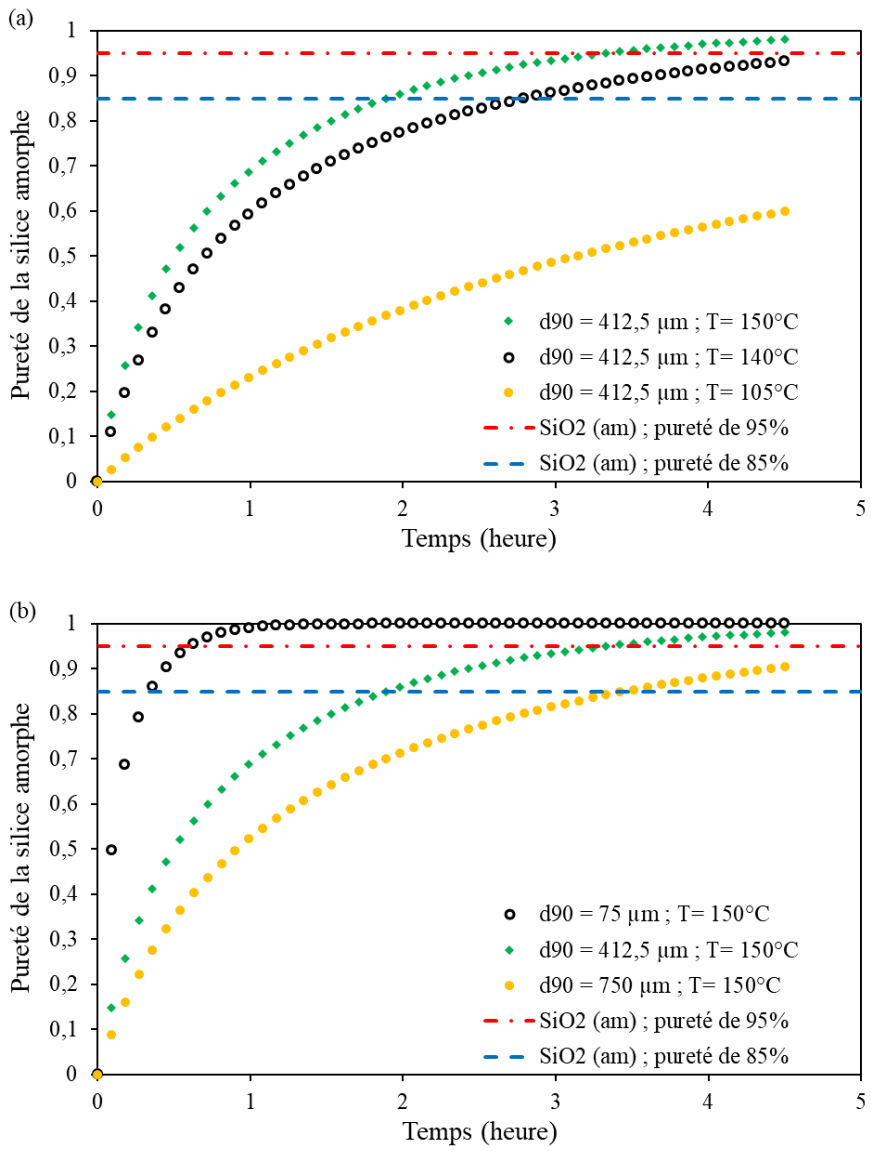


Figure 3-20 : Effets (a) de la granulométrie du minerai et (b) de la température sur le temps de réaction nécessaire pour atteindre les valeurs ciblées de pureté de la silice amorphe (respectivement 85% et 95%) pour l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ traitée par une solution de HCl à 20% massique, avec un rapport S/L de 23% en masse

Par ailleurs, la granulométrie de la silice formée étant dictée par celle de l'anorthosite traitée, Gjelsvik et Torgersen recommandent dans leur brevet (Gjelsvik and Torgersen, 1983) l'utilisation de particules d'anorthosite dont environ 90% (que nous supposerons en volume) ont un diamètre minimum de 100 µm afin de faciliter la séparation de la silice précipitée par les filtres à vide classiques, utilisés pour les matériaux à fort tonnage et à valeur ajoutée modérée. Vis-à-vis des trois distributions de taille considérées, on peut donc écarter celle avec un diamètre d_{90} à 75 µm et se concentrer typiquement sur celle présentant un d_{90} de 412,5 µm.

IV. Validation du modèle avec les données expérimentales de l'IFE

Une fois le modèle développé et optimisé sur des données antérieures de la littérature, il a pu être comparé, au cours du projet, aux résultats de tests expérimentaux réalisés à l'IFE en

réacteur batch agité, pour les conditions référencées dans le Tableau 3-4. Les résultats correspondant à l'anorthosite de Gudvangen ont été sélectionnés ici.

Les rendements d'extraction des éléments au cours du temps ont été calculés à partir de l'analyse par fluorescence X (XRF) des lixiviats. Dans les conditions considérées ici, le seul produit solide attendu est la silice et donc les rendements d'extraction du calcium et de l'aluminium mesurés en solution sont théoriquement identiques. Cependant, pour ce dernier, la quantité mesurée en solution a pu parfois dépasser celle présente initialement dans le minerai (conduisant donc à des rendements supérieurs à 100%) ; ces valeurs erronées sont peut-être dues à une incertitude d'analyse pour l'aluminium. Par conséquent, nous avons repris les courbes relatives à l'extraction du calcium pour la comparaison.

	Granulométrie des particules d'anorthosite (diamètres en µm)	**Masse d'anorthosite (g)**	**Concentration de HCl (% massique)**	**Masse de la solution de HCl (g)**	**T (°C)**
1	77 - 760	80	20,2	433	80
2	77 - 760	80	20,2	433	100
3	77 - 760	80	20,2	433	120
4	77 - 760	80	20,2	433	130
5	77 - 760	80	20,2	433	140
6	77 - 560	80	20,2	433	140
7	77 - 400	80	20,2	433	140
8	77 - 250	80	20,2	433	140

Tableau 3-4 : Conditions opératoires des essais de dissolution de l'anorthosite de Gudvangen réalisés à l'IFE en réacteur batch agité (pour une vitesse d'agitation de 1200 $tr.min^{-1}$)

Pour pouvoir réaliser les simulations correspondantes, la distribution granulométrique (PSD) de l'anorthosite à traiter doit être connue. Les partenaires de l'IFE nous ont fourni les distributions de taille des différents lots de particules utilisés, mesurées par la technique de diffraction laser. Elles ont été lissées par un modèle de Rosin-Rammler (cf. équations III.3 et III.4 de façon à pouvoir définir le nombre souhaité de classes de particules (voir Tableau 3-5). La PSD a ensuite été discrétisée en 24 classes allant de 1 µm à 2,9 mm (avec un rapport de taille de $\sqrt{2}$).

Granulométrie initiale (µm)	d_{90} (µm) expérimental	d^* (d_{90}) (µm) modélisé	α modélisé	Numéro de l'expérience
77 - 760	832	356 (950)	0,85	1/2/3/4/5
77 - 560	724	329 (830)	0,90	6
77 - 400	380	211 (470)	1,04	7
77 - 250	300	139 (320)	1,00	8

Tableau 3-5 : Paramètres ajustés des distributions de Rosin-Rammler pour les lots d'anorthosite utilisés dans les expériences de l'IFE.

La Figure 3-21 montre les granulométries des quatre échantillons d'anorthosite utilisés dans les essais et leur représentation par le modèle de Rosin-Rammler identifié. Ce dernier représente de manière satisfaisante les distributions de taille mesurées, bien qu'il surestime légèrement la valeur du d_{90}.

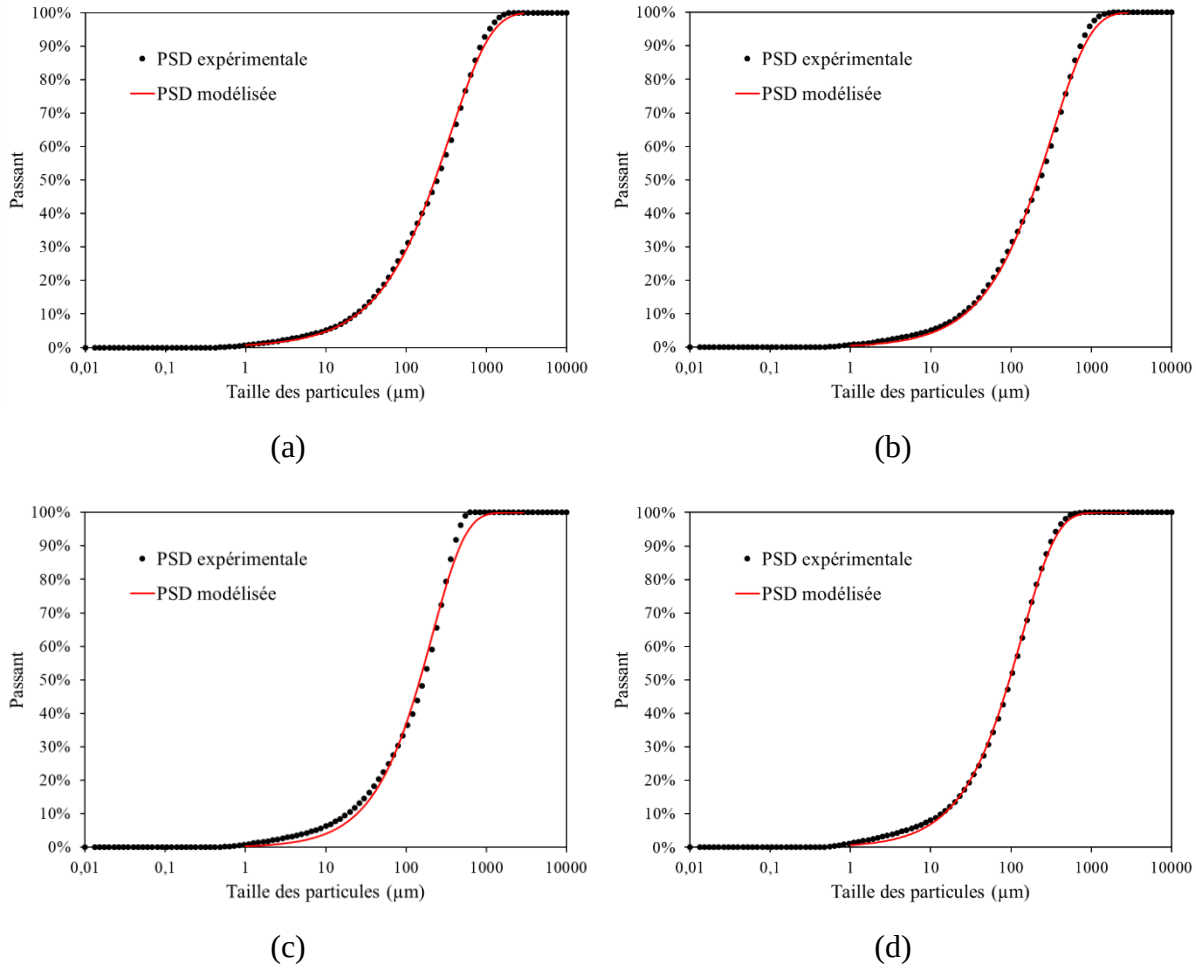


Figure 3-21 : Distribution granulométrique cumulée (en volume) des quatre échantillons d'anorthosite utilisés dans les essais décrits dans le Tableau 3-4 : mesure par diffraction laser (symboles) et lissage par le modèle de Rosin-Rammler (ligne), (a) 77-760 µm, (b) 77-560 µm, (c) 77-400 µm, et (d) 77-250 µm

Une fois leur découpage en classes de taille réalisé, la simulation de la lixiviation de ces quatre populations de particules d'anorthosite a été effectuée dans les conditions du Tableau 3-4, conduisant aux résultats représentés à la Figure 3-22 (pour différentes granulométries) et à la Figure 3-23 (pour différentes températures).

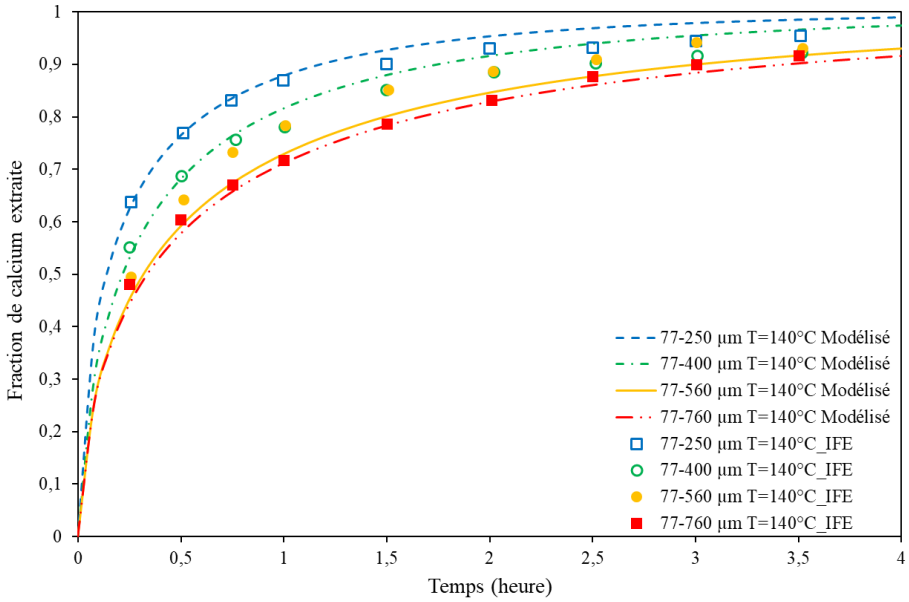


Figure 3-22 : Evolution du rendement d'extraction de Ca mesuré (symboles) et prédit (lignes), pour différentes tailles de particules d'anorthosite (T = 140°C, $[HCl]_0$ = 20,2% massique, rapport S/L = 18,5% en masse)

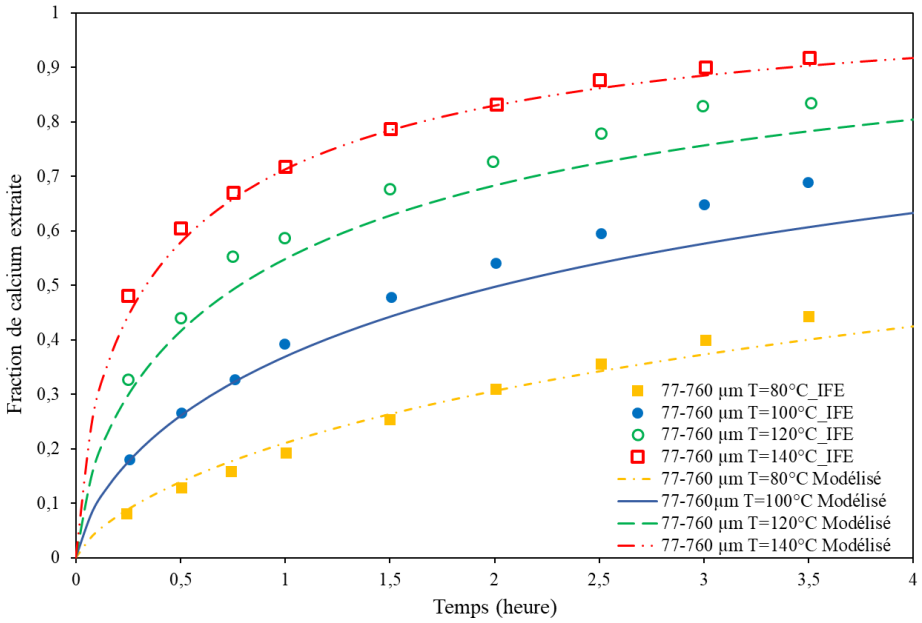


Figure 3-23 : Evolution du rendement d'extraction de Ca mesuré (symboles) et prédit (lignes), pour différentes températures ($[HCl]_0$ = 20,2% massique, rapport S/L = 18,5% en masse, lot 77-760 µm)

On constate ici que sans optimisation supplémentaire de ses paramètres, le modèle de lixiviation s'avère capable de reproduire de manière satisfaisante les tendances mesurées et de fournir des prédictions quantitatives relativement précises des rendements d'extraction au cours

du temps, avec moins de 10% d'écart avec l'expérience. Ceci confirme donc la pertinence du modèle de cœur rétrécissant sans limitation aux transferts pour représenter la dissolution de particules sub-millimétriques d'anorthosite pour des températures allant au moins jusqu'à 140°C. Ce modèle, validé sur une plage étendue de conditions opératoires, peut donc servir de base pour le dimensionnement du réacteur industriel.

V. Vers la conception d'un processus continu

L'industrialisation du procédé implique forcément un réacteur fonctionnant en continu, pour des raisons économiques. En effet cela permet d'éviter les nombreuses opérations successives de remplissage, réaction, vidange, nettoyage, coûteuses en temps et en main d'œuvre. Cette dernière partie du chapitre s'intéresse donc au passage à un procédé continu de lixiviation.

Au cours du processus de lixiviation en réacteur batch, la dissolution du minerai est ralentie en raison de la réduction de la surface active (cœur rétrécissant), ainsi que de la consommation d'acide qui entraîne une baisse de l'activité du proton. À l'opposé, un réacteur agité continu (ou RAC) fonctionne avec la concentration résiduelle d'acide correspondant à la conversion finale du minerai.

Par conséquent, pour se rapprocher de la performance du procédé batch, il faut utiliser une série de cuves agitées fonctionnant en continu. On peut également s'attendre à ce que la lixiviation à contre-courant (avec une circulation du solide et de la solution en sens opposé) puisse encore améliorer les rendements d'extraction en mettant en contact le solide partiellement épuisé de minerai à convertir avec la solution acide fraîche (Haque et al., 1987). Afin de modéliser la transposition du réacteur batch au procédé continu, les rendements d'extraction ont été évalués pour plusieurs configurations de réacteurs continus, en utilisant la loi cinétique précédemment optimisée.

On suppose ici que le solide se comporte comme un macrofluide, c'est-à-dire qu'il peut être considéré comme totalement ségrégé (les particules ne se « défaisant » pas au contraire d'agrégats fluides). Dès lors, le taux de conversion $X_{ore,out}$ du minerai en sortie du réacteur continu doit être le reflet d'une moyenne sur des particules de conversion différentes issues de temps de séjour différents (Schweich, 2001). Pour le cas d'un solide monodisperse, $X_{ore,out}$ peut être calculé par l'expression suivante (Levenspiel, 1998) :

$$1 - X_{ore,out} = \int_0^{t_0(R_0,C_{H+})} \left(1 - X_{t,R_0,C_{H+}}\right) E_{S_{(t,R_0)}} dt \qquad \text{(III. 5)}$$

où $X_{(t,R_0,C_{H+})}$ est le taux de conversion du minerai dans le réacteur batch (fonction du temps de réaction t, du rayon initial de la particule de minerai R_0 et de la concentration en acide C_{H+}), t_0 le temps nécessaire à la conversion complète de la particule de minerai de rayon R_0, et $E_{S(t,R_0)}$ la distribution du temps de séjour du solide dans le réacteur.

Dans le cas d'un réacteur parfaitement mélangé, on obtient :

$$X_{ore,out} = \frac{3\tau_s}{t_0} - 6\left(\frac{\tau_s}{t_0}\right)^2 + 6\left(\frac{\tau_s}{t_0}\right)^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{t_0}{\tau_s}\right)\right) \quad \text{(III. 6)}$$

avec τ_s le temps de séjour moyen du solide.

En supposant comme précédemment que la dissolution des particules est contrôlée par la réaction chimique de surface, t_0 s'obtient selon :

$$t_0 = \frac{\rho_{m,ore,0} R_0}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) a^n_{(H^+)out}} \quad \text{(III. 7)}$$

($\rho_{m,ore,0}$ étant la densité molaire du minerai initial (mol.m^{-3})).

L'équation précédente peut être facilement généralisée à des populations polydisperses de particules en tenant compte des contributions pondérées en masse de chaque classe de taille, sous l'hypothèse qu'elles présentent toutes la même distribution de temps de séjour (Levenspiel, 1998). Cela conduit alors à l'équation :

$$\overline{f_{ore,out}} = 1 - \overline{X_{ore,out}} = \sum_{R_{0,min}}^{R_{0,max}} \left(1 - X_{ore,out_{(R_{m,0})}}\right) W_{(R_{m,0})} \quad \text{(III. 8)}$$

avec

$$\sum_{m=1}^{N_{classes}} W_{(R_{m,0})} = 1 \quad \text{(III. 9)}$$

A la sortie du réacteur, le rayon du cœur réactif de la particule de rayon initial $R_{m,0}$ vaut :

$$\left(R_{m,out}\right) = \left(R_{m,0}\right)\left(1 - X_{ore,out_{(R_{m,0})}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{(III. 10)}$$

et sa fraction pondérale dans la distribution des noyaux réactifs résiduels s'écrit :

$$W_{(R_{m,out})} = \frac{W_{(R_{m,0})}\left(1 - X_{ore,out_{(R_{m,0})}}\right)}{\sum_m W_{(R_{m,0})}\left(1 - X_{ore,out_{(R_{m,0})}}\right)} \quad \text{(III. 11)}$$

avec $W_{(R_{m,0})}$ la fraction pondérale de la particule de rayon initial $R_{m,0}$ et $X_{ore,out}$ le taux de conversion

Pour résoudre les équations précédentes, il faut connaître la valeur de l'activité du proton au sein du réacteur, qui dépend elle-même de la conversion réelle du minerai d'après la stœchiométrie.

Du fait de la non idéalité de la solution électrolytique rendant complexe le calcul de $a_{(H^+)}$, la valeur de $X_{ore,out}$ a ici été obtenue à partir d'un calcul d'équilibre utilisant PHREEQC,

où seule la quantité de minerai convertie est mise en contact avec la solution acide. Il s'agit donc d'une procédure itérative, telle que représentée à la Figure 3-24. La valeur à convergence de $X_{ore,out}$ a été calculée à l'aide de la routine d'optimisation *fminsearch* de MATLAB.

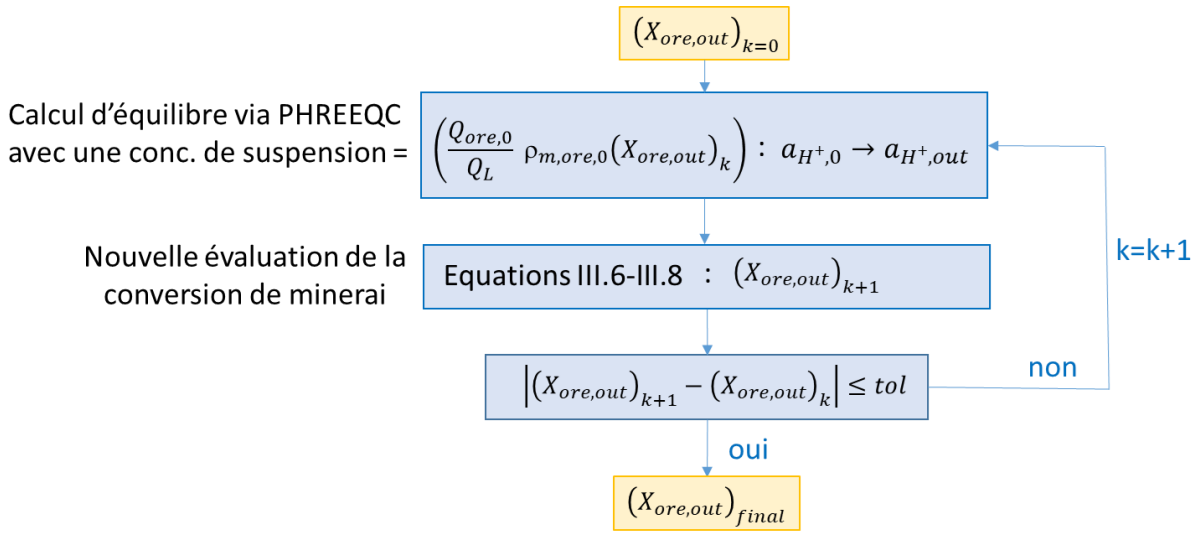


Figure 3-24 : Algorithme itératif de calcul du taux de conversion de l'anorthosite en sortie de réacteur (agité) continu

Pour la cascade de RAC fonctionnant avec un écoulement à co-courant du solide et de la solution, illustrée à la Figure 3-25, la même procédure peut être appliquée successivement à chaque réacteur de la série en mettant à jour la granulométrie des noyaux actifs (et leur fraction pondérale dans la distribution), ainsi que la composition de la solution à la sortie de chacun des réacteurs. Pour ce faire, il est apparu judicieux de passer par le taux de conversion « relatif » moyen du réacteur i, $\overline{xr_{ore,i}}$, défini en référence à son entrée propre. Il peut être obtenu à partir du taux de conversion moyen $\overline{X_{ore,i}}$ défini par rapport à l'entrée de la cacade de réacteurs selon :

$$\overline{xr_{ore,i}} = \frac{\left(\overline{X_{ore,i}} - \overline{X_{ore,i-1}}\right)}{\left(1 - \overline{X_{ore,i-1}}\right)} \qquad \text{(III. 12)}$$

Il permet ainsi d'appliquer directement, pour chacun des réacteurs, les expressions définies dans les équations (III.8) à (III.11), en substituant $\overline{xr_{ore,i}}$ à $\overline{X_{ore,out}}$, l'indice i-1 à l'indice 0, et $\tau_{S,i}$ (le temps de séjour dans le réacteur i) à τ_S. Pour des cuves de même volume, $\tau_{S,i}$ est obtenu à partir du temps de séjour total dans la cascade $\tau_{S,tot}$ selon :

$\tau_{S,i} = \tau_{S,tot}/N_R$ avec N_R le nombre de réacteurs.

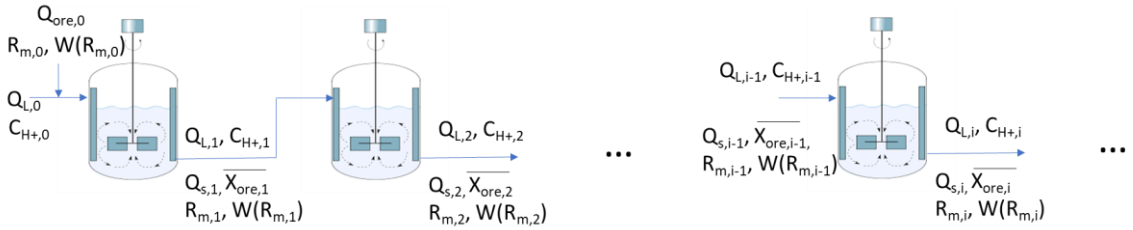


Figure 3-25 : Schéma de la cascade de RAC fonctionnant avec un écoulement à co-courant du solide et de la solution

On peut alors comparer, Figure 3-26, les performances du réacteur batch idéal et de la série de N_R RAC fonctionnant à co-courant des phases. Le temps en abscisse représente soit le temps de réaction (réacteur batch), soit le temps de séjour moyen (RAC en série). Pour cette comparaison, nous avons donc imposé que le volume total des réacteurs soit le même pour tous les cas, c'est-à-dire que, pour chaque série de RAC, la somme de leur volume est égale au volume total du réacteur batch unique de référence. Les calculs sont réalisés pour les conditions retenues au paragraphe III.4 : des particules polydisperses de minerai avec d_{90} = 412,5 µm et une température de réaction de 150°C.

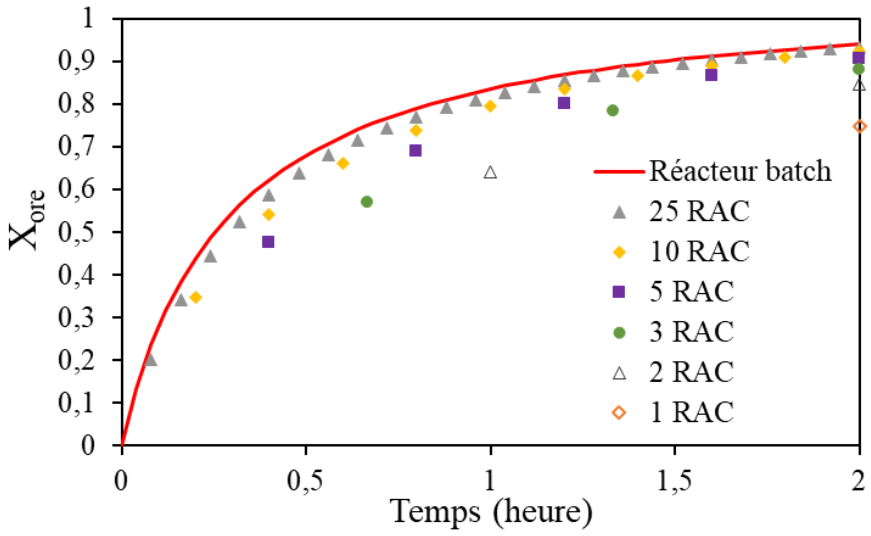


Figure 3-26 : Évolution du taux de conversion de l'anorthosite en fonction du temps de réaction (réacteur batch) ou du temps de séjour moyen (procédé continu) pour une série de RAC fonctionnant à co-courant de solide et de liquide (T = 150°C, concentration de HCl initiale/en alimentation = 20% massique, rapport S/L = 23% en masse, temps de séjour total = 2 heures, minerai polydisperse avec d_{90} = 412,5 µm et α = 2)

La figure ci-dessus montre, comme attendu, une baisse des performances d'extraction lors du passage du réacteur discontinu idéal au RAC unique (puisque ce dernier travaille avec une concentration d'acide plus faible en moyenne), tandis que le système de 10 RAC en série avec écoulement à co-courant se rapproche des performances du réacteur discontinu en mimant l'évolution progressive du pH de la solution. Cela est mis en évidence à la Figure 3-27 qui

représente l'évolution de l'acidité résiduelle de la solution (pH) en fonction du taux de dissolution de la roche.

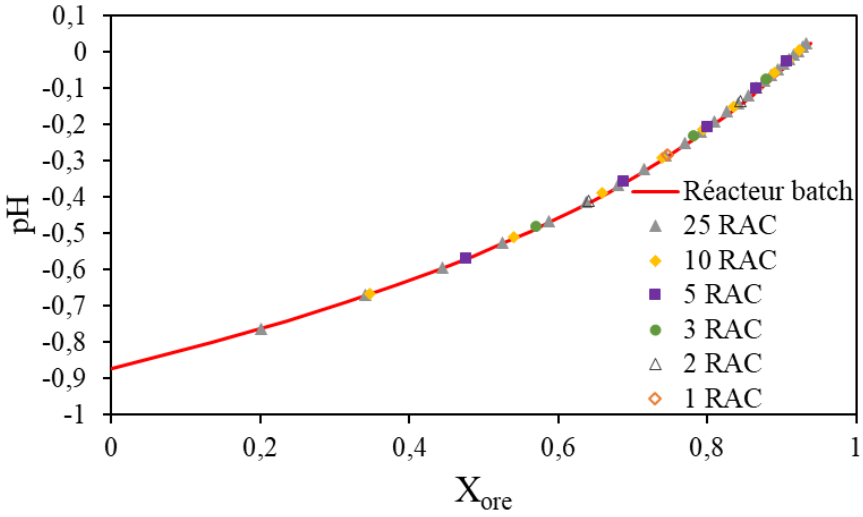


Figure 3-27 : Évolution du pH de la solution en fonction du taux de dissolution global de l'anorthosite (T = 150°C, concentration de HCl initiale/en alimentation = 20% massique, rapport S/L = 23% en masse, minerai polydisperse avec d_{90} = 412,5 µm et α = 2)

Pour le cas de la lixiviation à contre-courant du solide et de la solution (Figure 3-28), les taux de conversion (globaux) successifs dans la série de N_R RAC ne peuvent se déduire les uns des autres comme dans le cas du fonctionnement à co-courant. Ils ont dû être optimisés dans leur ensemble, via la résolution simultanée des bilans sur la roche et sur le réactif acide dans chaque réacteur (utilisant les équations précédentes et PHREEQC), une séparation liquide/solide idéale étant considérée à la sortie de chacun des réacteurs.

Les valeurs de $\overline{X_{ore,\iota}}$ ont été initialisées en utilisant les valeurs obtenues dans la configuration à co-courant. La routine d'optimisation *fmincon* de MATLAB a été ici appliquée pour obtenir les valeurs de $\overline{X_{ore,\iota}}$ pour l'ensemble de des réacteurs, en satisfaisant de plus les contraintes inégalité :

$$0 < \overline{X_{ore,1}} < \cdots < \overline{X_{ore,\iota}} < \cdots < \overline{X_{ore,N_R-1}} < \overline{X_{ore,N_R}} < 1 \qquad \text{(III. 13)}$$

Pour la résolution, nous avons aussi considéré que le silicium se trouvait uniquement sous la forme de $SiO_{2(am)}$ et qu'il n'y avait pas d'autre phase solide formée (les éléments Ca, Al et Na extraits de l'anorthosite se retrouvant donc entièrement en solution).

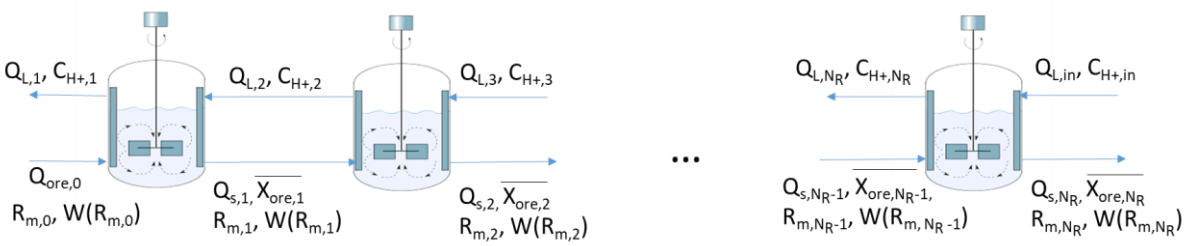


Figure 3-28 : Schéma de la cascade de RAC fonctionnant avec un écoulement à contre-courant du solide et de la solution

Les résultats de ces derniers calculs sont illustrés en Figure 3-29 pour les conditions opératoires précédentes.

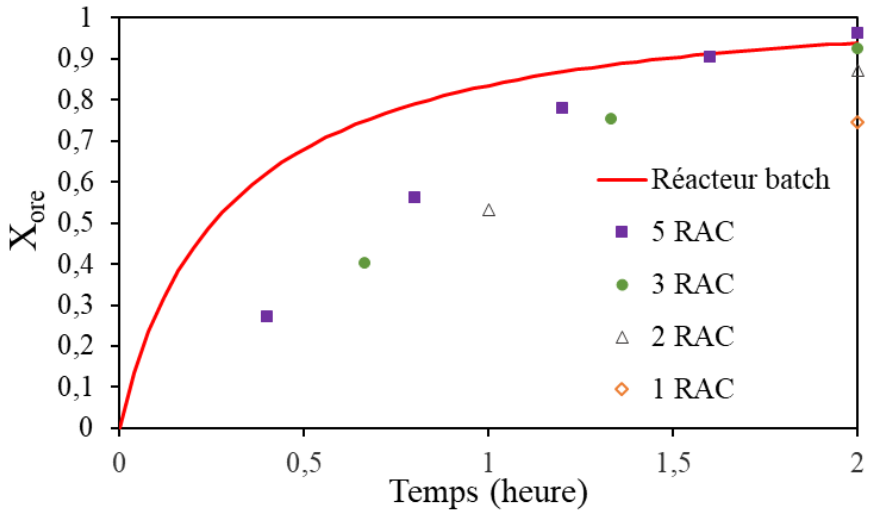


Figure 3-29 : Évolution du taux de conversion de l'anorthosite en fonction du temps de réaction (réacteur batch) ou du temps de séjour moyen (procédé continu) pour une série de RAC fonctionnant à contre-courant de solide et de liquide (T = 150°C, concentration de HCl initiale/en alimentation = 20% massique, rapport S/L = 23% en masse, temps de séjour total = 2 heures, minerai polydisperse avec d_{90} = 412,5 µm et α = 2)

On retrouve pour le procédé à contre-courant l'effet bénéfique d'une augmentation du nombre de réacteurs, mais celui-ci peut même surpasser la performance du réacteur batch en utilisant 5 RAC ou plus. Ceci est le résultat de l'interaction complexe entre la conversion du minerai et l'évolution du pH. Une utilisation plus efficace de l'acide en fonctionnement à contre-courant a été aussi confirmée expérimentalement par Bremner et coll. (Bremner et al., 1982) pour la dissolution de l'anorthosite.

VI. Conclusion

L'objectif de ce travail était de modéliser la lixiviation par l'acide chlorhydrique de l'anorthosite de Gudvangen ($Ca_{0,65}Na_{0,35}$) dans le cadre du « procédé AlSiCal », afin de déterminer les conditions de fonctionnement les plus favorables pour extraire l'aluminium en solution et obtenir un premier produit valorisable, la silice amorphe.

Une première étude thermodynamique a permis de sélectionner la plage opératoire, en termes de température, concentrations d'acide et de solide, permettant d'assurer un coût raisonnable de l'opération (faible pression) et la formation du solide recherché uniquement. Elle a nécessité la sélection de modèles de coefficients d'activité adaptés et de bases de données renfermant les propriétés des principaux (alumino-)silicates susceptibles de se former. L'absence de données expérimentales d'équilibre pour le système le plus complet a pu être (au moins en partie) compensée par la comparaison des prédictions de deux logiciels différents, OLI System et PHREEQC, qui s'accordent sur la fenêtre à privilégier : température entre 20°C et 150°C, rapport solide-liquide allant jusqu'à 25% massique et concentration azéotropique de HCl. Ce dernier logiciel associé au modèle SIT et à la base Thermoddem a été sélectionné pour la suite de l'étude, du fait de ses possibilités d'intégration de modèles à solide consommable et de couplage avec l'outil numérique MATLAB® pour l'identification des cinétiques réactionnelles.

Cette optimisation a été faite sur la base des résultats du projet Anortal étudié par Gjelsvik (Gjelsvik, 1980), qui ont permis de conclure à l'absence de limitations diffusionnelles pour le processus de dissolution opérant à cœur rétrécissant. Dès lors, une analyse de sensibilité à plusieurs paramètres clefs, comme la granulométrie du minerai ou encore la température, a pu être réalisée. La fiabilité et la robustesse du modèle développé ont pu aussi être confortées par comparaison à de nouveaux résultats expérimentaux obtenus par l'IFE au cours du projet.

Enfin, l'industrialisation du procédé impliquant un fonctionnement en continu pour des raisons économiques (et pour assurer un meilleur contrôle de la réaction), une transposition des résultats obtenus en « batch » à différentes configurations de réacteurs opérant à co-courant ou contre-courant des phases a été entreprise, qui a aussi mis en évidence des gains de performance possibles.

Le chapitre suivant est consacré au devenir du lixiviat exempt de silicium (précipité au cours de la dissolution). Il s'agit en particulier de déterminer les conditions permettant de séparer, par précipitation sélective, l'aluminium des autres éléments passés en solution (calcium et sodium).

Chapitre 4 : Précipitation de la chloraluminite

I. Introduction

Le chapitre précédent a décrit la dissolution acide de l'anorthosite, au cours de laquelle est notamment extrait l'aluminium en solution dans le procédé Aranda-Mastin. La présente étude s'intéresse à la précipitation de cette espèce sous forme de chlorure hydraté, ou chloraluminite $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$, qui est obtenue par addition de HCl à la liqueur issue du procédé de lixiviation. Ce lixiviat renfermant également des ions sodium et calcium, l'enjeu principal de cette étape est de précipiter de façon sélective $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ tout en récupérant un maximum d'aluminium. Cela permettra d'éviter des étapes de purification ultérieures du précipité, par dissolution et recristallisation successives (Velduyzen, 1995). La recherche des conditions opératoires favorisant cette précipitation sélective passe par la simulation thermodynamique du système qui permet de prédire les quantités maximales de précipité formées et la composition de la phase solide.

De plus, le modèle phénoménologique développé doit permettre de répondre à différentes questions sur le procédé de précipitation lui-même, par exemple : sous quelle forme doivent s'opérer les ajouts de HCl (solution aqueuse concentrée ou barbotage de gaz comme proposé dans le brevet Aranda-Mastin) ? Quel(s) est(sont) le(s) processus cinétiquement limitant(s) parmi les phénomènes mis en jeu – dissolution de $HCl_{(g)}$, nucléation et précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ – et existe-t-il des voies d'intensification possibles ? Quelles sont les tailles des cristaux et/ou particules formées et comment sont-elles influencées par les paramètres opératoires (température, vitesse d'ajout de HCl …) ? La résolution de ces dernières questions implique donc de décrire la cinétique de cristallisation pour prédire l'évolution des propriétés du précipité au cours de la réaction. Idéalement, cette modélisation sera menée sous la forme d'un bilan de population pour une description plus complète de la phase solide.

Enfin, de façon à pouvoir comparer les prédictions du modèle aux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du projet AlSiCal, le choix du réacteur d'étude s'est porté sur un réacteur agité semi-batch avec injection de gaz, dont les caractéristiques miment celles du dispositif existant à l'IFE. On suppose ici que la phase liquide y est parfaitement mélangée.

II. Etude thermodynamique du système

L'objectif de cette première partie est de prédire les solides formés et l'évolution de la spéciation en solution lors d'ajouts successifs de HCl au lixiviat issu du réacteur de dissolution de l'anorthosite. Comme pour l'étude précédente, les modèles thermodynamiques appliqués doivent être en mesure de représenter les différentes phases en présence – ici HCl gazeux, solution aqueuse et chlorures précipités – et en particulier ils doivent pouvoir décrire le comportement non idéal de la solution aqueuse électrolytique.

II.1. Définition du système et choix des outils thermodynamiques

Les calculs réalisés au chapitre 3 ont montré que le silicium extrait de l'anorthosite Gudvangen $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ est presqu'intégralement précipité sous forme de silice amorphe, qui est séparée par filtration à l'issue du premier réacteur. On rappelle aussi qu'on a négligé la présence de fer et d'autres impuretés (Ti, Mg, K, …) dans la roche de départ. Le lixiviat quittant le réacteur de dissolution est donc supposé être composé d'une solution aqueuse acide renfermant les espèces suivantes : Al, Na, Ca, et Cl.

Comme évoqué dans les chapitres précédents, l'applicabilité des modèles de coefficients d'activité est directement conditionnée à la valeur de la force ionique de la solution. Si elle ne dépassait pas 11 $mol.kg_{eau}^{-1}$ dans le réacteur de lixiviation, autorisant l'utilisation d'un modèle de type SIT, ce n'est plus le cas dans ce second réacteur où l'ajout de HCl nécessaire à la précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ la fait passer à plus de 20 $mol.kg_{eau}^{-1}$. Parmi les modèles de coefficient d'activité présentés au chapitre 1(§ III.1.1), ceux utilisables sont alors restreints au modèle de Pitzer et au modèle « Mixed Solvent Electrolyte ».

Dès lors, deux outils de simulation thermodynamique peuvent être mis en œuvre pour ces calculs (cf. chapitre 2, § II) :

- OLI Studio-Stream Analyzer et son modèle MSE,

- PhreeSCALE (Lach et al., 2016 ; André et al., 2020), dont la base de données contient les éléments du système d'intérêt (H_2O-H-Al-Na-Ca-Cl) et les coefficients d'interaction de Pitzer associés pour des températures comprises entre 0 et 100°C. Il est cependant à noter que dans la version utilisée les coefficients d'interaction impliquant Ca^{2+} ne sont renseignés qu'à 25°C et l'interaction entre Ca^{2+} et Al^{3+} n'est pas prise en compte.

Tout comme PHREEQC dont il est dérivé, ce dernier code « open source » permet l'ajout de données thermodynamiques complémentaires, l'implémentation d'une variété de lois de vitesse de réaction et l'interfaçage avec un environnement de simulation dynamique tel que MATLAB. Il a donc été l'outil privilégié lors la simulation dynamique de la précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$, tandis que OLI a été utilisé une nouvelle fois comme référence pour les calculs préliminaires de spéciation à l'équilibre.

II.2. Prédictions de OLI/MSE et de PhreeSCALE pour la solubilité de la chloraluminite, et comparaison aux données de la littérature

La comparaison entre les deux logiciels a été d'abord établie sur la base de la solubilité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$, le précipité d'intérêt, dont l'équation de dissolution s'écrit :

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)} = Al^{3+} + 3Cl^- + 6H_2O \qquad \text{(IV. 1)}$$

II.2.1. Compléments apportés à la base de données de PhreeSCALE

La base de données de PhreeSCALE ne contenant pas la constante de solubilité K_s associée à l'équation (IV.1), il a fallu la renseigner avant de pouvoir réaliser les calculs. Elle a été évaluée de deux manières différentes :

- à partir des propriétés thermodynamiques standards de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ indiquées dans le Tableau 4-1 (Wagman et al., 1982), en utilisant le logiciel thermodynamique CHNOSZ (Dick, 2019) ;
- à partir des potentiels chimiques standards fournis par Christov et coll. (Christov and Moller, 2004 ; Christov et al., 2007) pour $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ (Tableau 4-2) et $H_2O_{(aq)}$ (Tableau 4-3), en utilisant l'équation (IV.2) :

$$ln(K_s) = \frac{\mu^0{}_{AlCl_3 \cdot 6H_2O(s)}}{R \cdot T} - 6\frac{\mu^0{}_{H_2O(aq)}}{R \cdot T} \qquad \text{(IV. 2)}$$

(les potentiels chimiques standards des ions Al^{3+} et Cl^- étant pris égaux à zéro)

$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol^{-1})	S° (J.mol^{-1}.K^{-1})	C_p (J.mol^{-1}.K^{-1})
-2691,6	-2261,1	318,0	296,2

Tableau 4-1 : Propriétés thermodynamiques de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ à 298,15 K et 1 bar (Wagman et al., 1982)

Coefficient	a_1 (-)	a_2 (T)	a_3 (T^2)	a_5 (1/T)	a_6 (ln(T))
Valeur	174,306152	-0,374168657	0	-71405,2274	0

Tableau 4-2 : Coefficients de l'expression du potentiel chimique standard de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ pour T compris entre 0 et 98°C (Christov et al., 2007) : $\frac{\mu^0{}_{AlCl_3 \cdot 6H_2O(s)}}{R \cdot T} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + \frac{a_5}{T} + a_6 \cdot ln(T)$

Coefficient	a_1 (-)	a_2 (T)	$10^4 \cdot a_3$ (T^2)	a_5 (1/T)	a_6 (ln(T))	a_7 (1/(T-263))	a_8 (1/(680-T))
Valeur	1040,31130	0,486092851	-2.32009393	-32622,4352	-190,877133	-0,535204850	52,0549183

Tableau 4-3 : Coefficients de l'expression du potentiel chimique standard de $H_2O_{(aq)}$ pour T compris entre 0 et 250°C (Christov and Moller, 2004) : $\frac{\mu^0{}_{H_2O(aq)}}{R \cdot T} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + \frac{a_5}{T} + a_6 \cdot ln(T) + \frac{a_7}{T-263} + \frac{a_8}{680-T}$

La Figure 4-1 compare les valeurs de $\log_{10}(K_s)$ ainsi obtenues sur la gamme de températures d'intérêt (20-100°C). Elle fait apparaître un assez bon accord entre les deux méthodes de calcul, en particulier au-delà de 50°C où les valeurs se confondent. Par la suite, les valeurs de $\log_{10}(K_s)$ issues des travaux de Christov et coll. ont été régressées en fonction de la température dans le format PhreeSCALE et introduites dans la base de données correspondante (cf. Figure 4-2).

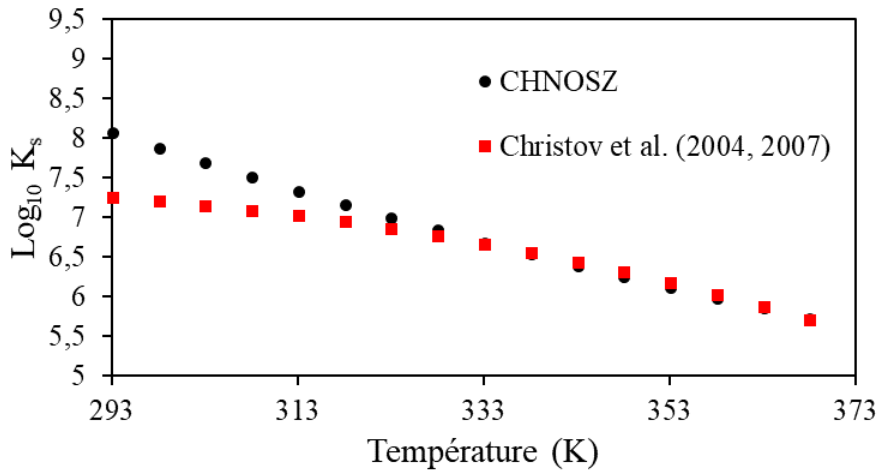


Figure 4-1 : Log_{10} de la constante de solubilité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ en fonction de la température, d'après les calculs CHNOSZ et les travaux de Christov et coll. (Christov and Moller, 2004 ; Christov et al., 2007)

AlCl3:6H2O ; AlCl3:6H2O = Al+++ + 3Cl- + 6H2O

-analytic 85597.9485317551 29.3550734211535 -3285633.8918814 -33900.2033095836 137216006.430717 -0.0110542984347153

\# Christov et Moller (2004 & 2007), 0-98°C

---

pour $log_{10}(K_s) = A_1 + A_2 \cdot T + \frac{A_3}{T} + A_4 \cdot log_{10}(T) + \frac{A_5}{T^2} + A_6 \cdot T^2$

Figure 4-2 : Expression régressée de la constante de dissolution de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ issue de Christov et al. (Christov and Moller, 2004 ; Christov et al., 2007), telle qu'introduite dans la base de données de PhreeSCALE

Par ailleurs, il a fallu également introduire dans la base de données de PhreeSCALE la constante de dissolution K_d de $HCl_{(g)}$. Les bases de données LLNL (développée par le Lawrence Livermore National Laboratory) et Thermoddem_V1_10_2017 (développée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières) fournissent des expressions de $log_{10}(K)$ pour la réaction combinée de dissolution et dissociation selon l'équation suivante :

$$HCl_{(g)} = H^+ + Cl^- \qquad \text{(IV. 3)}$$

Comme le montre la Figure 4-3, les expressions proposées par ces deux bases conduisent à des valeurs de K_d très voisines sur la gamme de températures 20-100°C. Par ailleurs, pour tenir compte de l'accélération du transfert de masse gaz-liquide due à la dissociation du gaz en solution aqueuse (cf. § III.1.1), cet équilibre a été décomposé en deux étapes successives ($HCl_{(g)}$=$HCl_{(aq)}$ et $HCl_{(aq)}$=H^+ + Cl^-) dont les constantes respectives ont été calculées à l'aide Thermoddem et de OLI. Leurs régressions en fonction de la température ont ensuite été introduites dans la base de données de PhreeSCALE au format adapté.

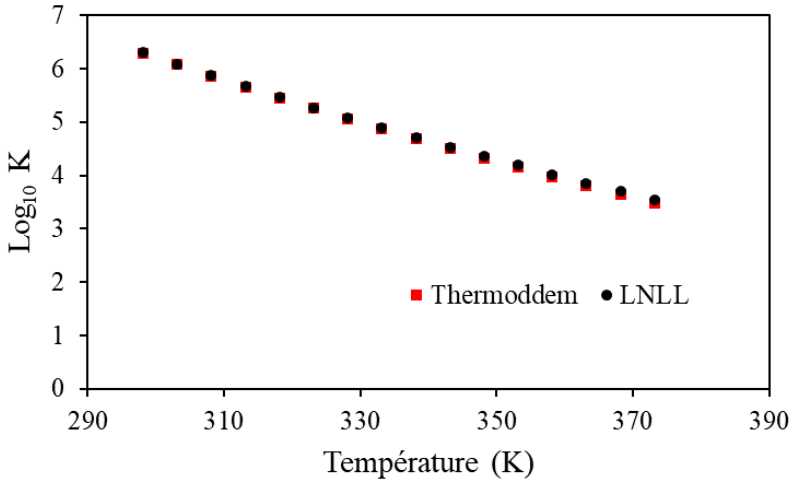


Figure 4-3 : Log_{10} de la constante de dissolution et dissociation de HCl(g) en phase aqueuse (selon $HCl_{(g)} = H^+ + Cl^-$) en fonction de la température, d'après les expressions fournies dans les bases de données LLNL et Thermoddem

II.2.2. Solubilité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$

La solubilité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ a été mesurée expérimentalement entre 45°C et 85°C par Brown et coll. (Brown et al., 1979). Les graphes fournis par ces auteurs (cf. Figure 4-5) représentent le pourcentage massique de $AlCl_3$ dans la solution aqueuse à l'équilibre en fonction de celui de HCl. On peut remarquer qu'ils ne diffèrent que très légèrement sur la plage de teneur en HCl proposée.

Pour obtenir les valeurs prédites correspondantes, les calculs réalisés avec OLI ont utilisé la fonctionnalité « precipitation point », qui consiste à faire varier la quantité d'aluminium pour une quantité donnée de HCl jusqu'à saturation de la phase solide. La simulation donne alors directement la composition de la solution à l'équilibre en termes d'espèces apparentes, $AlCl_3$ et HCl, comme l'illustre la Figure 4-4.

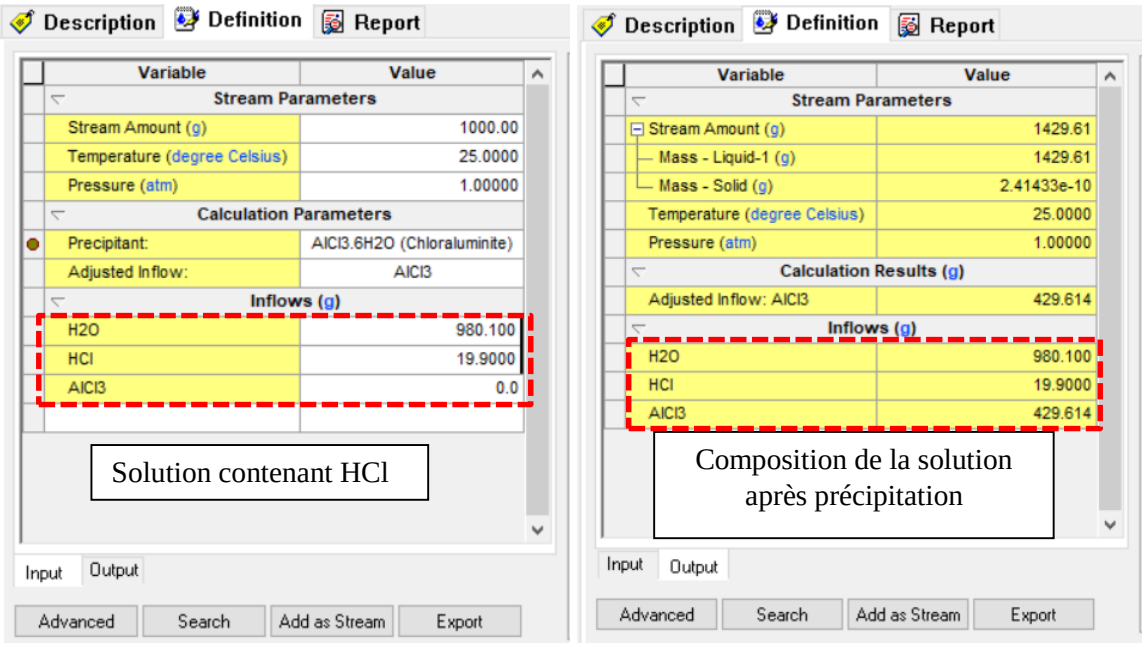


Figure 4-4 : Illustration des calculs de type « precipitation point » pour la validation du modèle OLI/MSE vis-à-vis de la solubilité de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ (fichiers d'entrée et de sortie)

Avec PhreeSCALE, le calcul a été réalisé en partant d'un système renfermant du corindon (Al_2O_3) dans 1 kg d'eau, dans lequel HCl est ajouté en continu jusqu'à précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. La simulation fournit alors les quantités totales de chlore et d'aluminium en solution (principalement présentes sous forme d'ions chlorure et d'ions aluminium en solution) lorsque la phase $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ est formée. Comme les ions chlorure sont en excès stœchiométrique par rapport à $AlCl_3$, le pourcentage massique de $AlCl_3$ est calculé à partir de la quantité d'aluminium en solution, et l'excès de chlorure donne ensuite la fraction massique de HCl.

D'après les résultats représentés à la Figure 4-5, on peut conclure que les deux logiciels sont capables de reproduire de manière satisfaisante les données expérimentales de Brown et coll. sur la gamme de concentrations de HCl étudiée pour les trois premières températures considérées (25°C, 45°C et 65°C). A 85°C, on peut cependant noter un léger décalage entre les résultats de PhreeSCALE et les valeurs expérimentales : le modèle prédit une solubilité du sel un peu plus faible pour les concentrations de HCl les plus élevées, mais l'écart absolu observé ne représente au pire que 1,2% en masse de $AlCl_3$.

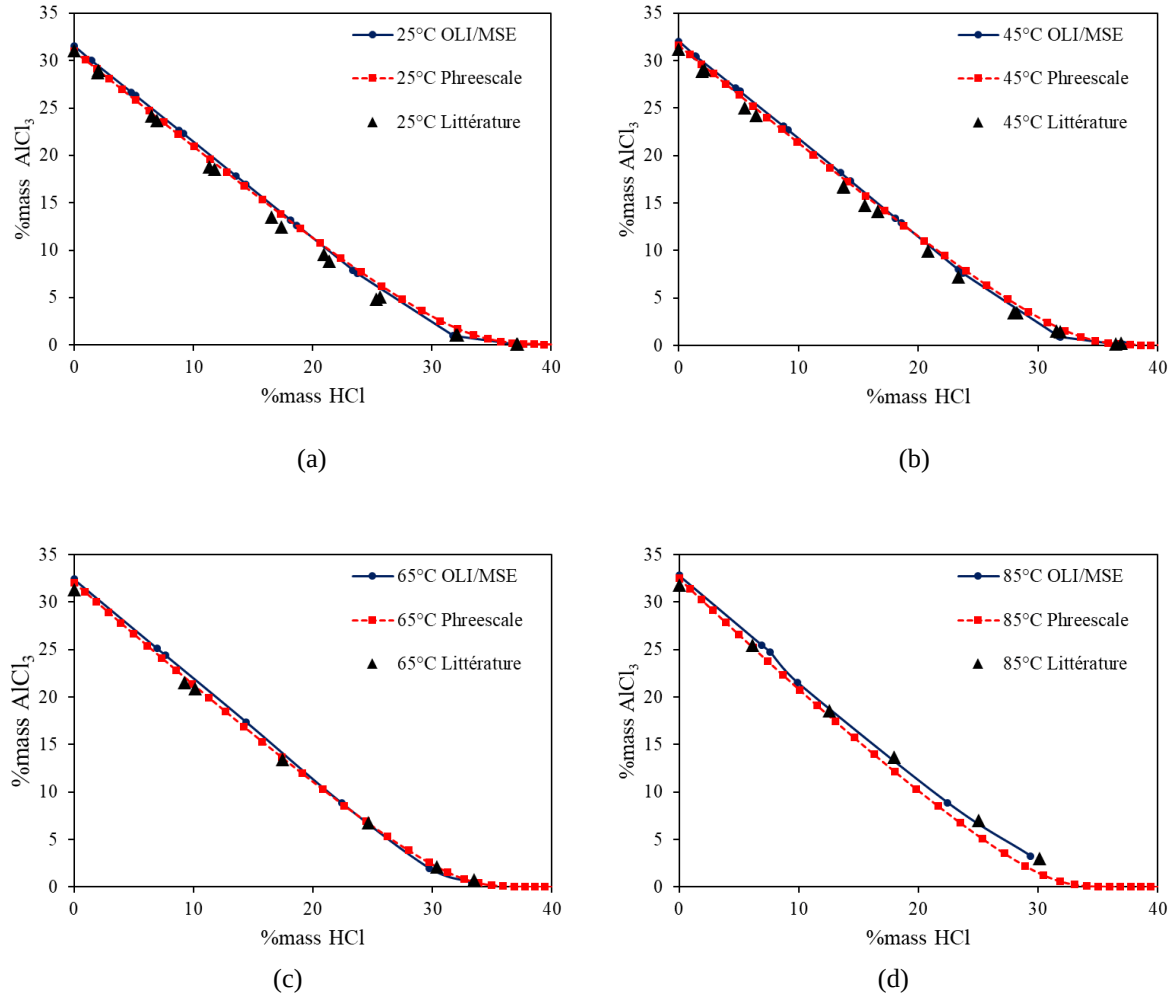


Figure 4-5 : Solubilité de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ en fonction de la concentration de HCl à : (a) 25°C, (b) 45°C, (c) 65°C et (d) 85°C. Comparaison des prédictions des modèles OLI/MSE et PhreeSCALE aux données de la littérature (Brown et al., 1979)

Les prédictions des deux outils de simulation thermodynamique ayant été validées pour le solide d'intérêt, ils ont été utilisés par la suite pour optimiser les conditions opératoires de sa précipitation. Au préalable, nous avons évalué, pour deux températures différentes, les quantités de précipités formées lors de l'ajout de HCl au lixiviat issu du réacteur de dissolution de l'anorthosite. Nous nous sommes aussi intéressés aux manières possibles d'introduire l'acide : par barbotage de gaz ou en utilisant une solution d'acide concentrée.

II.2.3. Calculs de référence : précipitation des chlorures par ajouts successifs de HCl à température fixée

Ces calculs ont été réalisés en partant d'une solution mimant un lixiviat type issu de la dissolution de l'anorthosite de Gudvangen, dont la composition molaire (exprimée en termes d'oxyde équivalent pour Al, Na et Ca) est indiquée dans le Tableau 4-4 pour une base de 1 kg d'eau.

H_2O (mol)	55,5082
Na_2O (mol)	0,1284
HCl (mol)	5,3481
CaO (mol)	0,4765
Al_2O_3 (mol)	0,6049

Tableau 4-4 : Composition type d'un lixiviat issu de la dissolution de l'anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ (après filtration de la silice à 25°C)

Le bullage de $HCl_{(g)}$ est ici représenté par l'addition de quantités fixes de HCl à cette solution. Avec OLI, le processus de précipitation a été simulé en utilisant la fonctionnalité « mixer » et l'option « multiplier mixing method ». Des additions séquentielles de HCl par pas de 10 g ont ainsi été effectuées à pression et température fixées. Un calcul analogue a été réalisé avec PhreeSCALE à partir de la même solution, en introduisant un ajout incrémental de HCl (par pas de 0,2 mole jusqu'à 20 moles) dans le bloc « REACTION ». Toutes les espèces solides renfermant les éléments Al, Na, Ca et/ou Cl ont été autorisées à précipiter dans le bloc « EQUILIBRIUM PHASES » (cf. Figure 4-6).

```
SOLUTION 1
#temp 25
#temp 40
#temp 60
temp 80
pH 7 charge
water   1.0000
Cl 5348.18

EQUILIBRIUM_PHASES 1
AlCl3:6H2O              0       0
Boehmite                0       0
Corundum(alpha)         0       0.605258
Gibbsite                0       0
Gibbsite_am             0       0
Gibbsite_mc             0       0
#H2O(g)                 0       0
#HCl(g)                 0       0
Halite                  0       0
Na2O                    0       0.128383
NaOH                    0       0
NaOH:2H2O               0       0
NaOH:3.11H2O            0       0
NaOH:3.5H2O             0       0
NaOH:4H2O               0       0
NaOH:H2O                0       0
Lime                    0       0.476875
CaCl2:2H2O              0       0
CaCl2:4H2O              0       0
Antarcticite            0       0
Hydrophilite            0       0
Hydroxichloride(Ca)     0       0

REACTION 1                      #Ajoute du HCl
HCl 1
20 moles in 100 steps
```

Figure 4-6 : Script PhreeSCALE utilisé pour simuler la formation des chlorures à partir du lixiviat décrit au Tableau 4-4

La comparaison entre les prédictions des deux modèles a été faite à 40°C et 80°C sous une pression totale de 1 atm, en ignorant dans un premier temps l'équilibre avec la phase gaz.

Sur la Figure 4-7 correspondante, on remarque que dans les conditions explorées, seuls $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ sont susceptibles de se former, la solubilité de $CaCl_{2(s)}$ et de ses formes hydratées étant bien plus élevée que celle des deux autres sels. Les deux logiciels conduisent à des prédictions voisines concernant les quantités de $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ obtenues et la masse de HCl à ajouter pour amorcer la précipitation de ces chlorures. Comme vu précédemment sur les courbes de solubilité, PhreeSCALE prévoit cependant à 80°C une formation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ un peu anticipée par rapport à OLI/MSE.

De façon intéressante, ces simulations font aussi apparaître que la précipitation de $NaCl_{(s)}$ est plus impactée par la température que celle de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$: $NaCl_{(s)}$ commence à précipiter avant $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ lors des ajouts successifs de HCl à 40°C, mais l'inverse tend à se produire à 80°C. Cela ouvre donc la voie à une précipitation séparée des deux solides en appliquant un procédé multi-étapes, dans lequel une grande partie de $NaCl_{(s)}$ est d'abord précipitée à basse température, puis filtrée de la solution, avant que ne soit réalisée la précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ à température plus élevée.

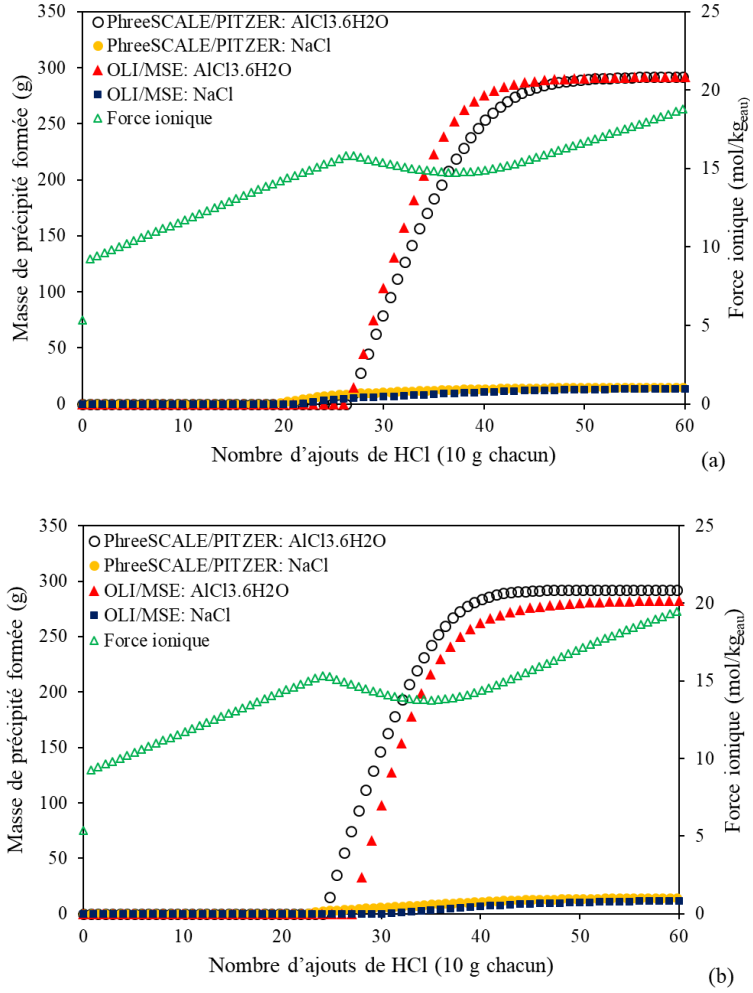
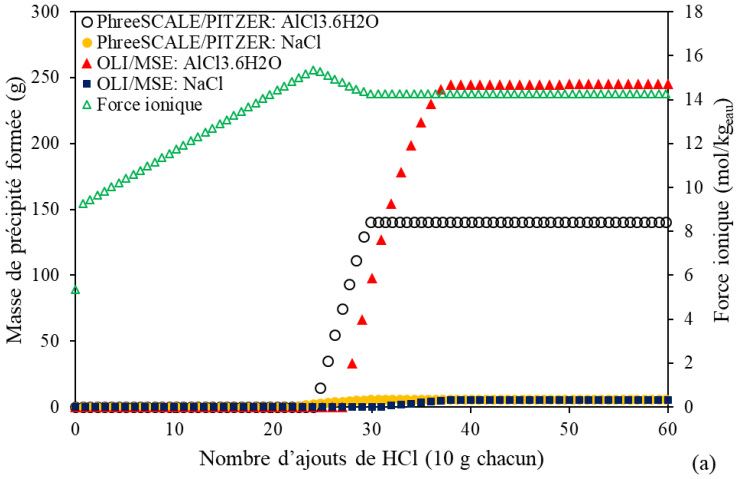
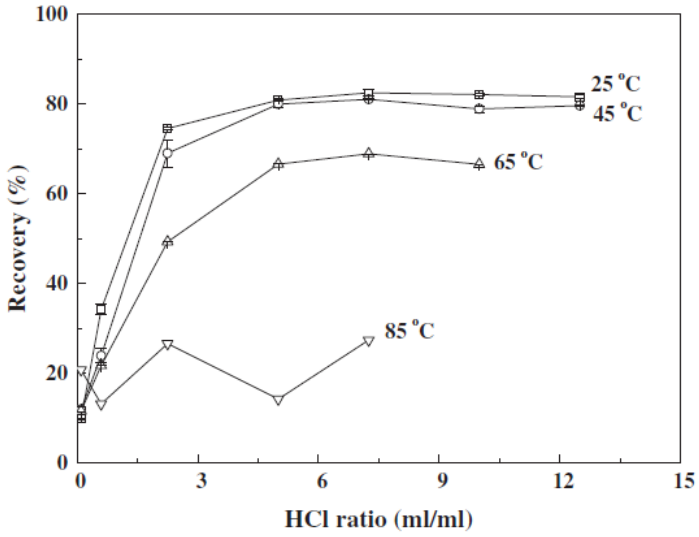


Figure 4-7 : Masses de précipités ($AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ et $NaCl_{(s)}$) prédites par OLI/MSE et PhreeSCALE en fonction de la quantité de HCl ajoutée au lixiviat du Tableau 4-4, à (a) T=40°C et (b) T=80°C, sans considérer l'équilibre avec la phase gaz. La force ionique des figures (a) et (b) est obtenue en utilisant PhreeSCALE

Lorsque l'équilibre avec la phase gaz est pris en compte, les courbes obtenues sont peu modifiées à 40°C, tandis que le rendement maximal de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ apparaît nettement réduit à 80°C (Figure 4-8a). Cela s'explique par la vaporisation de HCl à forte concentration : au-delà d'une valeur seuil, il n'est plus possible de dissoudre HCl dans la solution aqueuse, car dans la phase gaz associée la somme des pressions partielles de HCl et de H_2O à l'équilibre atteint 1 atm, soit la valeur fixée de pression totale. Les différences observées concernant la valeur du palier de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ s'expliquent par une solubilité plus élevée de $HCl_{(g)}$ prédite par OLI/MSE par rapport à celle donnée par la constante d'équilibre issue de Thermoddem et introduite dans la base de données de PhreeSCALE.
Pour le confirmer, la quantité d'ions Cl^- et H^+ en équilibre avec $HCl_{(g)}$ a été calculée à 80°C pour différentes pressions partielles et les résultats sont fournis en annexe A4.1. Ils montrent une différence de molalité de 1,3 $mol.kg_{eau}^{-1}$ sous 1 atm de $HCl_{(g)}$, conduisant à une différence de 105 g en terme de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ précipité, ce que l'on retrouve sur la Figure 4-8a.

Ce phénomène de vaporisation de l'acide a été mis en évidence expérimentalement dans l'étude de Guo et coll. (Guo et al., 2015) où les auteurs ont obtenu des rendements de précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ réduits de 15% à 65°C et 68% à 85°C par rapport à 25°C ou 45°C, en ajoutant (à pression atmosphérique) une solution de HCl concentré (37% mass.) à des solutions saturées en $AlCl_3$ (Figure 4-8c). Cela implique de réaliser les additions de HCl à une pression supérieure à 1 atm pour pouvoir récupérer un maximum d'aluminium sous forme solide (Figure 4-8b).





(c)

Figure 4-8 : Masses de précipités ($AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ et $NaCl_{(s)}$) prédites par OLI/MSE et PhreeSCALE en fonction de la quantité de HCl ajoutée au lixiviat du Tableau 4-4 à 80°C, en considérant l'équilibre avec la phase gaz sous (a) 1 atm et (b) 5 atm, et rendements de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ obtenus par (Guo et al., 2015) à différentes températures en fonction de la quantité de solution de HCl à 37% massique ajoutée à une solution saturée en $AlCl_3$. La force ionique des figures (a) et (b) est obtenue en utilisant PhreeSCALE

Les paramètres d'interaction de Pitzer entre Ca^{2+} et les autres espèces n'étant que partiellement renseignés dans la base de données PhreeSCALE, ces simulations ont également été réalisées en l'absence de calcium dans le lixiviat (cf. nnexe A4.2). Elles conduisent exactement aux mêmes tendances, la présence de calcium ne retardant que très légèrement l'apparition de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. Les différences entre les résultats des deux logiciels sont donc entièrement imputables à la manière dont ils représentent le sous-système (H_2O-H-Al-Na-Cl).

Le calcul thermodynamique a également permis d'examiner le cas où l'addition de HCl s'effectuerait par le biais d'une solution à 40% massique d'acide (de température d'ébullition égale à 30°C, donc stable à température ambiante). La Figure 4-9 (correspondant à un calcul réalisé sans échange avec la phase gaz) indique que cela multiplierait d'environ un ordre de grandeur la quantité de solution acide nécessaire pour récupérer entièrement l'aluminium sous forme de chloraluminite : il faudrait ainsi que la masse totale de la solution soit portée à plus de 10 kg pour atteindre le plateau de précipitation ! Cela justifie donc la nécessité d'introduire HCl sous forme gazeuse dans le réacteur.

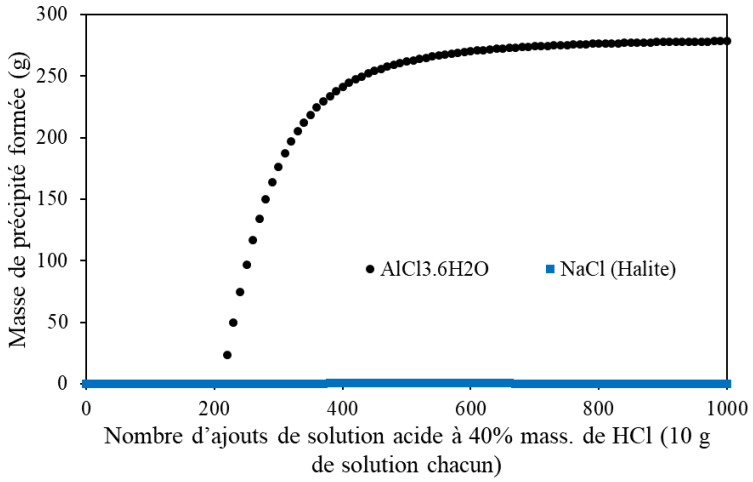


Figure 4-9 : Masses de précipités ($AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ et $NaCl_{(s)}$) prédites par OLI/MSE pour des additions successives de solution à 40% massique de HCl au lixiviat du Tableau 4-4 (10 g par incrément), à 40°C et sous pression atmosphérique

II.2.4. Procédé multi-étapes pour la précipitation sélective de la chloraluminite

Comme mis en évidence par les simulations précédentes, le sodium peut être en partie éliminé de la solution par précipitation de NaCl avant que la chloraluminite ne se forme, en réalisant un ajout préalable de HCl à basse température. Afin d'évaluer la quantité maximale de $NaCl_{(s)}$ pur qui pourrait être récupérée dans cette étape préliminaire, de nouvelles simulations ont été effectuées à -20°C, 0°C et 20°C avec OLI/MSE, en considérant cette fois une composition réelle de lixiviat mesurée par l'IFE après dissolution d'une anorthosite de type Gudvangen (cf. Tableau 4-5). Celle-ci correspond bien à des concentrations en Al, Na, Ca et Cl similaires à celles du lixiviat « modèle » du Tableau 4-4.

H_2O (mol)	23,066
NaCl (mol)	0,1003
HCl (mol)	0,4516
$CaCl_2$ (mol)	0,2283
$AlCl_3$ (mol)	0,5542
$FeCl_3$ (mol)	$7{,}40 \cdot 10^{-3}$
$MgCl_2$ (mol)	$2{,}87 \cdot 10^{-3}$
KCl (mol)	$3{,}76 \cdot 10^{-3}$
$SrCl_2$ (mol)	$9{,}77 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4-5 : Composition du lixiviat mesurée par l'IFE à l'issue de la dissolution d'une anorthosite de type Gudvangen, et considérée pour l'optimisation du procédé multi-étapes de précipitation

Des incréments successifs de 0,0223 mole de HCl sont ici ajoutés à cette liqueur via l'option « multiplier mixing method ». Cela représente en effet la quantité de $HCl_{(g)}$ introduite toutes les minutes dans le réacteur de l'IFE avec le débit de gaz appliqué (les bulles de HCl se dissolvant totalement d'après les expérimentateurs). Jusqu'à 300 incréments sont réalisés, soit une quantité totale de 6,69 moles de HCl ajoutées.

La Figure 4-10 et le Tableau 4-6 permettent de visualiser la quantité de sodium qui peut être ainsi éliminée de la solution avant que la chloraluminite ne précipite.

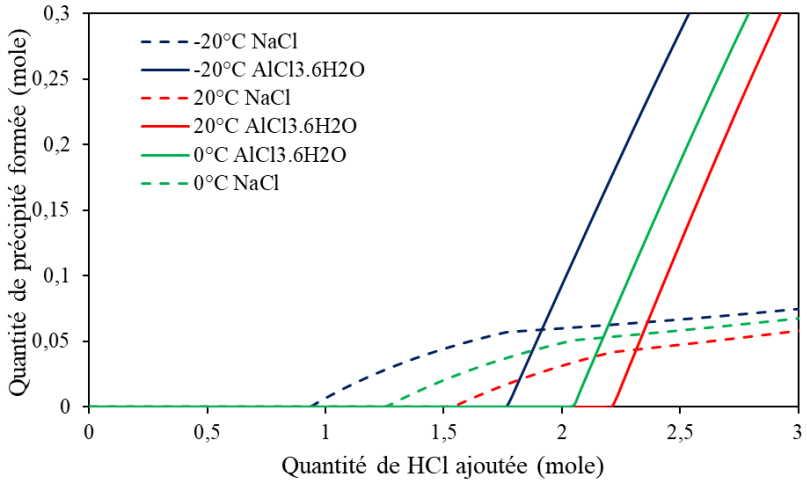


Figure 4-10 : Quantités de précipités ($AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ et $NaCl_{(s)}$) prédites par OLI/MSE pour des additions successives de HCl (0,0223 mole par incrément) réalisées à -20°C, 0°C et 20°C sous pression atmosphérique

Température	Quantité de HCl ajoutée (mole) avant précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$	Quantité de NaCl éliminée de la solution (mole)	Pourcentage de NaCl éliminé (%)
-20°C	1,784	0,0575	57,32
0°C	2,051	0,0510	50,87
20°C	2,230	0,0422	42,11

Tableau 4-6 : Résultats de la précipitation préliminaire de $NaCl_{(s)}$ pour différentes températures appliquées

Comme attendu, plus la température appliquée est basse et meilleur est le taux de récupération de $NaCl_{(s)}$. Cependant le gain reste modeste entre -20°C et 20°C et compte-tenu du coût énergétique associé au refroidissement de la solution en dessous de la température ambiante, une température de 20°C a finalement été adoptée pour cette étape. En opérant à cette température, l'IFE a obtenu un rendement de récupération de $NaCl_{(s)}$ compris entre 33 et 39% avec une pureté du solide de 97% après 75 min de réaction sous alimentation continue de HCl (la pureté du solide chutant au-delà). Ces résultats sont en assez bon accord avec les prédictions du Tableau 4-6 (42% environ).

Il est à noter que des valeurs strictement identiques à celles de la Figure 4-10 et du Tableau 4-6 ont pu être obtenues en équilibrant le lixiviat avec des pressions partielles croissantes de $HCl_{(g)}$ grâce à l'option « autoclave » de OLI, qui consiste à considérer la phase liquide en équilibre

avec une phase gaz riche en HCl. Cela confirme donc que les résultats montrés précédemment sont bien indépendants de la manière dont HCl est introduit dans le réacteur (addition d'un courant de HCl « pur » ou contact gaz-liquide).

Après filtration du précipité de $NaCl_{(s)}$, la solution est portée à une température supérieure pour réaliser la précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$, avec pour objectif de récupérer un maximum d'aluminium avant que la solution ne soit une nouvelle fois saturée en $NaCl_{(s)}$. La simulation de cette seconde étape a été réalisée à deux températures différentes, 60°C et 80°C, et à une pression totale de 5 atm pour éviter la vaporisation du HCl aux plus fortes concentrations. La composition de la solution de départ de cette étape ne diffère de la précédente (Tableau 4-5) que par la quantité de NaCl, qui est ici diminuée de 0,0422 mol et la quantité de HCl qui est augmentée de 4,358 mol (pour une précipitation préliminaire de $NaCl_{(s)}$ réalisée à 20°C). Les simulations de la Figure 4-11 indiquent que jusqu'à 89% de l'aluminium peuvent être ainsi récupérés de la solution (sous forme de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ pur à 99,9%) en opérant cette seconde étape à 80°C, contre 81% à 60°C. La pureté de l'aluminium est ici dictée ici par l'apparition du chlorure de sodium, $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ et $NaCl_{(s)}$ étant les seuls solides formés.

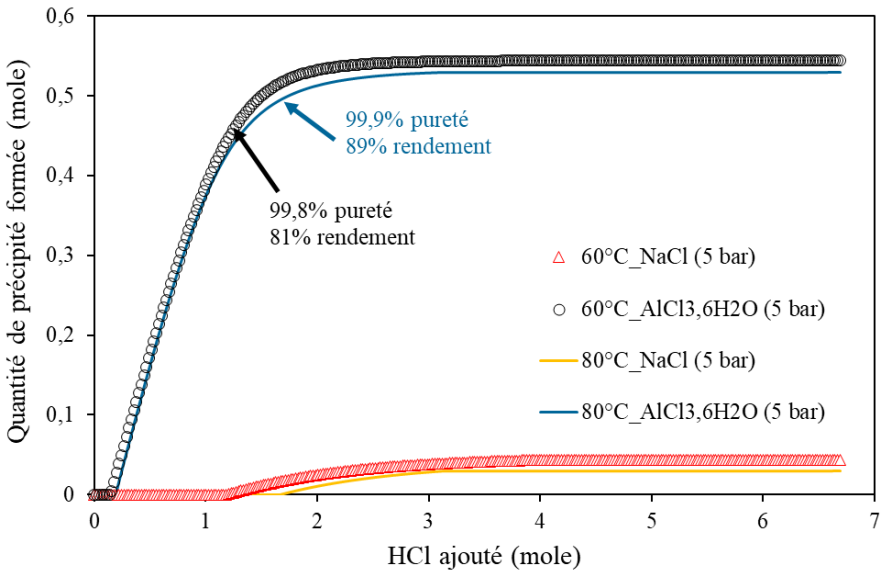


Figure 4-11 : Quantités de précipités ($AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ et $NaCl_{(s)}$) prédites par OLI/MSE pour des additions successives de HCl (0,0223 mole par incrément) réalisées à 60°C et 80°C sous 5 atm

Pour conclure, les calculs thermodynamiques réalisés ont permis de guider le travail expérimental de l'IFE en sélectionnant les conditions d'un procédé de précipitation multi-étapes permettant d'obtenir $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ avec une pureté et un rendement élevés. Le choix s'est porté sur le séquençage suivant : une première étape de réaction à 20°C, suivie d'une filtration de $NaCl_{(s)}$, puis une deuxième étape de réaction à 80°C. Expérimentalement, dans des conditions voisines (80°C et 3 atm dans le second réacteur), l'IFE a obtenu un rendement de précipitation de l'aluminium supérieur à 70% avec une pureté de 99,9%+ de la chloraluminite formée.

Enfin, la représentation satisfaisante des données de solubilité disponibles pour $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ et le bon accord observé avec les prédictions de OLI/MSE pour le système

d'intérêt ont permis de valider les compléments apportés à la base de données de PhreeSCALE et son utilisation comme outil de spéciation pour la modélisation du réacteur semi-batch de cristallisation.

III. Etude cinétique de la cristallisation de la chloraluminite

III.1. Évaluation des temps caractéristiques des processus élémentaires impliqués

Le procédé de précipitation mis en œuvre implique donc un couplage entre l'absorption de HCl(g) (avec dissociation de ce composé en solution) et la précipitation des chlorures. Chacun de ces processus élémentaires possède un temps caractéristique distinct, qu'il est intéressant d'estimer pour déterminer le phénomène limitant.

III.1.1. Absorption réactive de $HCl_{(g)}$

La dissolution de $HCl_{(g)}$ dans la solution aqueuse s'accompagne de sa dissociation en ions H^+ et Cl^-. Il s'agit par conséquent d'une absorption réactive pour laquelle le transfert de l'espèce est accéléré par une réaction qui peut être considérée comme instantanée (Biard and Couvert, 2013).

En réacteur batch parfaitement agité, le bilan matière sur le chlore en solution obéit alors à l'équation suivante en appliquant le formalisme du modèle du film (et l'analogie entre concentration et molalité) :

$$\frac{dm_{L,Cl,tot}(t)}{dt} = E \cdot k_L a \cdot \left(m^*_{L,HCl} - m_{L,HCl}\right) \qquad \text{(IV. 4)}$$

avec k_La le coefficient volumétrique global de transfert gaz-liquide se référant ici au volume de liquide (en s^{-1}), E le facteur d'accélération du transfert, $m_{L,Cl,tot} \sim m_{L,Cl^-}$ la molalité totale du chlore en solution ($mol.kg_{eau}^{-1}$), $m^*_{L,HCl}$ la molalité de $HCl_{(aq)}$ en solution en équilibre avec la phase gaz ($mol.kg_{eau}^{-1}$), et $m_{L,HCl}$ la molalité de $HCl_{(aq)}$ au sein du liquide ($mol.kg_{eau}^{-1}$).

L'équation (IV.4) suppose qu'il n'y a pas de résistance au transfert côté gaz. Cette hypothèse, qui est strictement vérifiée dans le cas où HCl(g) est pur, peut cependant être plus discutable dans le cas où le gaz est dilué.

Pour déterminer le temps caractéristique de dissolution de l'acide chlorhydrique, il faut donc estimer à la fois le coefficient de transfert k_La pour les conditions opérées dans le réacteur d'étude et le facteur d'accélération. Comme cela a été vu dans le chapitre 1, E est compris entre 1 (cas de l'absorption physique) et une valeur asymptotique E_{lim} correspondant au cas d'une réaction instantanée.

Pour une réaction équilibrée, du type A⇔C+D (avec ici A=HCl, C=H^+ et D=Cl^-), E_{lim} peut être calculée par l'expression suivante, issue des travaux de (Astarita and Savage, 1980 ; Chang and Rochelle, 1982):

$$E_{lim} = 1 + \frac{\left(\sqrt{(D_D C_D + D_C C_C)^2 - 4\left(1 - \frac{C_A^*}{C_A}\right)(D_C C_C D_D C_D)}\right) - (D_D C_C + D_D C_D)}{2D_A(C_A^* - C_A)} \qquad \text{(IV. 5)}$$

avec D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i et C_i sa concentration.

Il convient cependant de préciser que cette équation a été établie en solution idéale et qu'elle ne tient pas compte d'un effet possible de la force ionique. Comme précédemment, les concentrations y ont été substituées par les molalités.

Les diffusivités des espèces ont été prises à leurs valeurs à dilution infinie à 25°C, fournies dans le Handbook of Chemistry and Physics (Rumble, 2022) et la publication de Leaist et Wiens (Leaist and Wiens, 1986).
Cela conduit à : $D_{H^+} = 9{,}31 \cdot 10^{-9}$ m².s^{-1}, $D_{Cl^-} = 2{,}03 \cdot 10^{-9}$ m².s^{-1} et $D_{HCl} = 3{,}07 \cdot 10^{-9}$ m².s^{-1}.

Le coefficient k_La a été évalué sur la base des corrélations de la littérature pour les conditions de fonctionnement du réacteur agité à dispersion de gaz de l'IFE (cf. annexe A4.3), pour une solution aqueuse simple (Van't Riet, 1979; Henzler, 1982; Linek et al., 1987; Zhu et al., 2001; Yawalkar et al., 2002; Kapic and Heindel, 2006; Kiełbus-Rąpała et al., 2011), une suspension à 20% massique de solide (Oguz et al., 1987) et un milieu inhibiteur de coalescence (Van't Riet, 1979 ; Henzler, 1982 ; Linek et al., 1987 ; Kiełbus-Rąpała et al., 2011). Les calculs ont conduit à des valeurs moyennes respectives de 0,08 (±30%), 0,3 et 0,6 (±30%) s^{-1}. Une valeur représentative de 0,3 s^{-1} a été appliquée pour k_La dans la simulation.

L'équation bilan (IV.4) a été intégrée à l'aide de PhreeSCALE, en introduisant un bloc « RATE » dans le script. Pour valider la mise en place du calcul, une première simulation a été réalisée pour le cas d'une absorption physique avec E = 1 et en inhibant la réaction de dissociation de $HCl_{(aq)}$ en solution, car l'équation admet alors une solution analytique (Figure 4-12a). Puis le cas de l'absorption en présence d'une réaction de dissociation instantanément équilibrée a été considéré (Figure 4-12b).

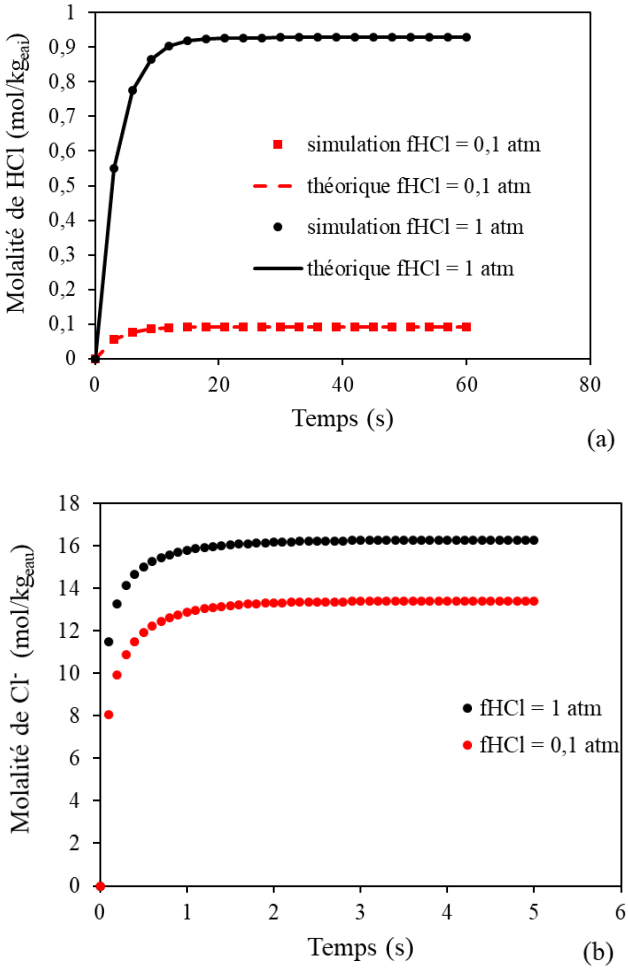


Figure 4-12 : Evolution de la molalité du chlore en solution lors de (a) l'absorption physique de $HCl_{(g)}$ (sans dissociation) et (b) son absorption avec dissociation en solution aqueuse, avec : k_La = 0,3 s^{-1}, T = 25°C, fugacité de $HCl_{(g)}$ (« fHCl ») de 0,1 ou 1 atm, m_{eau} = 1 kg

Le temps caractéristique de dissolution de $HCl_{(g)}$ passe ainsi d'une dizaine de secondes pour une absorption physique du gaz à environ 1 s pour l'absorption réactive, avec aussi une quantité de chlore en solution très largement augmentée. Les facteurs d'accélération obtenus par l'expression (IV.5) varient au cours du temps dans la plage [10-1000].

III.1.2. Précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$

Pour réaliser une première estimation de la vitesse de précipitation de la chloraluminite, on a considéré le cas d'une cristallisation ensemencée pour laquelle la croissance des cristaux l'emporterait devant leur nucléation. Pour simplifier la simulation, la pression partielle de $HCl_{(g)}$ est supposée constante dans le réacteur (ici prise égale à 0,1 atm), ce qui correspondrait à un balayage à fort débit de gaz et diffère donc des conditions opérées à l'IFE. Dans ces conditions, la quantité de précipité formée évolue au cours du temps selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{M_s} \cdot \frac{dw_s(t)}{dt} = k_G(\Omega^{0,25} - 1) \cdot A_0 \cdot \left(\frac{w_s(t)}{w_{s0}}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(IV. 6)}$$

avec w_s est la masse de précipité (kg), w_{s0} la masse initiale des germes (kg), M_s la masse molaire du solide (kg.mol^{-1}), A_0 la surface initiale des germes (m^2), k_G la constante de vitesse de croissance (mol.m^{-2}.s^{-1}) et Ω la sursaturation, définie comme le rapport du produit d'activités ioniques sur la constante de solubilité : $\Omega = \frac{\prod_i a_i^{\nu_i}}{K_{sp}}$. L'exposant 2/3 de l'équation (IV.6) suppose une forme cubique des particules, l'exposant 0,25 provient de la stœchiométrie de la réaction de précipitation.

Cette équation a été résolue simultanément à celle d'absorption réactive de HCl(g) avec PhreeSCALE.

La cinétique de précipitation de la chloraluminite n'ayant pas été étudiée, des premières estimations de la constante k_G ont été faites sur la base des vitesses de croissance cristalline d'autres sels de chlorure, tels que $NaCl_{(s)}$ et $KCl_{(s)}$, référencées dans la littérature (Rodriguez-Clemente, 1976 ; König and Emons, 1987 ; Qian et al., 1989 ; Mullin, 2001 ; Grossier et al., 2010 ; Desarnaud et al., 2018). Les valeurs de k_G y sont généralement comprises entre 10^{-1} et 1 mol.m^{-2}.s^{-1} à température ambiante. La loi en température calculée à partir des données de Desarnaud et coll. pour NaCl a finalement été sélectionnée. Les conditions initiales de la simulation correspondent à une solution dont les concentrations en Cl et Al sont voisines de celles du Tableau 4-4. Les évolutions au cours du temps des quantités d'espèces en solution et de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ sont représentées sur la Figure 4-13 pour une température de 25°C.

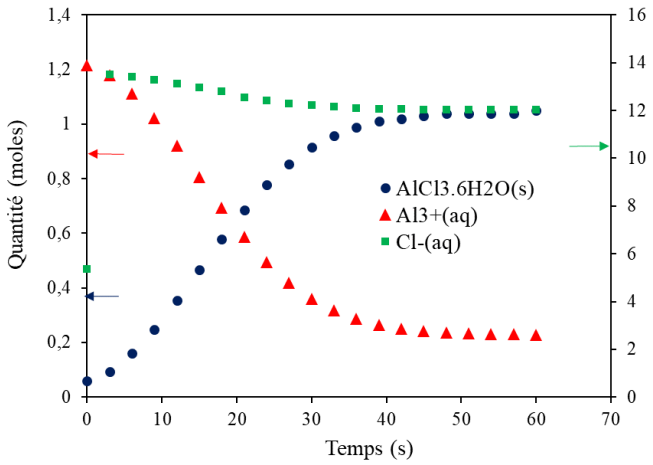


Figure 4-13 : Précipitation de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ dans un cristalliseur ensemencé sous pression partielle constante de HCl (k_La = 0,3 s^{-1}, T = 25°C, $f_{HCl(g)}$ = 0,1 atm, m_{eau} = 1 kg, $n_{semences}$ = 0,06 mol, A_0 = 0,1 m^2)

Elle fait apparaître que le processus de précipitation n'est pas limité par le transfert de HCl depuis la phase gaz qui, comme vu précédemment, peut être considéré comme quasiment instantané. Par la suite, pour simplifier le modèle dynamique de réacteur, on considèrera donc à nouveau un débit molaire de HCl directement additionné au lixiviat. Par ailleurs, la croissance de la chloraluminite est rapide, le temps nécessaire à la précipitation de tout l'aluminium en solution étant inférieur à 1 min.

Dans les conditions mises en œuvre à l'IFE, l'apport du chlore nécessaire à la précipitation de l'aluminium dans le second réacteur s'effectue en 80 à 120 min avec le débit de gaz appliqué. La production de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ semble donc limitée par cette alimentation plutôt que par la cinétique de précipitation. Cette hypothèse est confirmée par la Figure 4-14 où les valeurs de concentration d'aluminium en solution mesurées au cours du temps coïncident avec les calculs d'équilibre successifs réalisés avec OLI.

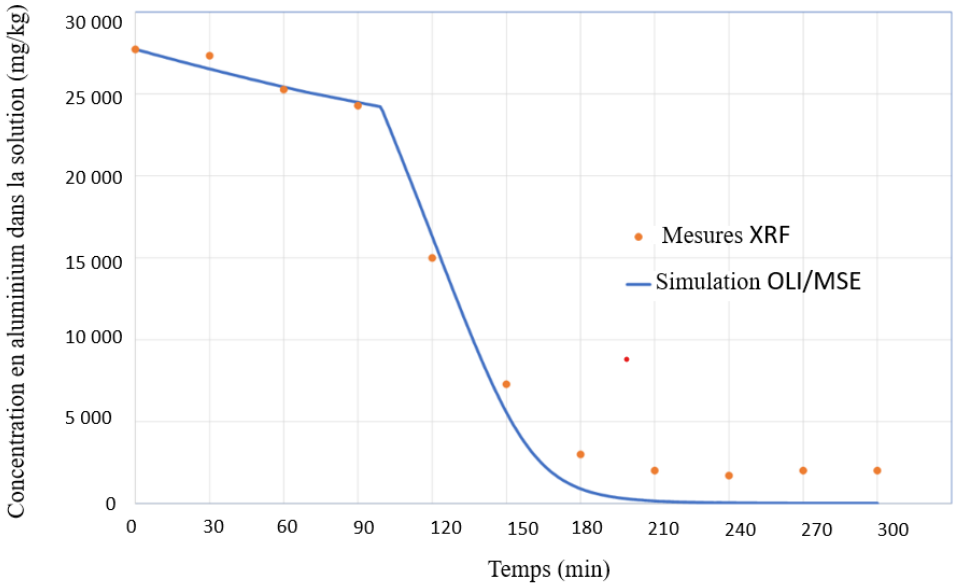


Figure 4-14 : Evolution temporelle de la concentration en Al en solution (mesurée par IFE dans leur cristalliseur fonctionnant avec un débit de gaz limité), et comparaison avec les calculs d'équilibre effectués avec OLI (où les ajouts incrémentiels de $HCl_{(g)}$ suivent le débit de gaz appliqué) (T = 20°C, pression = 3 barg, masse initiale de lixiviat = 543,46 g, débit de HCl = 0,5 NL.min^{-1}, débit de N_2 = 1,0 NL.min^{-1} et agitation = 600 tr.min^{-1}) (©IFE)

La cristallisation ne peut alors être ensemencée avec des germes de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ (qui se dissoudraient avant que la saturation ne soit atteinte) et la nucléation des cristaux doit être aussi prise en compte pour se rapprocher des conditions des essais réalisés à l'IFE.

III.2. Modélisation de la cinétique de cristallisation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ (et $NaCl_{(s)}$) par bilan de population

Pour modéliser la dynamique du cristalliseur en tenant compte à la fois des phénomènes de nucléation et de croissance, la stratégie mise en place a été de résoudre l'équation de bilan de population ou PBE (pour Population Balance Equation), qui a été explicitée au chapitre 1. Cette équation permet de prédire l'évolution spatio-temporelle des propriétés de cristaux et/ou particules polycristallines dans un réacteur, sous l'effet de différents processus : nucléation, croissance, agglomération, attrition et brisure. La prise en compte de ces trois derniers phénomènes nécessite de connaître les caractéristiques hydrodynamiques locales du réacteur (champ de cisaillement, taux de dissipation d'énergie cinétique turbulente, fréquence de collision entre les particules, …) qui sont hors de portée de la présente étude, et leur

modélisation est particulièrement difficile. De plus, dans un cristalliseur de laboratoire comme celui mis en œuvre à l'IFE, les systèmes d'agitation et la géométrie du cristallisoir permettent souvent de minimiser les phénomènes d'attrition et de brisure. L'agglomération peut être aussi négligée pour des sursaturations modérées et des suspensions peu denses (Biscans, 2015). Ces phénomènes n'ont donc pas été considérés dans le modèle développé.

Ce dernier est basé sur les travaux d'Andalibi (Andalibi et al., 2018 ; Andalibi, 2019 ; Andalibi et al., 2020) qui a étudié la précipitation d'un silicate de calcium hydraté synthétique (C-S-H) via un code de calcul couplant MATLAB pour la résolution de la PBE et PHREEQC pour le calcul de la spéciation en solution et donc de la sursaturation. Ce script, disponible dans la bibliothèque utilisateur de MATLAB, a donc servi de support au développement de l'outil de simulation, mais, outre le système d'étude, plusieurs modifications majeures y ont été apportées : la méthode de résolution de la PBE et le couplage au logiciel PhreeSCALE pour les calculs de spéciation sur le système d'intérêt. Cet outil a ensuite permis une analyse de sensibilité aux paramètres du modèle (constante de vitesse de croissance, tension interfaciale solide-liquide, …) qui sont inconnus pour le cas de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ et aux paramètres opératoires (comme la température et la vitesse d'addition de HCl), pour évaluer comment ils peuvent affecter l'évolution de la masse du précipité et de la taille moyenne des particules.

III.2.1. Rappels sur la PBE et ses méthodes de résolution

III.2.1.a. Equation de bilan de population

L'équation de bilan de population a déjà été introduite au chapitre 1. On rappelle ici sa forme simplifiée dans le cas d'une précipitation dans un réacteur fermé au solide, sans changement de volume de la solution :

$$\frac{\partial n(L,t)}{\partial t} + \frac{\partial\left(G_L(L,t)\cdot n(L,t)\right)}{\partial L} = B(L,t) - D(L,t) \qquad \text{(IV.7)}$$

avec n(L,t) la densité de population (= dN/dL, dN étant le nombre de cristaux par unité de volume de solution V dans l'intervalle de taille des cristaux dL), G_L la vitesse linéaire de croissance (= dL/dt), B(L,t) et D(L,t) les termes respectifs d'apparition et de disparition des cristaux de taille comprise entre L et L+dL par brisure, nucléation et agglomération.

En négligeant les phénomènes de brisure et d'agglomération et en considérant une loi de croissance indépendante de la taille, l'équation à résoudre devient :

$$\frac{\partial n(L,t)}{\partial t} + G_L(t)\frac{\partial n(L,t)}{\partial L} = \delta(L - r_0)B_{nucl} \qquad \text{(IV.8)}$$

avec $\delta(L\text{-}r_0)$ la fonction de Dirac (égale à 1 si $L=r_0$, avec r_0 le rayon critique des nuclei), et B_{nucl} la vitesse de nucléation.

Par ailleurs, comme vu au chapitre 1, le phénomène de nucléation peut être divisé en deux processus : la nucléation primaire (indice I) et la nucléation secondaire (indice II). On a alors :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G_L(t)\frac{\partial n(L,t)}{\partial L} = \delta(L - r_I)B_I + \delta(L - r_{II})B_{II} \quad \text{(IV. 9)}$$

On rappelle aussi ci-dessous les expressions de B_I pour le cas de la nucléation primaire homogène (la nucléation hétérogène étant ici négligée) et de B_{II} :

$$B_{I,hom} = \frac{2D}{d^5} \cdot exp\left(-\frac{B \cdot \gamma^3 \cdot \vartheta^2}{(k_B \cdot T)^3 (ln\,\Omega)^2}\right) \quad \text{(IV. 10)}$$

$$B_{II} = \frac{2D}{d^4} \cdot exp\left(-\frac{B \cdot {\gamma_{eff}}^3 \cdot \vartheta^2}{(k_B T)^3 (ln\,\Omega)^2}\right) x_A A_T \quad \text{(IV. 11)}$$

ainsi que les expressions des tailles critiques des nucléi correspondantes (Andalibi, 2019) :

$$r_I = \frac{2\Phi_s \cdot \vartheta \cdot \gamma}{3\Phi_v \cdot k_B \cdot T \cdot ln(\Omega)} \quad \text{(IV. 12)}$$

$$r_{II} = \frac{2\Phi_s \cdot \vartheta \cdot \gamma_{eff}}{3\Phi_v \cdot k_B \cdot T \cdot ln(\Omega)} \quad \text{(IV. 13)}$$

où γ désigne la tension interfaciale entre le germe et la solution, ϑ son volume moléculaire, Ω la sursaturation, B le facteur de forme $\left(B = \frac{4\Phi_s^3}{27\Phi_v^2}\right)$, k_B le facteur de Boltzmann, T la température, D le coefficient de diffusion du soluté, d la longueur caractéristique du réseau cristallin, x_A la fraction de surface disponible, A_T la surface totale de solide déjà formée ($m_{solide}^2.m_{solution}^{-3}$), γ_{eff} la tension interfaciale effective (qui tient compte de l'énergie surfacique d'adhésion des germes sur le substrat solide σ), Φ_s le facteur de forme surfacique des cristaux et Φ_v leur facteur de forme volumique.

III.2.1.b. Méthodes de résolution de la PBE

Parmi les méthodes de résolution de la PBE, celles des moments apparaissent particulièrement avantageuses du point de vue du temps calcul lorsque l'on s'intéresse à évaluer des caractéristiques globales de la distribution de taille. La plus simple d'entre elles, la méthode standard des moments (SMOM) peut être appliquée pour résoudre l'équation (IV.9) où les phénomènes d'agglomération et de brisure ont été négligés et la loi de croissance supposée indépendante de la taille. C'est cette méthode qui a été sélectionnée pour la résolution. De plus, contrairement aux méthodes de quadrature plus évoluées, telles que la méthode de quadrature directe des moments (DQMOM) sur laquelle reposait le script original d'Andalibi, elle ne nécessite pas de déterminer par problème inverse les poids et abscisses à partir des moments initiaux lorsque le système renferme au départ des germes (comme cela pourra être le cas pour la précipitation de la calcite qui sera abordée dans le chapitre suivant). La méthode SMOM se réduit à la résolution d'un système d'équations différentielles ordinaires qui s'écrit :

$$\frac{dm_k}{dt} = kG_L m_{k-1} + B_I {r_I}^k + B_{II} {r_{II}}^k \quad \text{(IV. 14)}$$

où m_k est le moment d'ordre k, k variant généralement de 0 à 3.

Les valeurs initiales des moments sont obtenues à partir du nombre et de la taille des germes dans le cas d'une cristallisation ensemencée, ou fixées à des valeurs infinitésimales dans le cas d'une solution sans germe. La masse de précipité est obtenue par :

$$w_s = \rho_{cristal} \cdot \Phi_v \cdot V_{aq} \cdot m_3 \qquad (IV.15)$$

avec V_{aq} le volume de la solution aqueuse et $\rho_{cristal}$ la densité du solide précipité.

La résolution des équations précédentes a été validée par comparaison aux résultats de la méthode DQMOM pour le cas de la précipitation du C-S-H (cf. annexe A4.4). On a ainsi vérifié que la masse de précipité formée, le nombre de cristaux et leur taille moyenne suivaient bien une évolution identique au cours du temps en utilisant l'une ou l'autre de ces méthodes.

III.2.2. Procédé simulé pour le système d'intérêt

III.2.2.a. Schéma de principe

Suite aux calculs thermodynamiques réalisés au § II.2.4, le procédé de précipitation des chlorures a été divisé en deux étapes successives opérant le réacteur semi-batch à des températures différentes, 20°C puis 80°C : cela permet la précipitation de $NaCl_{(s)}$ seulement dans la première étape de réaction, puis celle de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ seulement dans la seconde.

Comme il a été démontré précédemment que le transfert de matière gaz-liquide n'était pas limitant, la précipitation est initiée dans les deux cas en effectuant l'ajout requis de HCl directement en solution. On ne réalise pas d'équilibration avec la phase gaz puisque la vaporisation de HCl aux plus fortes concentrations de la solution peut être négligée en opérant sous quelques bars de pression totale.

La Figure 4-15 illustre le schéma de principe du procédé multi-étapes pour le cas d'étude qui va nous intéresser tout au long du manuscrit, pour une solution qui résulte de la lixiviation à 130°C et pendant 3 heures d'une anorthosite de Gudvangen $Ca_{0,65}Na_{0,35}$. Ces conditions opératoires seront utilisées dans la suite de ce chapitre (on peut noter que les concentrations de départ sont semblables à celles du Tableau 4-4).

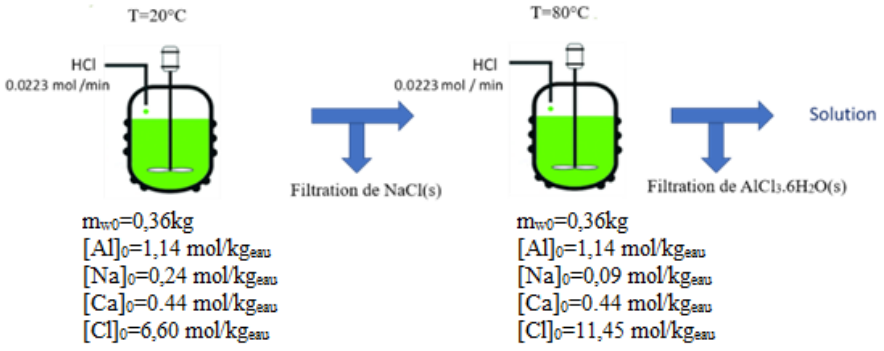


Figure 4-15 : Schéma de principe du procédé et conditions de référence pour la modélisation des deux étapes de précipitation successives

III.2.2.b. Paramètres du modèle

Pour $NaCl_{(s)}$, la loi de croissance proposée par Desarnaud et al. (Desarnaud et al., 2018) a été appliquée :

$$G_L = \frac{dL}{dt} = k_r(\beta - 1) = k_r(\Omega^{0,5} - 1) \quad \text{(IV. 16)}$$

avec k_r la constante de vitesse linéaire de croissance, β le degré de sursaturation (défini en référence à la molalité à saturation, cf. chapitre 1) et Ω la sursaturation (rapport du produit des activités ionique sur la constante de solubilité). D'après ces auteurs, la constante k_r est égale $9{,}40 \cdot 10^{-6}$ m.s^{-1} à 23°C et l'énergie d'activation E_A vaut 21500 J.mol^{-1}.

Aucune information dans la littérature n'étant disponible sur la loi de croissance de la chloraluminite, on a adopté pour ce solide une loi de croissance similaire utilisant la même valeur de k_r :

$$G_L = \frac{dL}{dt} = k_r(\Omega^{0,25} - 1) \quad \text{(IV. 17)}$$

L'exposant de Ω vaut 1/ν où $\nu = \sum_j |\nu_j|$ désigne la somme, en valeurs absolues, des coefficients stœchiométriques des ions constituant le sel ; sa différence entre les équations (IV.16) et (IV.15) s'explique donc par le nombre d'ions qui forment chaque précipité : ν = 2 pour $NaCl_{(s)}$ et ν = 4 pour $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$.

Dans un premier temps, seule la nucléation primaire homogène a été considérée et les paramètres associés à chacun des deux solides sont récapitulés dans le Tableau 4-7.

Paramètre	$NaCl_{(s)}$	$AlCl_3.6H_2O_{(s)}$
D (m^2.s^{-1})	$1{,}84 \cdot 10^{-9}$	$1{,}80 \cdot 10^{-9}$
d (m)	$2{,}82 \cdot 10^{-10}$	$4{,}94 \cdot 10^{-10}$
γ (J.m^{-2})	0,036* (Benet et al., 2015)	0,021**
ϑ (m^3)	$4{,}47 \cdot 10^{-29}$	$2{,}41 \cdot 10^{-28}$
B	32	32
Φ_s	6	6
Φ_v	1	1
k_r (m.s^{-1})	$8{,}60 \cdot 10^{-6}$ (T = 20°C)	$3{,}85 \cdot 10^{-5}$ (T = 80°C)

* valeur similaire à celle proposée par Söhnel et Garside (Söhnel and Garside, 1993) : 0,038 J.m^{-2}

** valeur fixée d'après celles d'autres chlorures : 0,012 pour $CuCl_2$ (Kahlweit, 1961) et 0,022 pour KCl (Söhnel and Garside, 1993)

Tableau 4-7 : Valeurs des paramètres de nucléation et de croissance pour $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$

Les paramètres k_r et γ n'étant pas précisément connus pour $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$, c'est en particulier sur eux qu'a porté l'étude de sensibilité du modèle présentée par la suite.

III.2.3. Développement de l'outil de simulation

Outre les équations de résolution des moments, le script MATLAB permet de calculer la variation du nombre de moles de l'élément i (Al, Na, Ca ou Cl) en solution selon :

$$\frac{dn_i}{dt} = F_i + \nu_i \cdot \Phi_v \cdot \frac{V_{aq}}{V_{mol}} \cdot \frac{dm_3}{dt} \qquad \text{(IV. 18)}$$

avec V_{aq} le volume de la solution aqueuse, F_i et ν_i (<0) respectivement le débit molaire d'alimentation de l'élément i et son coefficient stœchiométrique dans l'équation de formation du solide et V_{mol} le volume molaire du solide.

Cette équation permet donc de déterminer la molalité des éléments en solution qui est transmise au logiciel de spéciation thermodynamique pour le calcul du niveau de saturation des solides. Dans le programme d'origine, il s'agissait du logiciel PHREEQC pour lequel le couplage s'effectuait via une bibliothèque existante, appelée IPhreeqc, qui utilise le protocole Microsoft COM (Component Object Model). L'interfaçage avec PhreeSCALE passe ici par l'appel à MATLAB qui permet grâce à la fonction « /cmd » d'exécuter la commande du système d'exploitation.

La lecture des données du problème est réalisée dans une feuille excel dans laquelle sont renseignées les propriétés des solides, la composition de la solution de départ et les conditions opératoires des deux étapes de précipitation, ainsi que les paramètres des lois de croissance et nucléation (cf. annexe A4.5).

Avant de démarrer l'intégration du système ODE, un premier appel est réalisé au logiciel thermodynamique pour déterminer la quantité de HCl nécessaire pour chaque précipitation. Le débit molaire de HCl introduit étant constant, cela permet de connaître la durée de chacune des étapes et donc d'estimer l'horizon de l'ODE.

L'arrêt de l'intégration du système ODE pour chacune des étapes est conditionné par un évènement :

- pour l'étape 1, lorsque l'indice de saturation ($SI = \log_{10}(\Omega)$) de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ devient supérieur à 0,
- pour l'étape 2, l'indice de saturation de $NaCl_{(s)}$ devient supérieur à 0 (en raison du sodium restant en solution après l'étape 1).

Les résultats de la simulation sont récupérés dans le même classeur que celui de lecture des données et les graphes sont tracés automatiquement.

L'organigramme du programme de modélisation du réacteur de cristallisation est disponible en annexe A4.6.

III.2.4. Mode de simulation en « séquence de batchs »

De façon à mieux appréhender la cinétique globale de cristallisation, la coulée de co-réactif a été ici remplacée par N ajouts discrets à une fréquence donnée f, pour l'étape de cristallisation de $NaCl_{(s)}$ et pour celle de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. Cela permet ainsi d'évaluer la réponse dynamique du système à la perturbation provoquée par l'ajout de co-réactif. La Figure 4-16 illustre ce mode de fonctionnement qui – si les incréments sont suffisamment petits et fréquents – doit conduire à des résultats pratiquement identiques au mode semi-batch. A partir de la durée de réaction précédemment calculée, une première étape consiste à déterminer, pour une plage de fréquence donnée, les couples (N,f) permettant de retrouver cette durée à la seconde près, de façon à introduire au total une quantité équivalente de HCl.

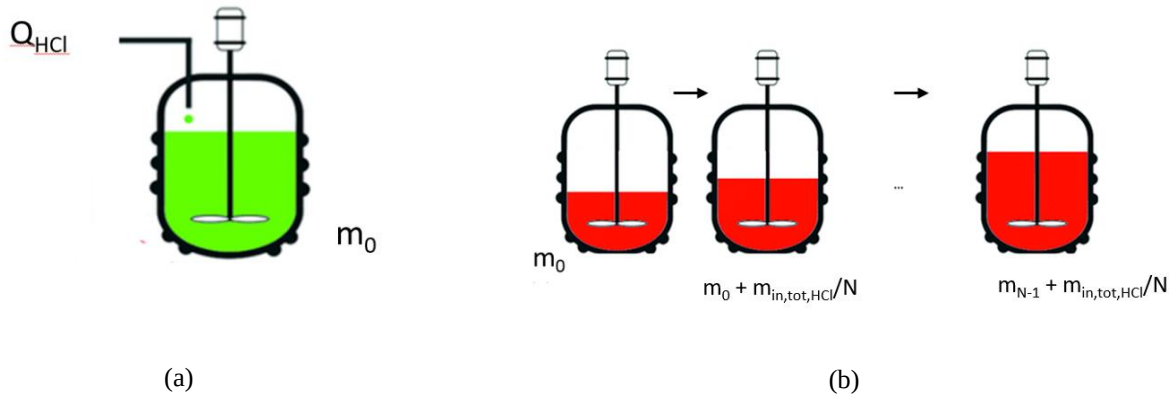


Figure 4-16 : Représentation (a) de la configuration semi-batch et (b) du mode « séquence de batchs » avec des additions séquentielles discrètes du co-réactif A

III.2.5. Résultats obtenus en l'absence de nucléation secondaire

Comme évoqué plus haut, seule la nucléation primaire homogène a été considérée dans un premier temps pour limiter le nombre de paramètres (inconnus) du modèle. La précipitation de chaque solide, $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$, est ici simulée séparément (de façon successive), en s'assurant que l'indice de saturation SI de l'autre solide est inférieur à 0. Ces simulations ont d'abord utilisé les paramètres du Tableau 4-7. La longueur moyenne des cristaux est ici donnée par $\sqrt[3]{\frac{m_3}{m_0}}$.

III.2.5.a. Mode « semi-batch » avec les paramètres de référence

Les résultats de la Figure 4-17 correspondent à la cristallisation de $NaCl_{(s)}$ en fonctionnement semi-batch et représentent l'évolution de la longueur moyenne des cristaux L_c, du moment d'ordre 0 (lié au nombre de cristaux) et de la masse de précipité. Ces graphes font apparaître une première phase très rapide où coexistent nucléation et croissance une fois introduite la quantité de HCl nécessaire à la cristallisation du solide, suivie d'une seconde phase beaucoup plus lente de croissance uniquement. La légère « bosse » que l'on peut observer sur la courbe de taille moyenne (Figure 4-17a) est un artefact lié aux quelques particules introduites initialement dans le modèle, qui voient leur taille grossir avant que ne s'amorce la nucléation (pour un indice de saturation SI > 0,2). La croissance de ces nouvelles particules fait rapidement

chuter l'indice de saturation expliquant l'augmentation plus lente de la masse de précipité après 75 min environ. A l'arrêt de la première coulée de HCl, les cristaux de $NaCl_{(s)}$ présentent une taille moyenne d'environ 320 µm et ils sont éliminés du système.

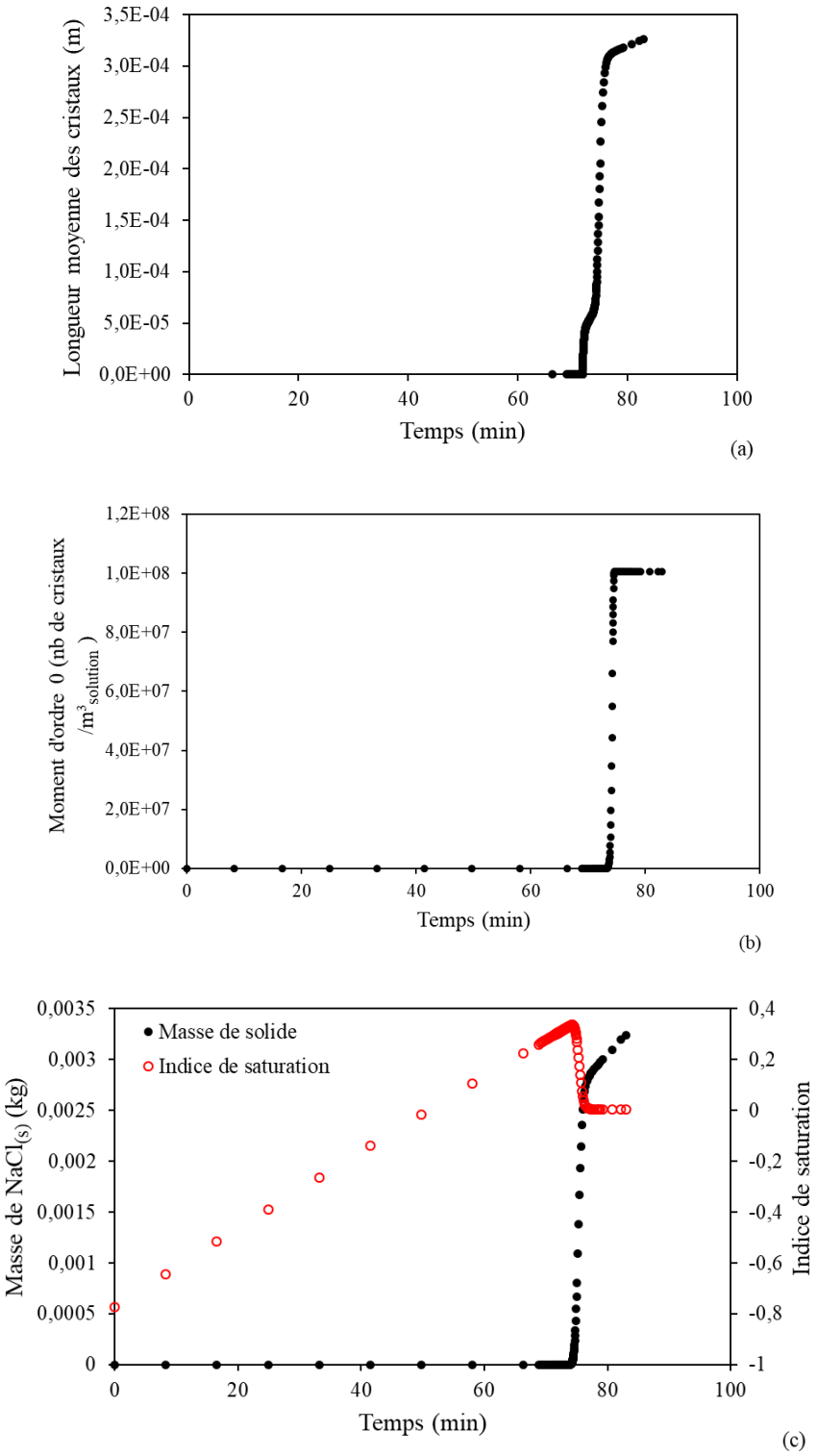


Figure 4-17 : Évolution temporelle (a) de la longueur moyenne des cristaux, (b) du moment d'ordre 0 et (c) de la masse de précipité pour $NaCl_{(s)}$ formé dans la première étape du procédé à 20°C (avec une alimentation continue de HCl et les paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

Les mêmes représentations sont faites pour la seconde étape où cristallise $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. On observe comme pour $NaCl_{(s)}$ une « bosse » artefact liée aux quelques particules introduites initialement dans le modèle.

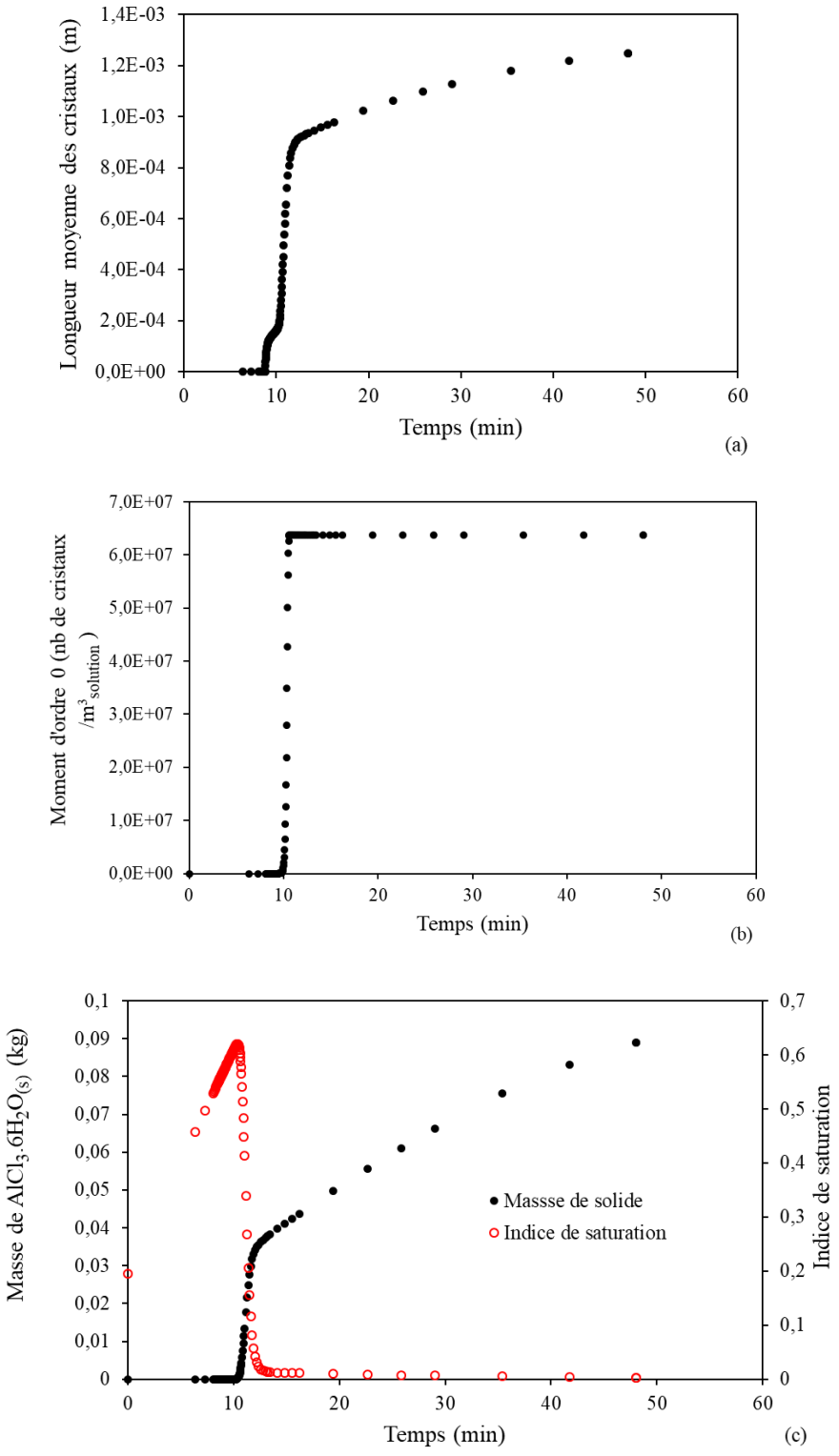


Figure 4-18 : Évolution temporelle (a) de la longueur moyenne des cristaux, (b) du moment d'ordre 0 et (c) de la masse de précipité pour $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ formé dans la seconde étape du procédé à 80°C (avec une alimentation continue de HCl et les paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

L'indice de saturation pour lequel la nucléation commence est, dans le cas de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ supérieur à 0,56. Ainsi, l'évolution de la masse de précipité diffère de celle qui était montrée à la Figure 4-11, représentant uniquement une succession d'équilibres thermodynamiques, pour lesquels le précipité se formait dès que SI était supérieur à 0. A la fin de la réaction, les cristaux de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ dépassent 1 mm de longueur avec les paramètres fixés.

III.2.5.b. Mode « séquence de batchs » avec les paramètres de référence

En complément de la simulation précédente, un calcul a été réalisé avec des additions séquentielles discrètes de HCl (ici 0,024 mol toutes les 66 s). Il confirme que la précipitation des sels est très rapide puisque la masse du précipité atteint bien un plateau pour chaque incrément de HCl une fois la nucléation amorcée, comme illustré à la Figure 4-19 pour $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. Il convient de noter que la manière dont le HCl est ajouté (flux continu ou ajouts séquentiels) a un léger impact sur la taille finale. En effet, l'indice de saturation de la chloraluminite à 380 s vaut 0,458 dans le cas du mode semi-batch et 0,469 dans le cas de la séquence de batchs, et au bout de 10 minutes il passe respectivement à 0,609 et 0,629 pour l'un et l'autre de ces cas. Cela implique notamment une nucléation apparaissant plus tôt dans le cas du mode « séquence de batchs », d'où le léger décalage sur l'évolution de masse observé Figure 4-19.

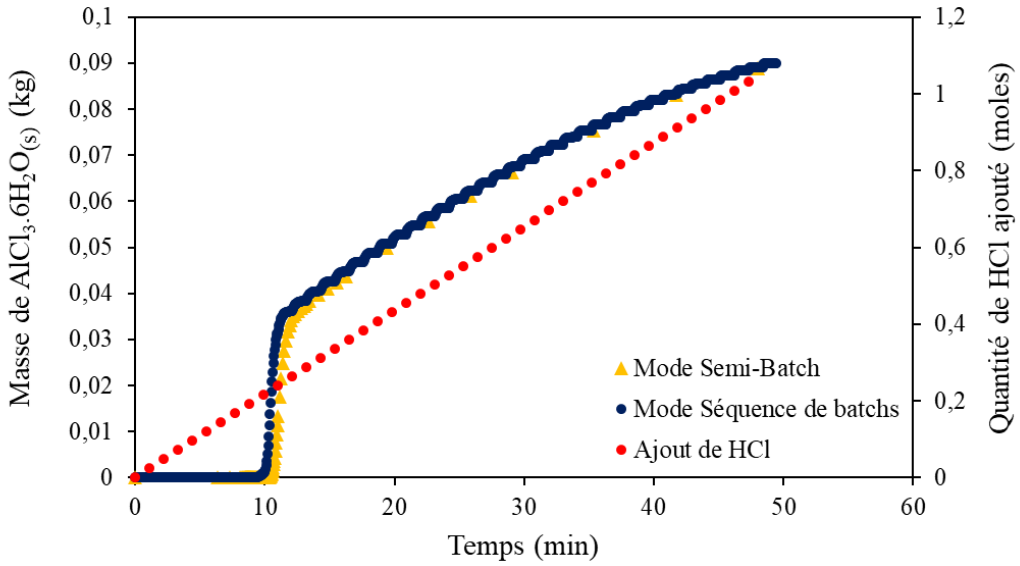


Figure 4-19 : Évolution temporelle de la masse de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ formée dans la seconde étape du procédé à 80°C pour le mode « séquence de batchs » et comparaison au mode semi-batch avec alimentation continue de HCl (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

La valeur de 1 mm pour la taille finale des cristaux de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ apparaissant élevée, une étude de sensibilité aux paramètres des lois de nucléation et de croissance a été réalisée pour ce précipité.

III.2.5.c. Analyse de sensibilité du modèle aux paramètres de nucléation et croissance de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$

Les figures ci-dessous montrent l'impact de la tension interfaciale solide-liquide γ et de la constante de vitesse linéaire de croissance k_r sur l'évolution de la taille moyenne des cristaux de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ (Figure 4-20 et Figure 4-21, respectivement), puis sur celle de la masse de précipité (Figure 4-22 et Figure 4-23, respectivement) dans le cas d'une alimentation continue de HCl. Il s'agit en effet des paramètres clés du modèle, la constante pré-exponentielle de la loi de nucléation jouant un rôle mineur. La valeur de γ a été variée entre 0,012 - valeur minimale rapportée pour les chlorures dans (Söhnel and Garside, 1993), dans le cas de $CuCl_2$ - et 0,027 $J.m^{-2}$ dans le cas de KCl. Concernant la croissance, la constante de vitesse a donc été réduite (pour diminuer la taille des cristaux) par un facteur compris entre 2 et 10.

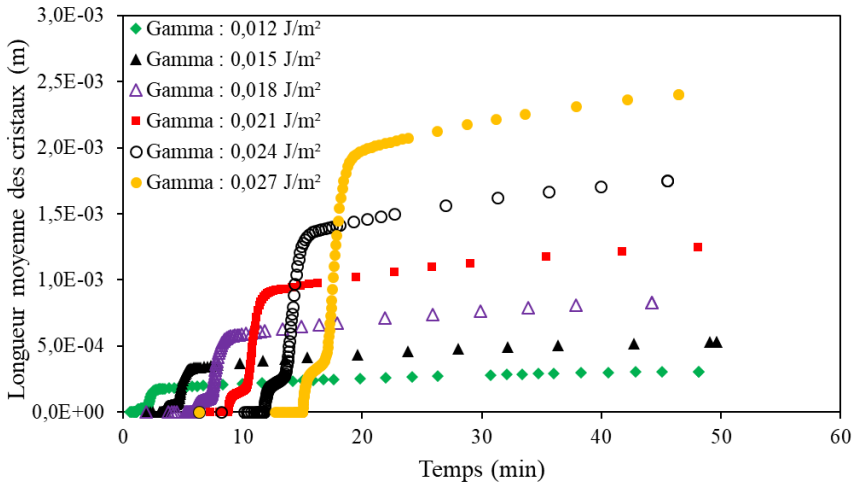


Figure 4-20 : Évolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ précipités dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl), en fonction de la valeur de la tension interfaciale solide-liquide γ (les autres paramètres étant fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

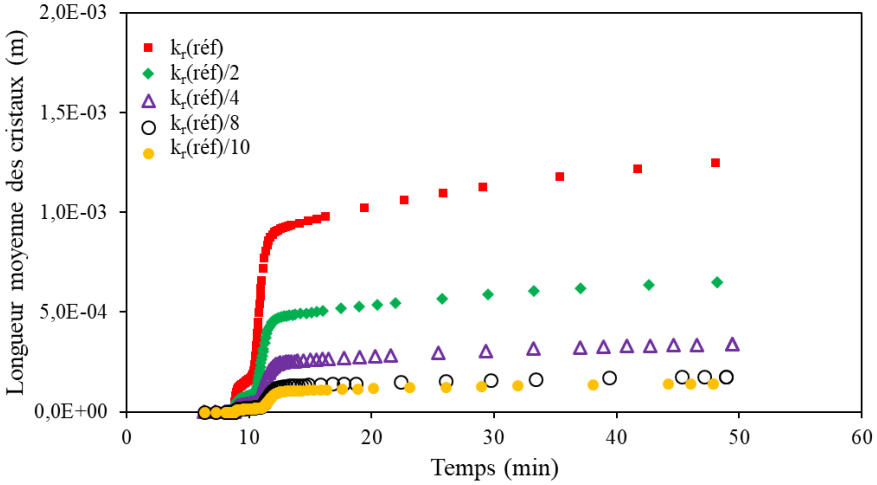


Figure 4-21 : Évolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ précipités dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl), en fonction de la valeur de la constante de vitesse de croissance k_r (les autres paramètres étant fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

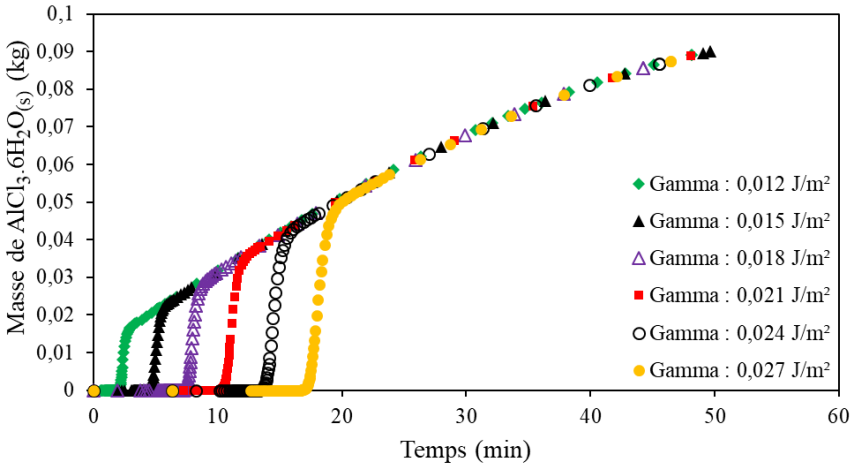


Figure 4-22 : Évolution temporelle de la masse de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ précipitée dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl), en fonction de la valeur de la tension interfaciale solide-liquide γ (les autres paramètres étant fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

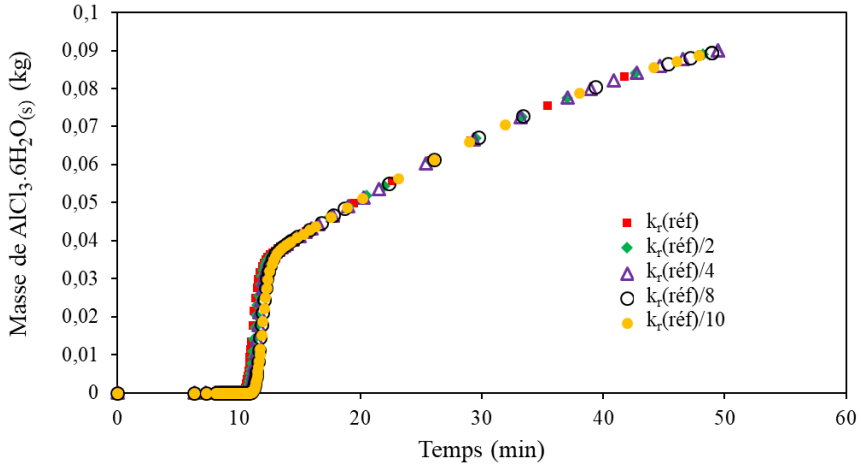


Figure 4-23 : Évolution temporelle de la masse de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ précipitée dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl), en fonction de la valeur de la constante de vitesse de croissance k_r (les autres paramètres étant fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

Plus γ est faible et plus la barrière énergétique pour la nucléation est faible. Cela conduit à une apparition plus précoce des cristaux et à un nombre plus important de cristaux de petite taille (Figure 4-20). De plus, plus γ est faible et plus la valeur de l'indice de saturation nécessaire au démarrage de la nucléation est faible (entre 0,24 et 0,81 pour $0{,}012 < \gamma < 0{,}027$). Ainsi, plus γ est faible et plus le maximum atteint par l'indice de saturation est faible (cf. annexe A4.7). Cela affecte également l'allure de la courbe de masse du précipité (Figure 4-22), avec la première montée d'autant plus retardée et importante que γ est élevé.

D'autre part, la valeur de k_r affecte également le nombre de cristaux et l'évolution de leur taille (Figure 4-21), mais avec un effet moins visible sur l'évolution de la masse du précipité (Figure 4-23). Il y a donc aux premiers instants de la formation des cristaux, dont le démarrage reste ici inchangé, coexistence entre nucléation et croissance, dont la résultante conduit à une évolution de masse similaire, mais avec des cristaux d'autant plus petits et nombreux que k_r est

réduit. L'indice de saturation reste ici relativement similaire en fonction de k_r (cf. annexe A4.7), et c'est la valeur du terme de croissance dans la PBE qui augmente donc proportionnellement à cette constante.

Sur les plages de valeurs considérées pour γ et k_r, la taille moyenne prédite pour les cristaux de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ en fin de réaction varie entre 140 µm, correspondant au cas où $\gamma = 0{,}021\ J.m^{-2}$ et la constante de vitesse linéaire de croissance est réduite par un facteur 10 par rapport à la valeur initialement fixée, et plus de 1 mm pour les valeurs du Tableau 4-7.

III.2.5.d. Analyse de sensibilité du modèle aux conditions de fonctionnement de la seconde étape

Les cinétiques de nucléation et de croissance sont toutes deux accélérées par une élévation de température. On observe ici ainsi que l'augmentation de la température dans la seconde étape du procédé avance le début de la nucléation, mais favorise davantage la croissance, ce qui donne des particules plus grosses (voir Figure 4-24). On observe également que le rendement n'est pas le même en raison de l'effet de la température sur la précipitation de $NaCl_{(s)}$. Plus T est faible et plus $NaCl_{(s)}$ a tendance à précipiter rapidement. On obtient dès lors un rendement maximal en $AlC_3.6H_2O_{(s)}$ augmentant de 73 à 99% pour une température variant entre 70°C et 90°C.

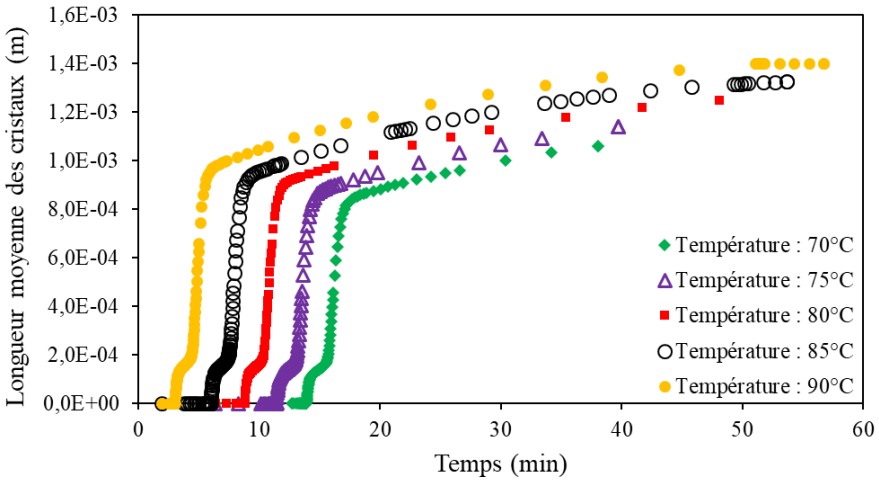


Figure 4-24 : Évolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ précipités dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la température (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

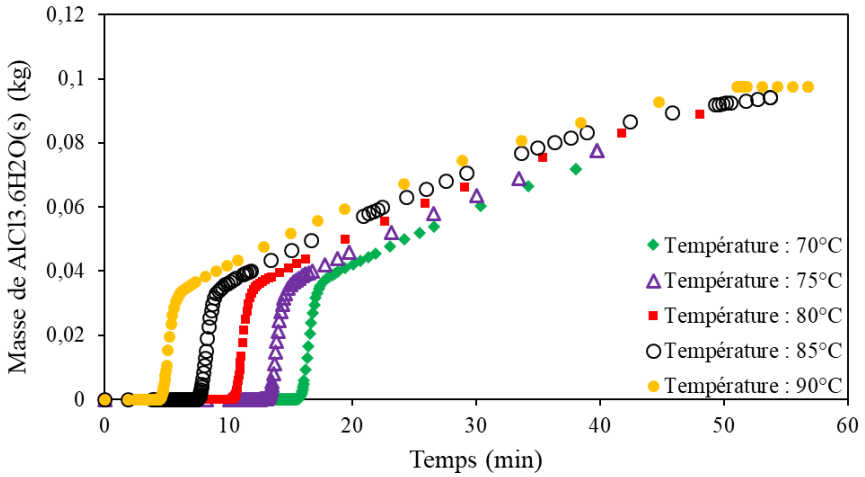


Figure 4-25 : Évolution temporelle de la masse de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ précipitée dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la température (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

On s'intéresse également à l'impact de la vitesse d'ajout de HCl, dont l'effet a été notamment étudié par Guo et coll. (Guo et al., 2014). Une augmentation de ce paramètre entraîne une augmentation de l'indice de saturation du cristal considéré à un temps donné. Par exemple, pour le cas de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$, la valeur de SI à t = 6 min passe de 0,341 à 0,575 lorsque ce débit est augmenté de 0,0123 mol.min^{-1} à 0,0323 mol.min^{-1} (annexe 4.7). Cela conduit à une apparition plus précoce des cristaux et à un nombre plus important de cristaux de petite taille (Figure 4-26 et Figure 4-28), en accord avec les observations de Guo et coll. Le rendement maximum de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ obtenu dans le second réacteur (avant que $NaCl_{(s)}$ ne reprécipite) est aussi impacté et il apparaît plus élevé pour une vitesse d'ajout majorée (Figure 4-29).

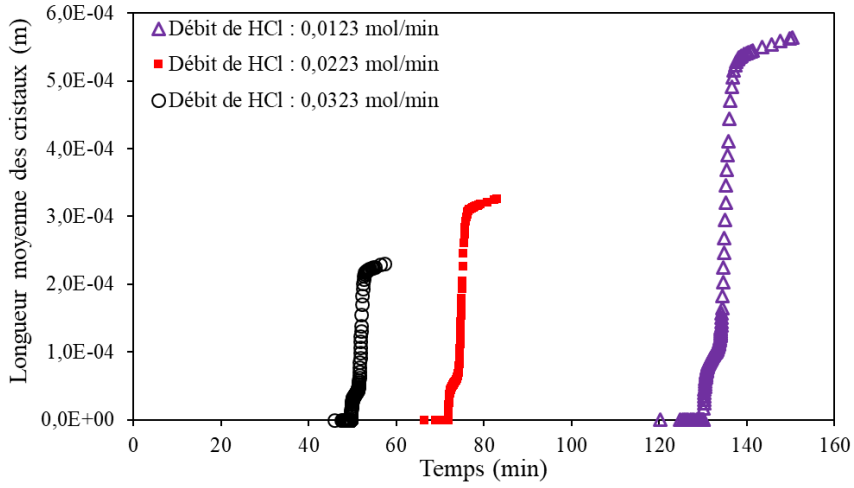


Figure 4-26 : Évolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux de $NaCl_{(s)}$ précipités dans la première étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la vitesse d'ajout de HCl (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

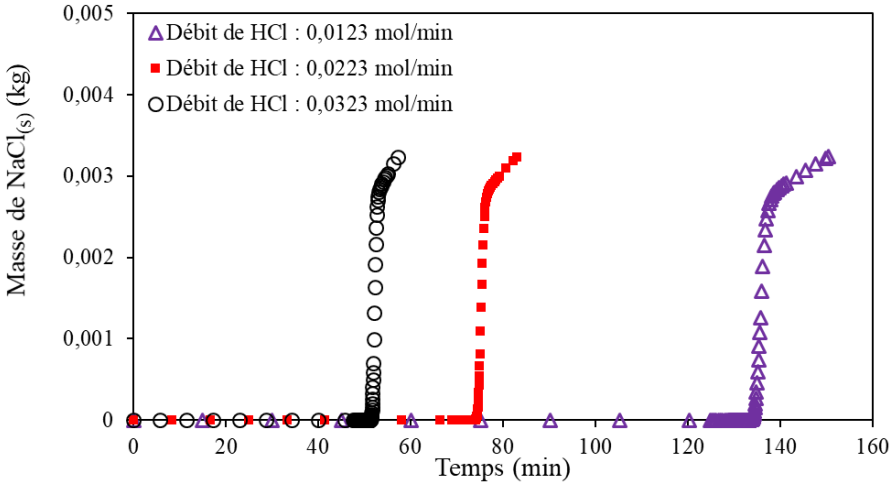


Figure 4-27 : Évolution temporelle de la masse de $NaCl_{(s)}$ précipitée dans la première étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la vitesse d'ajout de HCl (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

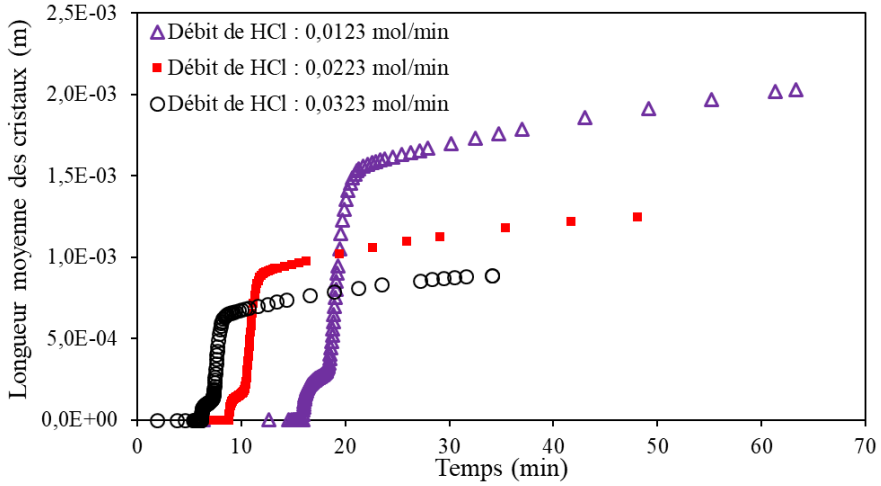


Figure 4-28 : Évolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ précipités dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la vitesse d'ajout de HCl (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

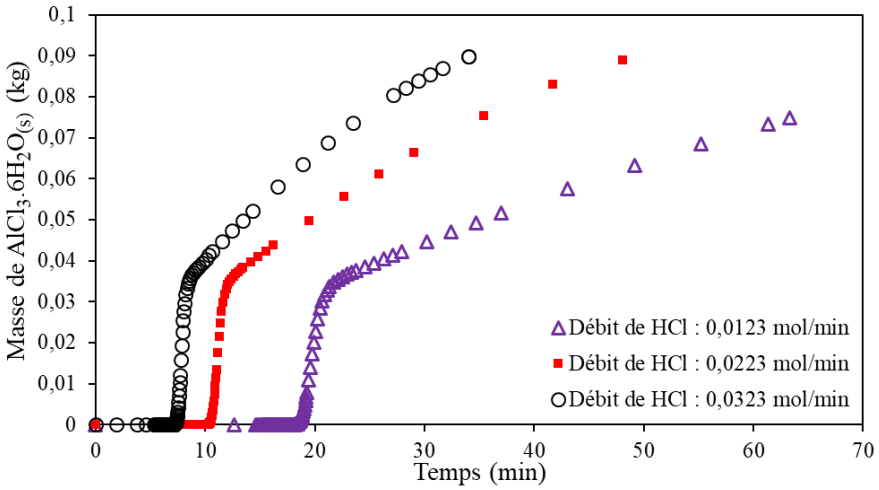


Figure 4-29 : Évolution temporelle de la masse de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ précipitée dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la vitesse d'ajout de HCl (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

III.2.6. Comparaison des prédictions du modèle PBE aux caractéristiques du précipité de $AlCl_3.6H_2O$ obtenu à l'IFE

Les résultats précédents ont pu être comparés aux caractéristiques d'un précipité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ produit par l'IFE dans des conditions analogues. Ce dernier a été caractérisé au Service d'Analyses Procédés du LGC en termes de tailles de particule et au CIRIMAT par DRX.

La distribution de tailles des particules a été analysée par granulométrie laser en voie sèche sur un appareil Malvern Instruments MS3000 équipé d'un module Aero S. Les particules passent à travers un rayon laser fixe (mesures en lumière rouge et bleue). Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille (les grosses particules diffractent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules la diffractent à des angles supérieurs). Des capteurs optiques mesurent la lumière diffractée sous ces différents angles. Les intensités diffractées sont ensuite analysées pour calculer la taille des particules en utilisant la théorie de Mie (particules de diamètre < 50 µm ou transparentes) ou celle de Fraunhofer. La taille des particules ainsi obtenue (dans la gamme 10 nm - 3500 µm) représente le diamètre de la sphère équivalente ayant même volume que la particule. Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de tailles de particules en volume. Les conditions de l'analyse ont été les suivantes : pression fixée à 2 barg dans le disperseur de poudre, indices de réfraction et d'absorption fixés à 1,52 (ordre de grandeur de l'indice de réfraction de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$) et 0,1 (valeur par défaut) respectivement. La distribution granulométrique en volume du précipité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ est illustrée à la Figure 4-30.

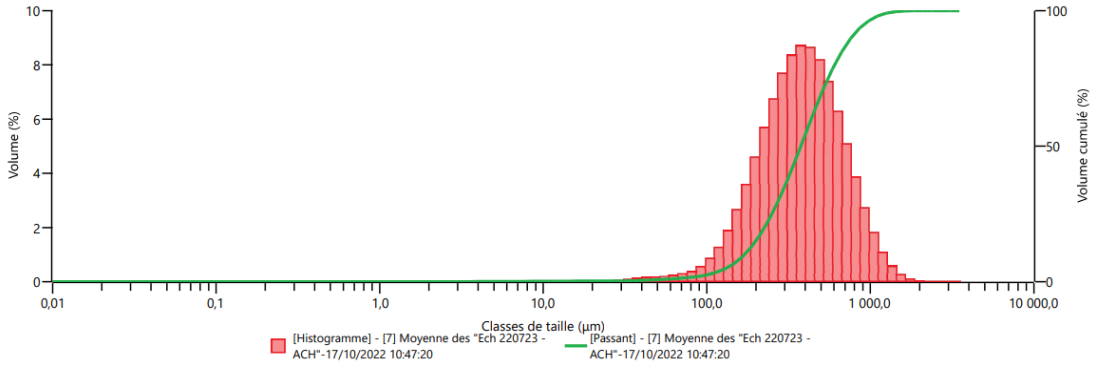


Figure 4-30 : Distribution granulométrique en volume du précipité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ synthétisé à l'IFE

Elle peut être résumée par les diamètres $d_v(X)$ qui représentent la taille des particules pour laquelle X% du volume de l'échantillon possède une granulométrie inférieure, les valeurs de X égales à 10, 50 (diamètre médian) et 90 étant les plus fréquemment utilisées. Pour l'échantillon considéré, on a obtenu les valeurs suivantes : $d_v(10)$=170 µm, $d_v(50)$=376 µm et $d_v(90)$=765 µm. Deux autres diamètres sont aussi intéressants : le diamètre de Sauter d_{32} (ou diamètre moyen pondéré en surface) et le diamètre de Brouckere d_{43} (ou diamètre moyen pondéré en volume ou en masse). Ils valent respectivement 266 µm et 430 µm. Ces valeurs sont compatibles avec celles prédites par le modèle précédent sous l'hypothèse qu'il s'agisse de monocristaux. Cependant, ces derniers sont généralement obtenus en conditions de croissance très lente (peu de turbulence et faible sursaturation). Cela semble différer des conditions opérées dans le réacteur de l'IFE où l'agitation est assez vigoureuse, avec vitesse de rotation de l'agitateur entre 400 et 1200 $tr.min^{-1}$ sans compter le bullage de gaz.

Pour déterminer la morphologie et la structuration des particules de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$, nous les avons observées au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Dans un MEB, le faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Grâce à cette technique on obtient ci-dessous les images des particules de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ à différents grossissements (entre x30 et x1000). Avant observation, les particules ont été métallisées à l'or pour les stabiliser avant la mise sous vide et pour permettre l'évacuation des charges (liées au faisceau électronique) de façon à améliorer la qualité des images.

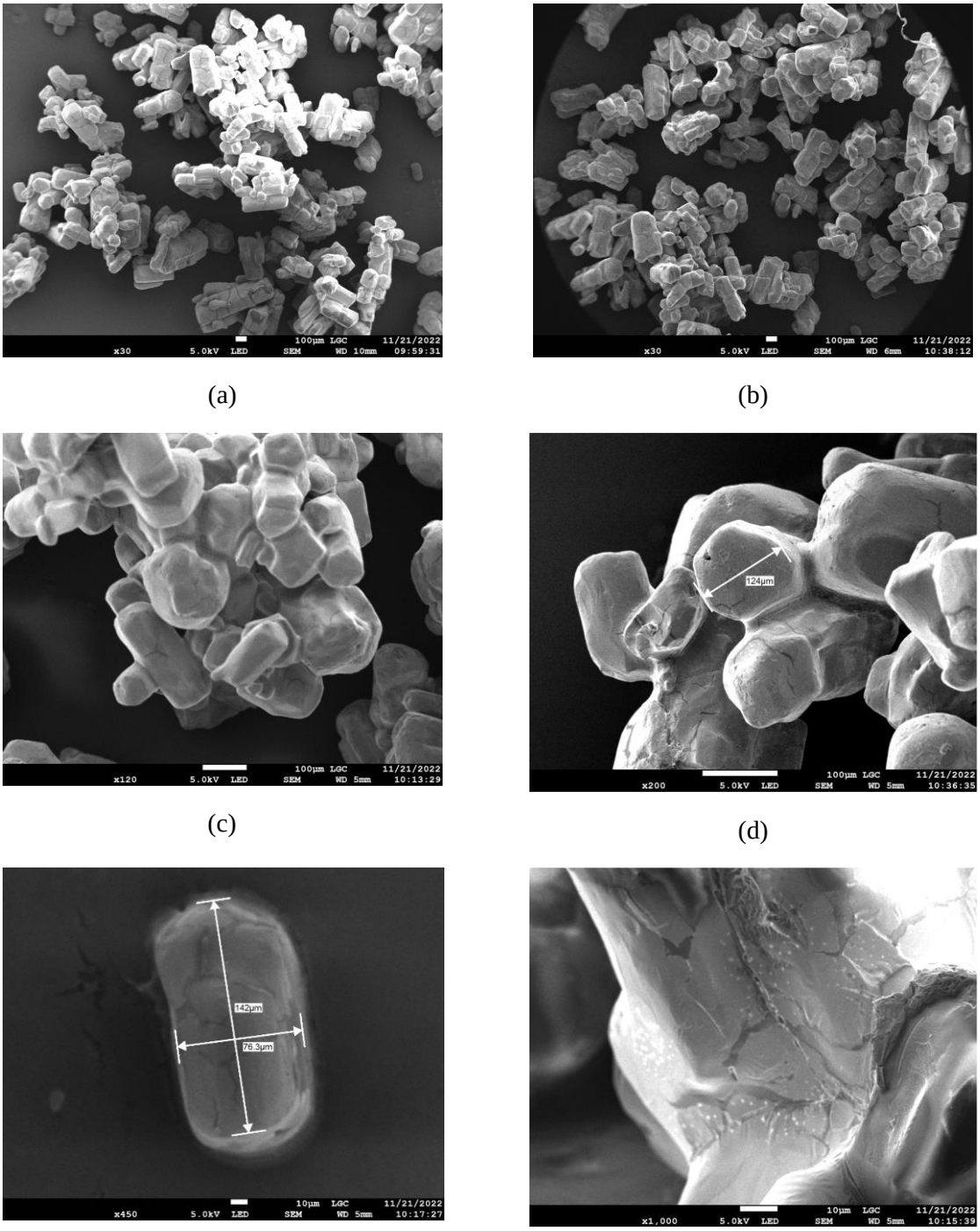
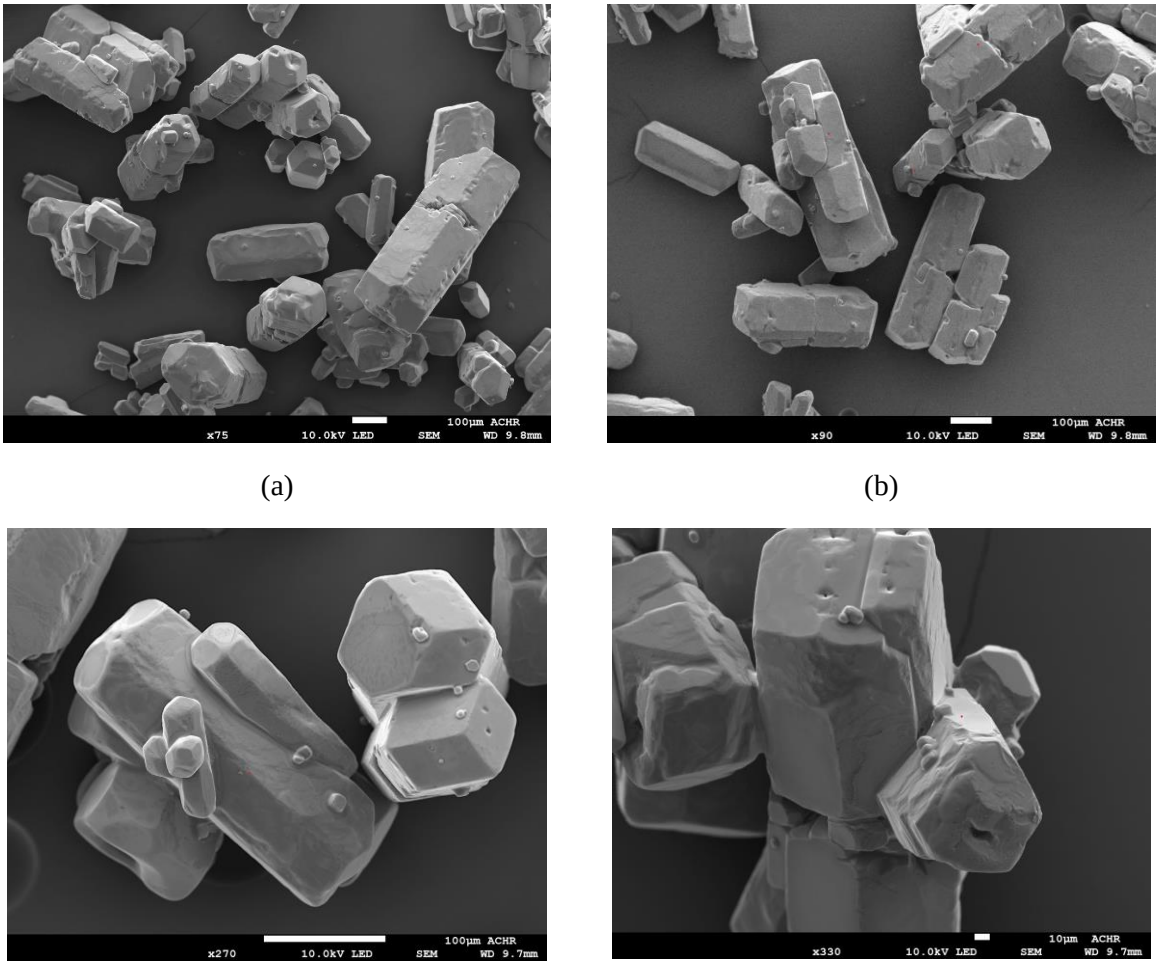


Figure 4-31 : Images MEB des particules de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ synthétisées par l'IFE à différents grossissements : (a) x30, (b) x30, (c) x120, (a) x200, (e) x450, et (f) x1000 (particules issues d'un lot stocké)

Les particules individuelles de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ se présentent sous la forme de bâtonnets de quelques centaines de microns de longueur et autour d'une centaine de microns de largeur. Cependant, on constate de nombreuses fissures à leurs surfaces. Ces défauts semblent bien trop importants pour considérer que les particules observées soient des monocristaux. Néanmoins, les agglomérats formés (avec des ponts visibles) et les arêtes émoussées des particules

suggèrent qu'elles ont pu subir des modifications structurales lors du stockage, du transport et/ou de la préparation de l'échantillon, car elles se dissolvent facilement par adsorption d'humidité (cela a par exemple empêché leur caractérisation par un analyseur morphologique car les particules se transformaient rapidement en gouttes sous le microscope). De nouveaux clichés MEB ont été alors réalisés à l'IFE sur des solides directement issus d'un batch de cristallisation (Figure 4-32).



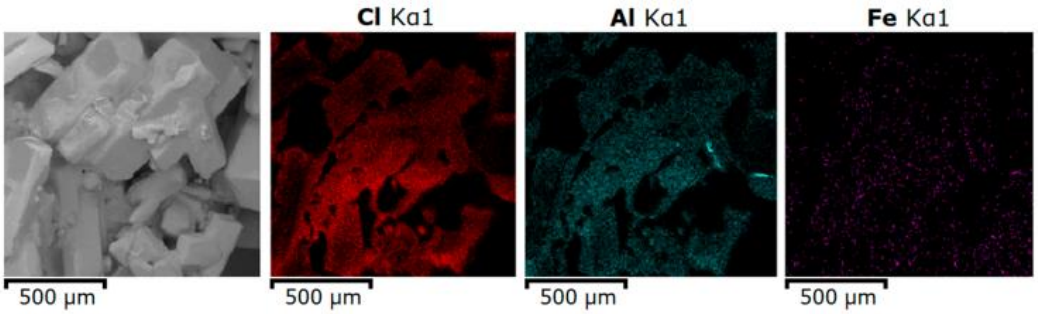
(a) (b)

(c) (d)

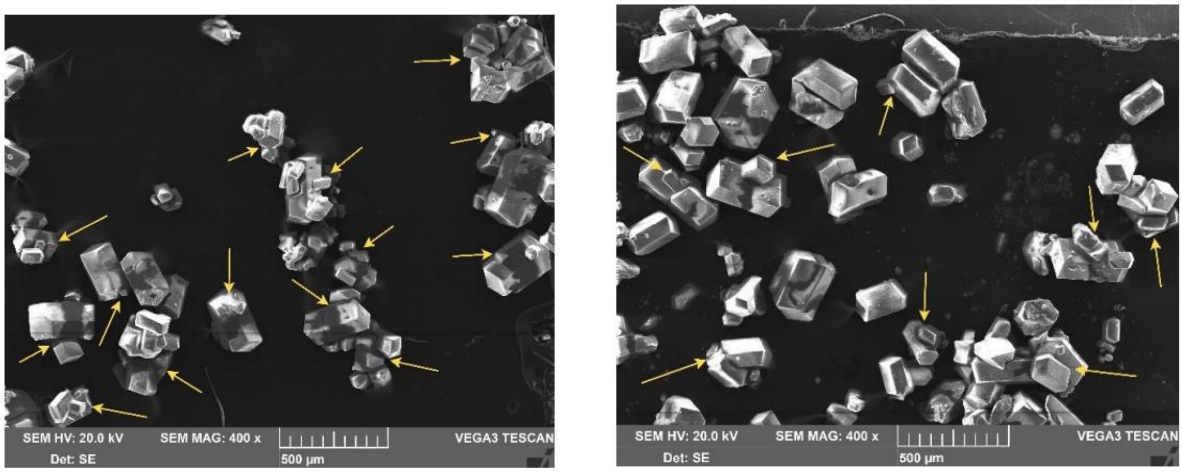
Figure 4-32 : Images MEB (©IFE) des particules de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ synthétisées par l'IFE à différents grossissements : (a) x75, (b) x90, (c) x270, (a) x330 (particules analysées directement après synthèse)

Ces images confirment la forme en « batônnets » des particules synthétisées (et leurs dimensions), avec ici des arêtes bien plus nettes, et elles montrent aussi la présence de particules un peu plus petites qui semblent avoir poussé depuis la surface de particules existantes selon une orientation différente.

Il est alors intéressant de comparer ces clichés MEB avec ceux de particules de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ obtenues dans des travaux antérieurs (Pak et al., 2019; Valeev et al., 2020).



(a)



(b)

Figure 4-33 : Images MEB de particules de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ obtenues dans des travaux antérieurs : (a) (Pak et al., 2019) à 20°C, (b) (Valeev et al., 2020) à 50°C et 95°C (les flèches jaunes indiquent la formation de nuclei secondaires à la surface de cristaux primaires).

Dans l'étude de Pak et coll. (Pak et al., 2019), la précipitation a été réalisée par bullage de $HCl_{(g)}$ dans un lixiviat acide de kaolin à 20°C, suivie d'une purification par dissolution-recristallisation. Dans celle de Valeev et coll. (Valeev et al., 2020), la cristallisation a été opérée par bullage d'un mélange gazeux HCl-Ar dans une liqueur issue de la dissolution acide de cendres volantes de charbon, sans agitation mécanique. Les premiers auteurs indiquent que le précipité se présente sous la forme de particules hexagonales regroupées en agglomérats, avec une taille de grain allant jusqu'à 550 microns (Figure 4-33a). Les seconds rapportent que des cristaux de plus petite taille sont obtenus à basse température – ce qui est en accord avec les tendances prédites par la Figure 4-24, tandis qu'à température plus élevée (ici à 50°C et 95°C) des nuclei secondaires se forment à la surface de cristaux primaires, dont la taille peut excéder 100 µm (Figure 4-33b). Ce sont ces particules secondaires qui sont aussi retrouvées sur les clichés de la Figure 4-32.

Une dernière analyse a été réalisée sur le précipité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ issu du premier lot (après stockage) pour évaluer la présence éventuelle de sous-structures cristallines qui ne seraient pas discernables au microscope : la diffraction de rayon X (DRX). Cette méthode permet d'identifier les phases cristallines dans un échantillon de poudre par comparaison à des diffractogrammes de référence (fiches PDF de la base ICDD par exemple), sa pureté par analyse

Rietveld et la taille des cristallites par la méthode de Scherrer, explicitée ci-après. La DRX consiste à envoyer sur un échantillon de poudre un faisceau de rayons X et ainsi provoquer sa diffraction par les différents cristaux présents dans l'échantillon, d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg, caractérisant l'interférence constructive entre le faisceau et le réseau cristallin, qui résulte en un faisceau secondaire collecté par un détecteur, à l'origine des raies de diffraction. Leur occurrence dépend de l'angle d'incidence θ des rayons X, de leur longueur d'onde et de la distance inter-réticulaire. Dans un même composé, plusieurs familles de plans peuvent être présentes. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est effectué, le rayon favorablement diffracté formant un angle 2θ avec l'axe d'émission du faisceau incident. L'intensité d'une raie (hkl) est donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Les intensités relatives de chaque raie restant à peu près constantes pour un monocristal donné, le diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. La taille fine des cristallites est à l'origine d'un élargissement des raies de diffraction, la largeur des pics ainsi formés pouvant être reliée à la taille des cristallites selon la formule de Scherrer. Celle-ci s'exprime de la manière suivante :

$$t = \frac{k\lambda}{\sqrt{(H^2 - s^2)}\cos(\theta)} \qquad \text{(IV. 19)}$$

avec k la constante de Scherrer, dont la valeur est autour de 0,9 pour différentes raies (hkl) et pour des cristallites de différentes formes, t la taille apparente dans la direction perpendiculaire au plan de la diffraction (hkl), λ la longueur d'onde du rayonnement X, θ le demi-angle de diffraction correspondant à la raie (hkl) considérée, H la largeur de la raie de diffraction (radians) et s la largeur instrumentale (radians).

La Figure 4-34 présente le diffractogramme du précipité de l'IFE, obtenu sur un diffractomètre Bruker D8 Advance à source de cuivre émettant à deux longueurs d'onde, $\lambda_{K\alpha,1}$ et $\lambda_{K\alpha,2}$. Il coïncide parfaitement avec le diffractogramme théorique de la chloraluminite, sans d'autres pics d'impureté. Le produit apparaît bien cristallisé avec des pics fins et on distingue le doublet issu des contributions en $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du rayonnement X. De même, il semble isotrope, les pics ayant des largeurs à mi-hauteur similaires.

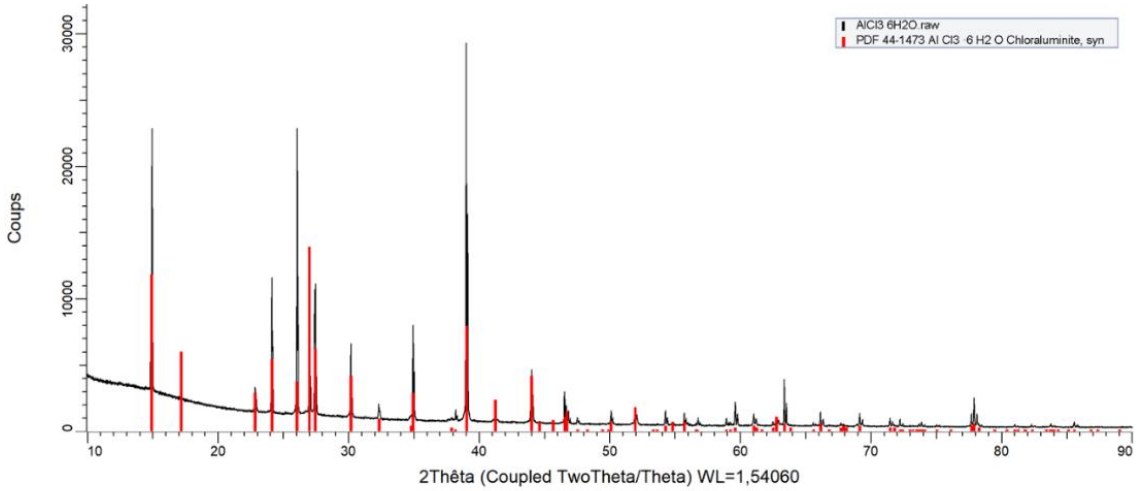


Figure 4-34 : Diffractogramme du précipité de l'IFE et comparaison au spectre de raies de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ (fiche PDF 44-1473 de la base de l'ICDD)

En appliquant la formule de Scherrer, après suppression de la contribution de $K_{\alpha 2}$ et en comparaison avec un diagramme de LaB_6 (hexaborure de lanthane) pour décorréler l'élargissement instrumental, on trouve une taille moyenne de cristallite de 264,2 nm. Elle serait donc de 3 ordres de grandeur inférieure à celle observée pour les particules par granulométrie laser et microscopie électronique.

Cependant, pour les cristallites de taille moyenne supérieure à 100-200 nm, il devient difficile de séparer l'élargissement du pic dû à la taille des cristallites de l'élargissement dû à d'autres facteurs (Holzwarth and Gibson, 2011), et cette valeur est à considérer avec précaution.

III.2.7. Prise en compte de la nucléation secondaire

Au vu des caractérisations réalisées précédemment, il s'avère difficile de conclure sur la structuration des particules de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ synthétisées à l'IFE et deux scénarios distincts peuvent être considérés : soit des cristaux primaires dont la longueur dépasse la centaine de microns (scénario n°1), soit des particules polycristallines de cette taille constituées d'un grand nombre de cristallites submicroniques (scénario n°2).

Dans tous les cas, l'étude de Valeev et coll. (Valeev et al., 2020) conduit à prendre en compte un phénomène jusque-là négligé : la nucléation secondaire. L'équation (IV.11) exprime la loi de vitesse correspondante. Pour un cristal de forme rectangulaire (avec a_r le rapport longueur/largeur), la tension interfaciale effective γ_{eff} peut être obtenue en fonction de la tension de surface germe-solution γ et de l'énergie surfacique d'adhésion d'un germe sur le cristal déjà formé σ selon (Andalibi, 2019) :

$$\gamma_{eff} = \gamma - \frac{\sigma}{2(a_r + 2)} \qquad (IV.20)$$

(avec $a_r = 1$ pour un cube)

Le nombre de cristallites (n_c) donné par le moment d'ordre 0 correspond alors aux cristaux issus à la fois de la nucléation primaire et de la nucléation secondaire, tandis que le nombre de particules (n_p) correspond à la nucléation primaire seulement. Si la nucléation secondaire se produit de façon isotrope (c'est-à-dire sur toutes les faces des cristaux primaires ici toujours considérés cubiques), la longueur des particules (L_p) est donnée par :

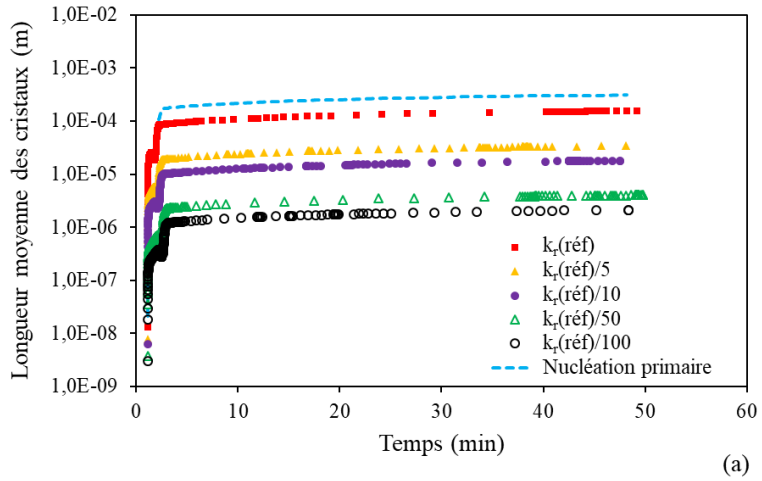
$$L_p = L_c \cdot \sqrt[3]{\frac{\Phi_v \cdot n_c}{\Phi_{v,p} \cdot n_p}} \qquad \text{(IV. 21)}$$

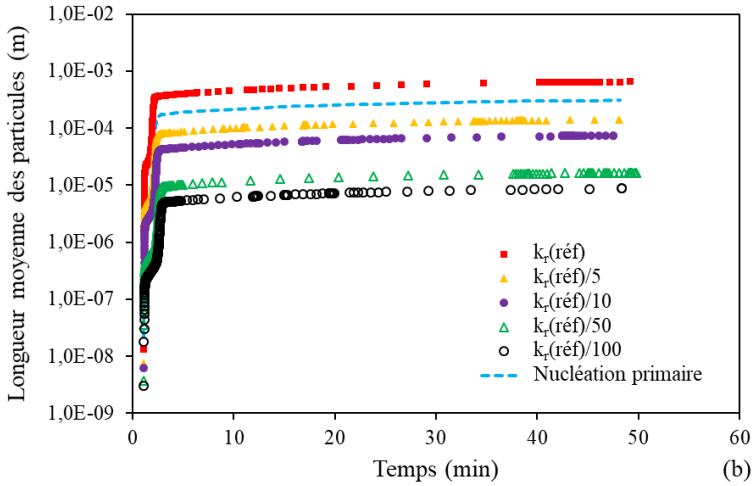
avec $\Phi_{v,p}$ le facteur de forme des particules.

La prise en compte de la nucléation secondaire introduit un nouveau paramètre, σ, dont il n'existe pas de valeur dans la littérature pour $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. Elle est comprise entre 0 (cas de la nucléation homogène) et 2·γ (croissance épitaxiale) (Testino et al., 2005 ; Marchisio, 2009).

Une étude de sensibilité aux paramètres de ce nouveau modèle a été réalisée pour γ fixée à la plus petite valeur de la gamme précédente (0,012 $J.m^{-2}$) de façon à obtenir des particules submillimétriques. Ces simulations correspondent à une température de 80°C et un débit d'alimentation de HCl de 0,0223 $mol.min^{-1}$.

Dans un premier temps, la valeur de σ a été fixée arbitrairement égale à 0,010 $J.m^{-2}$ et la valeur de k_r a été variée sur une plage comprise entre la valeur de référence (cf. Tableau 4-7) et un centième de cette valeur (Figure 4-35). Cette réduction de la constante de vitesse linéaire de croissance conduit à la fois à des particules et des cristallites plus petites, avec un rapport de taille presque inchangé entre les deux (ici d'environ 4). La longueur finale des cristaux varie ainsi entre 2 et 155 µm (et celle des particules entre 8 et 650 µm). Pour γ fixée à 0,012 $J.m^{-2}$, une valeur de k_r comprise entre $7{,}7 \cdot 10^{-6}$ et $3{,}85 \cdot 10^{-5}$ $m.s^{-1}$ (à 80°C) et une valeur de σ égale à 0,010 $J.m^{-2}$ permettent d'obtenir donc des particules formées d'un nombre réduit de cristaux élémentaires et de longueur entre 100 et 400 µm selon le scénario n°1. Dans le cas de la nucléation primaire seule, on obtenait des longueurs finales de cristaux (et de particules) égales à 300 µm pour une valeur de γ fixée à 0,012 $J.m^{-2}$ et une valeur de k_r égale à $3{,}85 \cdot 10^{-5}$ $m.s^{-1}$ (à 80°C).





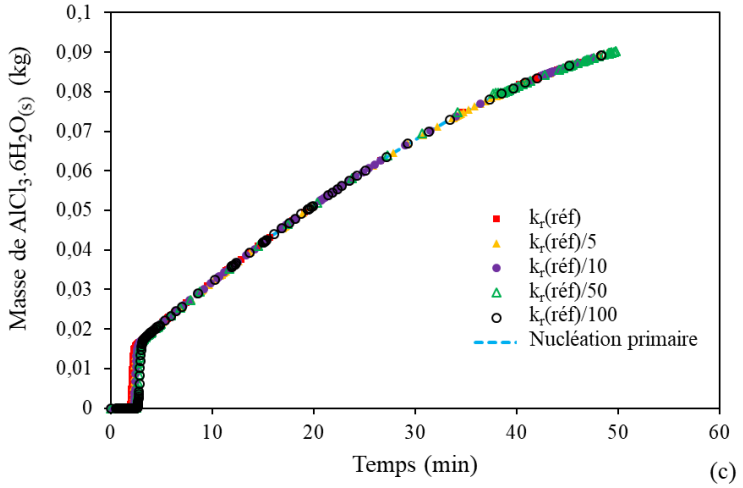


Figure 4-35 : Etude de sensibilité à k_r du modèle incluant la nucléation secondaire (pour γ = 0,012 J.m^{-2} et σ = 0,010 J.m^{-2}) ; la ligne pointillée représente le cas de la nucléation primaire seule (pour γ = 0,012 J.m^{-2} et $k_r = 3{,}85 \cdot 10^{-5}$ m.s^{-1}, valeur de référence)

Pour se rapprocher de cristaux élémentaires de l'ordre du micron, la valeur de k_r est réduite d'un facteur 100 et la valeur de σ est variée entre 0,010 et 0,020 J.m^{-2} (la valeur limite étant 0,024 pour γ égale à 0,012 J.m^{-2}).

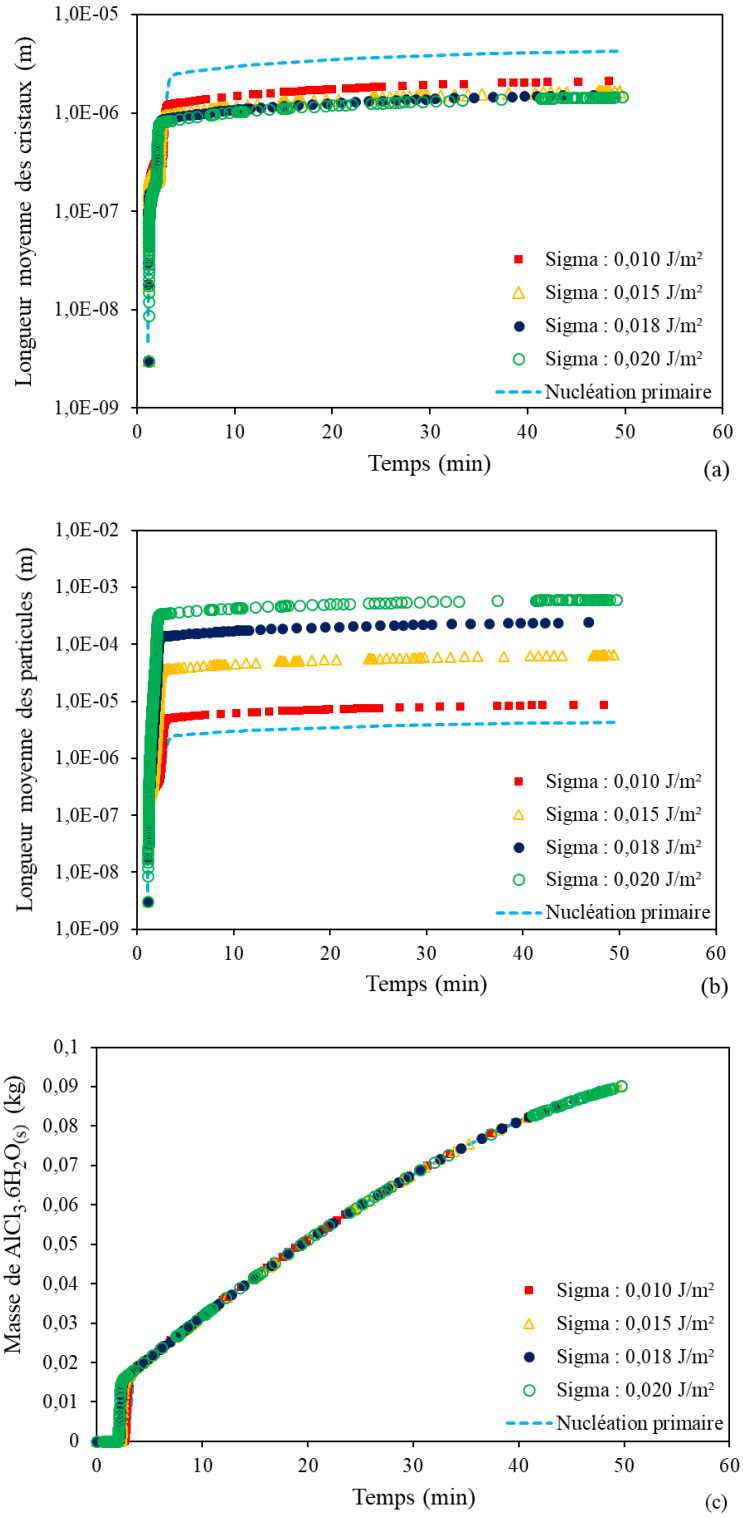


Figure 4-36 : Etude de sensibilité à σ du modèle incluant la nucléation secondaire (pour $\gamma = 0{,}012$ J.m^{-2} et $k_r = 3{,}85 \cdot 10^{-7}$ m.s^{-1}) ; la ligne pointillée représente le cas de la nucléation primaire seule (pour $\gamma = 0{,}012$ J.m^{-2} et $k_r = 3{,}85 \cdot 10^{-7}$ m.s^{-1})

La Figure 4-36 met en évidence que la valeur de σ n'influe pas vraiment sur la taille des cristaux, mais qu'elle impacte fortement le rapport de taille entre les particules et les cristaux.

Pour σ = 0,015 J.m^{-2} ce rapport vaut au final 39, et il passe à 162 pour σ = 0,018 J.m^{-2} et 423 pour σ = 0,020 J.m^{-2}. On peut donc en conclure qu'il est possible de respecter le scénario n°2 (c'est-à-dire des cristaux primaires de l'ordre du micromètre et des particules 300/400 fois plus grosses) en abaissant très fortement la vitesse de croissance de référence et en prenant une valeur de sigma relativement élevée.

Il est cependant important de noter que les valeurs obtenues pour ces paramètres ne constituent que de premières estimations étant donné les incertitudes sur la structuration des particules, sans compter que le modèle ne prend pas en compte l'agglomération ou encore la brisure qui influent directement sur leur taille.

IV. Conclusion

L'objectif de cette étude était d'analyser la précipitation de l'aluminium sous forme de chlorure hydraté $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ dans le cadre du procédé Aranda-Mastin, où ce solide est obtenu par addition de HCl à la liqueur issue de la lixiviation de l'anorthosite. Plus précisément, il s'agissait de déterminer les conditions permettant de récupérer un maximum d'aluminium tout en garantissant une pureté élevée de la chloraluminite.

Une première étude thermodynamique aura permis de guider le travail expérimental de l'IFE en sélectionnant les conditions d'un procédé de précipitation multi-étapes permettant d'obtenir $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ avec une pureté et un rendement élevés, sans besoin de purifications ultérieures. Le choix s'est porté sur le séquençage suivant : une première étape de réaction à 20°C, suivie d'une filtration de $NaCl_{(s)}$, puis d'une deuxième étape de réaction à 80°C. L'addition de HCl doit être réalisée par barbotage de gaz comme proposé dans le brevet.

La résolution d'un bilan de population a ensuite permis de prédire l'évolution des propriétés du précipité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ au cours de la réaction. Une première analyse de sensibilité aux paramètres clés du modèle tenant compte de la nucléation primaire (homogène) et de la croissance des cristaux a permis de délimiter un intervalle de taille possible pour les cristaux – de la dizaine de microns à plus d'un millimètre. La caractérisation de la chloraluminite synthétisée à l'IFE par le procédé multi-étapes, et plus particulièrement les observations réalisées au MEB, ont montré que les dimensions des particules étaient compatibles avec ces valeurs, mais qu'il existait aussi des particules qui se sont formées et ont grossi depuis la surface de particules existantes.

Dès lors, il a été nécessaire de tenir compte de la nucléation secondaire. Une nouvelle étude paramétrique réalisée avec ce modèle plus complet a conduit à différentes structurations possibles selon les valeurs de constantes de vitesse de croissance et d'énergie surfacique d'adhésion germe-cristal, avec des particules constituées de cristaux de longueur légèrement plus petite que celle des particules ou au contraire plus faible de plusieurs ordres de grandeur. Ce dernier scénario a été envisagé suite à l'analyse par DRX du précipité, l'application de la formule de Scherrer indiquant des cristallites submicroniques.

Le chapitre suivant (et dernier chapitre du manuscrit) est consacré au devenir du lixiviat renfermant maintenant essentiellement des ions calcium et chlorure, la calcination du chlorure

d’aluminium en alumine n’ayant pas fait l’objet d’une modélisation. Dans cette dernière étape étudiée, il s’agit de récupérer le chlorure d’hydrogène pour le recycler dans les procédés amont et de valoriser le calcium sous forme de carbonates avec une valorisation de CO_2 intégrée. Ces procédés font notamment appel à l’extraction liquide-liquide de HCl par un complexant organique immiscible à l’eau.

Chapitre 5 : Extraction de l'acide chlorhydrique et précipitation du carbonate de calcium

I. Introduction

Le chapitre précédent a décrit la précipitation du chlorure d'aluminium hydraté $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ et du chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$. L'étape étudiée à présent a pour but la régénération du chlorure d'hydrogène (utilisé précédemment pour lixivier l'anorthosite et réaliser cette précipitation), mais également la formation d'un co-produit, le carbonate de calcium. Concernant la récupération de HCl, la stratégie envisagée implique une extraction réactive au sein d'un solvant organique. Le carbonate de calcium est quant à lui obtenu à partir du chlorure de calcium restant dans la phase aqueuse à l'issue de la deuxième étape, en mettant en contact cette solution avec du dioxyde de carbone. Une fois dissous, ce dernier réagit avec les ions calcium pour former $CaCO_{3(s)}$ si les conditions sont favorables, ce qui permet également une valorisation *in situ* des émissions de ce gaz à effet de serre. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons d'abord à chaque processus séparément (l'extraction du chlorure d'hydrogène et la précipitation du carbonate de calcium), puis nous verrons comment ils peuvent être couplés au sein d'un même réacteur.

L'objectif de cette étude est donc de proposer une configuration d'opérations permettant d'extraire la plus grande partie de HCl pour son recyclage dans les étapes amont et de prédire les performances du réacteur polyphasique couplant absorption, extraction et précipitation pour sélectionner les conditions d'exploitation les plus appropriées. La stratégie mise en place consiste donc, dans un premier temps, à définir la phase aqueuse à traiter (quantités de chlorure d'hydrogène, de calcium et d'impuretés), puis le milieu organique utilisé à cet effet (extractant, solvant, réaction de complexation ...). Après avoir examiné la thermodynamique de chaque système, l'écriture de bilans de matière transitoires permettra de prédire la dynamique d'extraction du chlorure d'hydrogène. La précipitation du carbonate de calcium sera d'abord étudiée à pH fixe pour déterminer les conditions (pH, P_{CO2}) favorables à la croissance cristalline (pour maîtriser la taille des cristaux), avant d'évaluer les performances du procédé couplé à l'extraction de HCl.

II. Problématiques liées à l'extraction de HCl

II.1. Composition de la solution à l'issue de l'étape 2 et conséquences de la présence d'aluminium résiduel

Pour évaluer les conditions de récupération de HCl, il apparaît d'abord nécessaire de revenir sur la composition du lixiviat à l'issue de l'étape de précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. Pour ce faire, nous sommes partis d'un cas d'étude mimant les conditions mises en œuvre à l'IFE via une succession d'étapes « batch ».

La première étape réalise ainsi la lixiviation de 80 g d'anorthosite de Gudvangen $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ pendant 3 h à 130°C dans une solution à 20% massique de HCl, avec un rapport S/L d'environ 18,5% en masse. La granulométrie des particules est comprise entre 77 et 560 µm (voir § IV au chapitre 3 pour les caractéristiques de la distribution de taille). Le modèle de lixiviation présenté au chapitre 3 permet de déterminer les espèces en solution qui vont alimenter le second réacteur (Tableau 5-1). Le rendement de lixiviation atteint 85%, en accord avec les résultats obtenus expérimentalement par l'IFE, et à l'issue de cette étape on peut considérer que la solution est exempte de silicium (précipité sous forme de $SiO_{2(am)}$).

Masse d'eau	0,36 kg (20 mol)
Ca	0,16 mol
Al	0,40 mol
Na	0,08 mol
Cl	2,37 mol

Tableau 5-1 : Composition de la solution aqueuse issue de la lixiviation de 80 g d'anorthosite de Gudvangen $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ (lixiviation pendant 3 h à 130°C dans une solution à 20% massique de HCl)

Après précipitation du chlorure de sodium, puis du chlorure d'aluminium par dissolution de $HCl_{(g)}$ lors de l'étape 2 (cf. chapitre 4), la composition de la phase aqueuse évolue selon la description faite au Tableau 5-2. On rappelle ici que la réaction de précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ est arrêtée dès que l'indice de saturation de $NaCl_{(s)}$ redevient positif pour conserver une pureté élevée du précipité. Il reste donc encore du sodium et de l'aluminium en solution.

Masse d'eau	0,321 kg (17,8 mol)
Ca	0,16 mol
Al	0,04 mol
Na	0,03 mol
Cl	4,12 mol

Tableau 5-2 : Composition de la solution aqueuse après précipitation de $NaCl_{(s)}$ (à 20°C) puis de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ (à 80°C) dans le procédé multi-étapes proposé au chapitre 4

L'extraction du chlorure d'hydrogène de la solution aqueuse par réaction avec une amine entraîne une augmentation de pH. Pour en évaluer les conséquences sur la spéciation, ce phénomène a d'abord été simulé avec l'outil OLI Studio via l'ajout de NaOH dans la solution. La Figure 5-1 montre que $Al(OH)_{3(s)}$ précipite dès que le pH dépasse 2,4, ce qui est accompagné d'un saut de pH qui atteint 11. En augmentant encore la quantité de soude, $Al(OH)_{3(s)}$ finit par se redissoudre, mais pour un pH supérieur à 14,5, suite à la formation de l'espèce aqueuse

$Al(OH)_4^-$ qui est plus stable. La formation de $Al(OH)_{3(s)}$ a aussi été constatée expérimentalement par l'IFE, conduisant à une gélification du système lors d'extractions successives de HCl par la trioctylamine et empêchant donc la séparation des phases (aqueuse et organique). La présence résiduelle d'aluminium en solution pose donc tout particulièrement problème lors de l'étape de récupération de HCl et il doit donc être éliminé au préalable. Il est à noter que la présence d'impuretés d'oxydes de fer de fer dans l'anorthosite conduirait à la formation concomitante de $Fe(OH)_{3(s)}$ (précipitant lorsque le pH dépasse 1,9).

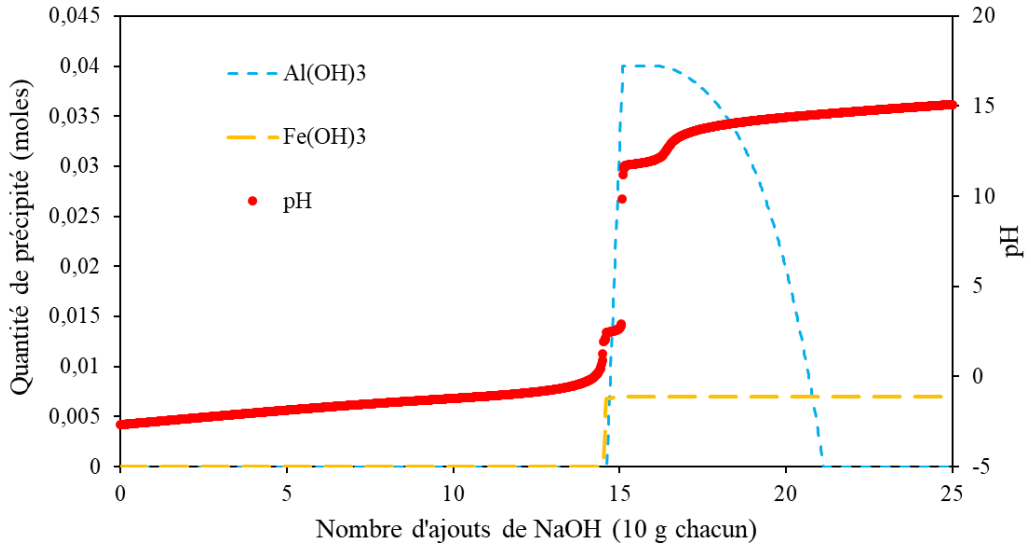


Figure 5-1 : Nombre de moles de solide formé et évolution du pH lors de l'ajout de NaOH à la solution du Tableau 5-2 en présence de 0,007 mol de Fe (simulation réalisée avec OLI Studio)

Pour éliminer l'aluminium, une première solution serait d'insérer une troisième étape de réaction avec $HCl_{(g)}$ à l'étape précédente, après filtration de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$. Un calcul avec PhreeSCALE indique que cela impliquerait l'ajout de 110 g de HCl supplémentaires pour que 99% de l'aluminium soit extrait de la solution, conduisant à la formation d'un chlorure mixte avec le sodium qu'il faudrait donc purifier.

On peut également penser à l'ajout de soude pour précipiter $Al(OH)_{3(s)}$, ce qui conduirait directement à un pH compatible avec la précipitation de la calcite (voir § V.1). Cependant, compte-tenu des quantités impliquées (150 g de NaOH consommés pour 80 g d'anorthosite ferreuse traitée), cette solution apparaît coûteuse (le procédé global consommant donc à la fois de l'acide et de la base) et de plus elle augmente fortement la quantité de sodium en solution, susceptible de précipiter par la suite sous forme de carbonates lors de la carbonatation de la solution.

Une autre technique pourrait consister en l'application d'une résine échangeuse de cations pour séparer les ions aluminium (et ferriques) de la solution. A l'inverse des travaux de Li et coll. (Li et al., 2016) qui utilisent une résine échangeuse d'ions chargée en ions Al^{3+} pour diminuer la dureté de l'eau (Figure 5-2), on pourrait envisager ici une résine chargée en ions Ca^{2+} pour capturer les ions aluminium présents en solution. En effet, les ions aluminium

possèdent une plus grande affinité que les ions calcium pour la résine sulfonique (la précipitation de $Al(OH)_{3(s)}$ éliminant cette problématique dans le cas de l'application des auteurs). Il faut par contre que l'utilisation de la résine soit compatible avec le pH de la solution, qui vaut -2,68 pour la composition du Tableau 5-2.

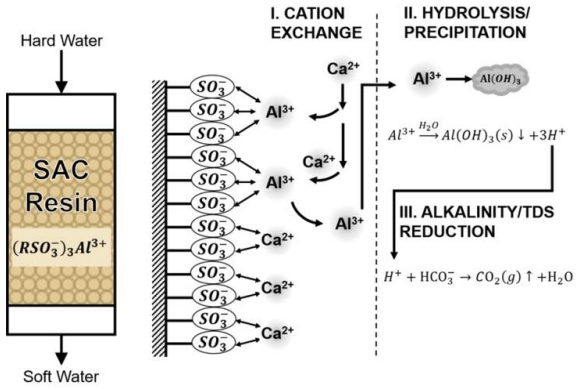


Figure 5-2 : Procédé proposé par Li et coll. (Li et al., 2016) pour éliminer la dureté de l'eau par adsorption de Ca^{2+} sur résine échangeuse de cations de type $(RSO_3^-)_3Al^{3+}$ combinée à la précipitation de $Al(OH)_{3(s)}$

Le choix de l'une ou l'autre de ces possibilités de séparation de l'aluminium résiduel nécessitant une étude de faisabilité et une analyse technico-économique dédiées, nous avons ici pris le parti de considérer, pour simplifier, que le lixiviat à traiter dans cette dernière étape correspond à la composition montrée au Tableau 5-2, mais sans aluminium ni sodium (ni fer).

On considère donc la solution décrite au Tableau 5-3.

Température (°C)	25
Pressure (atm)	1,0
pH	-2,71
Force ionique ($mol.kg_{eau}^{-1}$)	16,92
Composition	*Nombre de moles*
H_2O	17,8
Ca	0,16
Cl	4,12

Tableau 5-3 : Composition type et propriétés de la solution considérée pour les étapes de récupération de HCl et de précipitation de $CaCO_{3(s)}$ (pH et force ionique calculés avec OLI Studio)

Le pH de cette solution calculé sur la base du modèle OLI/MSE conduit à une valeur de -2,71, la teneur massique en HCl, égale à 31,3%, dépassant largement celle de la solution azéotropique. Comme proposé dans le brevet de Aranda et Mastin (Aranda and Mastin, 2015), l'introduction d'une étape intermédiaire de récupération partielle de HCl par vaporisation apparaît donc intéressante à considérer avant de réaliser l'extraction : cela limitera ainsi la

quantité d'amine à utiliser pour atteindre la valeur minimale de pH de 5,5 nécessaire à la précipitation de la calcite (cf. § V.1) et donc les coûts associés à la régénération de l'amine.

Cette vaporisation partielle de HCl peut être réalisée par un « flash » ou par une distillation. On appelle « flash » le procédé de séparation d'un mélange de constituants sur la base de leur différence de volatilité, au moyen d'un unique étage d'équilibre liquide-vapeur obtenu par une variation de la pression et/ou de la température. C'est donc un procédé de séparation mono-étagé, par opposition aux procédés multi-étagés tels que la distillation, l'absorption ou l'extraction liquide-liquide, destinés à séparer des composés de volatilités moins contrastées (Joulia, 2008).

II.2. Evaluation d'une étape intermédiaire de récupération partielle de HCl par séparation « flash » ou distillation

II.2.1. Azéotrope HCl-H_2O (en présence de sel)

L'évolution de la composition de l'azéotrope du mélange binaire HCl-H_2O en fonction de la pression est rappelée sur la Figure 5-3. Cet azéotrope a une température de bulle plus élevée que celles des corps purs HCl et H_2O ; il sortira donc en « pied » (ou au bouilleur) de l'unité flash (ou de la colonne de distillation), en phase liquide. Pour la plage de pression envisagée, entre 0,1 et 20 atm, la teneur en HCl de l'azéotrope est inférieure à celle du mélange d'alimentation (ici à environ 30% massique) et donc le courant de tête du flash (ou de la colonne) sera riche en HCl. Une augmentation de la pression permet de décaler légèrement la position de l'azéotrope vers les faibles concentrations en HCl, ce qui est dans notre intérêt pour augmenter le pH de la solution qui sera à traiter par la suite.

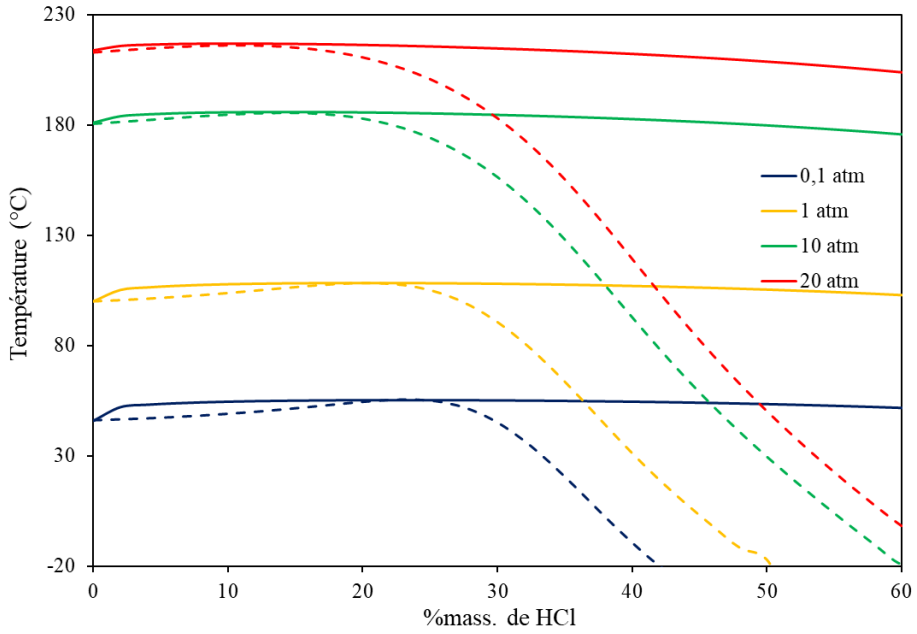


Figure 5-3 : Influence de la pression sur le fuseau de bulle (ligne pointillée) et de rosée (ligne continue) du mélange binaire H_2O-HCl et sur la composition de l'azéotrope associé (calcul réalisé avec OLI Studio)

Cependant, il ne faut pas aussi oublier que la solution renferme également des sels dissous, en particulier du chlorure de calcium (dont la teneur est de 4% massique d'après le Tableau 5-3), ce qui peut impacter la composition de l'azéotrope. C'est bien ce que l'on observe à la Figure 5-4 : plus la concentration en sel est élevée et plus l'azéotrope (repéré par le maximum de la courbe de bulle) est décalé vers les faibles concentrations de HCl. La présence de $CaCl_2$ apparaît donc favorable, faisant passer la teneur en HCl de l'azéotrope à 1 atm de 20% massique en l'absence de sel à 18% pour la quantité indiquée dans le Tableau 5-3.

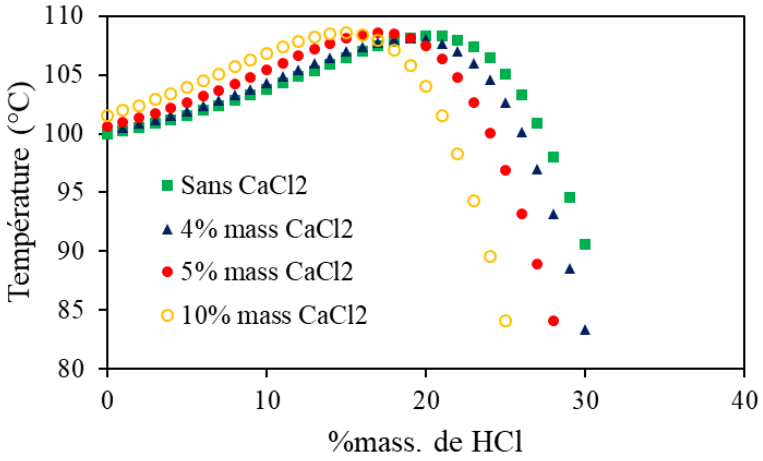


Figure 5-4 : Influence de la présence de chlorure de calcium dans la solution sur la courbe de bulle du mélange H_2O-HCl à 1 atm (calcul réalisé avec OLI Studio)

D'après la Figure 5-3, il paraît avantageux d'opérer la séparation liquide-vapeur sous pression, permettant ainsi d'obtenir en pied de colonne une solution (azéotropique) dont la teneur en HCl peut descendre à pratiquement 10% massique pour 20 bar. Dans notre cas, il est aussi important de limiter la quantité d'eau partant en tête. En effet, une diminution trop importante de la masse d'eau au bouilleur impliquerait une concentration importante des sels avec risque de colmatage, et pourrait aussi limiter la complexation de HCl par l'amine, qui dans le cas de la trioctylamine peut impliquer jusqu'à 9 moles de H_2O par mole de complexe formé d'après Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b).

Les logiciels OLI Studio et OLI Flowsheet ont permis de réaliser les simulations des séparations liquide-vapeur pour les deux configurations :

- un flash à une pression de 20 atm,
- une colonne à distiller adiabatique fonctionnant en continu à une pression de 20 atm.

Pour ces deux cas d'étude, la composition d'alimentation est celle du Tableau 5-3. Pour le calcul du flash avec OLI Studio, correspondant à un calcul d'équilibre à T et P fixés, nous avons utilisé directement cette composition. Pour la colonne à distiller (continue), nous avons arbitrairement fixé dans OLI Flowsheet son débit d'alimentation, en considérant que les quantités de matière

indiquées dans ce tableau traversent l'unité en une heure, ce qui correspond à un débit total de 477 $g.h^{-1}$ (22 $mol.h^{-1}$) (et un débit d'alimentation en eau de 321 $g.h^{-1}$).

II.2.2. Simulation du flash

Cette simulation est donc réalisée à 20 atm. On fait varier la température sur OLI Studio, jusqu'à obtenir un taux de récupération de l'eau en pied de 93% (300 g d'eau). Avec un seul étage d'équilibre thermodynamique, on n'obtient pas la composition azéotropique en pied, comme le montre le Tableau 5-4, où la teneur massique de HCl est de 23% (contre 10% environ pour l'azéotrope à cette pression).

Température (°C)	198
Pression (atm)	20,0
pH	-1,03
Force ionique ($mol.kg_{eau}^{-1}$)	10,90
Composition	*Nombre de moles*
H_2O	16,49
Ca	0,16
Cl	2,91

Tableau 5-4 : Caractéristiques de la solution obtenue en pied du flash pour P = 20 atm et en imposant une spécification de 93% sur le taux de récupération de l'eau dans ce courant (simulation réalisée avec OLI Studio en partant d'une alimentation dont la composition est indiquée au Tableau 5-3)

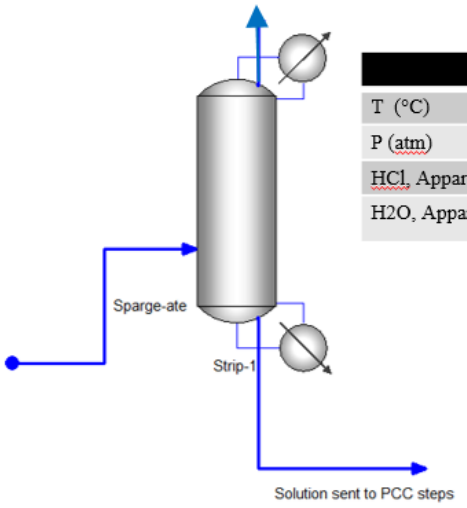
Pour améliorer la récupération de HCl en tête, la simulation d'une colonne à distiller sous pression est donc réalisée. Dans la portion du diagramme d'équilibre liquide-vapeur qui nous intéresse (à droite de l'azéotrope Figure 5-3), la température de rosée s'écarte rapidement de la température de bulle, indiquant qu'un nombre réduit de plateaux théoriques doit permettre de se rapprocher de la composition de l'azéotrope en pied.

II.2.3. Simulation de la colonne à distiller

La Figure 5-5 montre un aperçu de l'interface de OLI Flowsheet utilisée pour la simulation. Pour une colonne à distiller donnée, c'est-à-dire dont on connaît le nombre de plateaux, la position et l'état physique de l'alimentation, le type de condenseur (total ou partiel), les profils de pression et l'efficacité de plateaux, le nombre de degrés de liberté du système est égal à 2. Les variables possibles sont le débit de reflux (ou le taux de reflux), la composition ou le débit du distillat vapeur, la puissance de chauffe au bouilleur (Q_B), celle de refroidissement

au condenseur (Q_C), ou encore des spécifications particulières sur les courants de sortie (taux de récupération ou fraction molaire des composants).

Pour le cas illustré à la Figure 5-5, le mélange enrichi en HCl sort en phase gaz, une condensation partielle des vapeurs étant ici appliquée en tête. Il faudrait imposer une température négative pour qu'il sorte en phase liquide (cas de la condensation totale des vapeurs de tête).



Distillat (vapeur)	
T (°C)	183,095
P (atm)	20
HCl, Apparent (g/hr)	109,726
H2O, Apparent (g/hr)	23,9006

Solution sent to PCC steps	
T (°C)	216,65
P (atm)	20
HCl, Apparent (g/hr)	40,4936
H2O, Apparent (g/hr)	297,099
CaO, Apparent (g/hr)	9,02846

Figure 5-5 : Aperçu de l'interface de OLI Flowsheet pour la simulation d'une colonne à distiller. « Sparge-ate » désigne le courant d'entrée dont la composition est donnée au Tableau 5-3 et « Solution sent to PCC steps » le courant de solution à traiter dans les étapes ultérieures (d'extraction réactive et de carbonatation)

Dans notre cas, nous avons fixé un courant d'alimentation de débit total 22 $mol.h^{-1}$ dont la composition est donnée par le Tableau 5-3 et dans l'état liquide bouillant (175°C sous 20 atm), un nombre de plateaux égal à 10, une alimentation positionnée au cinquième plateau et un condenseur partiel. Parmi les deux variables restant à fixer, nous avons imposé la valeur de Q_C = -277,8 W et un débit d'eau de 300 $g.h^{-1}$ (spécification du calcul). La valeur de Q_B est obtenue par bilan, conduisant à Q_B = 352 W. Ce type de configuration nous permet d'obtenir en pied une composition très proche de l'azéotrope (11%), comme précisée dans le Tableau 5-5. L'évolution de la température le long de la colonne permet de confirmer qu'un nombre de plateaux égal à 10 suffit ici puisqu'il y a peu d'évolution entre le plateau 1 (bouilleur) et le plateau 4 (cf. annexe A5.1). Les caractéristiques du courant récupéré au bouilleur sont fournies au Tableau 5-5.

Température de pied (°C)	216,65
Pression (atm)	20
pH	-0,26
Force ionique ($mol.kg_{eau}^{-1}$)	4,29
	Débit ($mol.h^{-1}$)
H_2O	16,49
Ca	0,16
Cl	1,11

Tableau 5-5 : Caractéristiques de la solution obtenue au bouilleur pour une distillation réalisée à 20 atm, avec 10 plateaux (l'alimentation se faisant au plateau 5), une puissance Q_B = 352 W au bouilleur et Q_C = -277,8 W au condenseur (simulation réalisée avec OLI Flowsheet en partant d'une alimentation liquide bouillant dont la composition est indiquée au Tableau 5-3 et de débit total de 22 $mol.h^{-1}$)

Une fois refroidie et ramenée à 1 atm, la solution présente un pH de -0,73 (cf. Tableau 5-6). Ce sont ces caractéristiques de la solution aqueuse qui ont été considérées pour la suite de l'étude.

Le pH de la solution restant négatif, un traitement supplémentaire s'avère donc nécessaire avant de pouvoir réaliser la précipitation de carbonate de calcium. Ainsi une extraction réactive du HCl résiduel par une amine lipophile a été évaluée pour augmenter la valeur de pH.

Température (°C)	25
Pression (atm)	1
pH	-0,73
Force ionique ($mol.kg_{eau}^{-1}$)	4,44
% massique de HCl	11
Composition	*Nombre de moles*
H_2O	16,49
Ca	0,16
Cl	1,11

Tableau 5-6 : Caractéristiques de la solution considérée pour les étapes d'extraction réactive et de carbonatation

III. Méthodologie adoptée pour la modélisation de l'extraction réactive

Comme expliqué dans le chapitre bibliographique, il existe deux manières d'aborder l'extraction liquide-liquide de l'acide par une amine. On peut en effet considérer soit une

réaction à l'interface entre les espèces adsorbées (Danesi et al., 1980b; Cianetti and Danesi, 1983; Czapla and Bart, 2000), soit une réaction homogène en phase organique après transfert de l'acide (Marti et al., 2011 ; Datta et al., 2015 ; Inyang and Lokhat, 2020 ; Gössi et al., 2022).

Le choix a été fait de représenter l'extraction de HCl par le second type de mécanisme. Le modèle correspondant, basé sur la théorie du double film, est assez commun en génie des procédés. De plus, le premier modèle implique plusieurs constantes cinétiques, en plus des paramètres d'adsorption des différentes adduits de l'amine à l'interface : le modèle de Czapla et Bart (Czapla and Bart, 2000) comporte ainsi huit paramètres au total, dont deux pour décrire l'équilibre d'adsorption selon un modèle de Langmuir, et nécessite également de connaître le potentiel zêta de la solution. Leur identification pour le système d'intérêt nécessiterait un suivi cinétique pour des conditions variées (et dans des conditions parfaitement maîtrisées et connues, notamment en ce qui concerne l'aire interfaciale liquide-liquide), ce qui n'a pu être réalisé dans le cadre du projet.

Néanmoins, par rapport au cas d'un acide carboxylique où le modèle de transfert réactif a été largement appliqué, la dissociation de HCl (acide fort) apparaît bien plus élevée. Or ce n'est que l'espèce moléculaire qui peut être transférée dans la phase organique pour y réagir avec l'amine et former le complexe. De ce fait, la prise en compte d'une réaction homogène (au lieu d'une réaction interfaciale au sens stricte) peut être ici éventuellement plus discutable.

IV. Extraction réactive du chlorure d'hydrogène par une amine lipophile

IV.1. Etude thermodynamique du système

IV.1.1. Définition du système global

La phase aqueuse à traiter, dont la composition est décrite dans le Tableau 5-6, comporte donc les espèces apparentes suivantes : H_2O, HCl et Ca. Les caractéristiques de la phase organique considérée pour cette extraction, ainsi que la constante d'équilibre de la réaction de complexation, seront précisées dans la section IV.1.3.

IV.1.2. Description thermodynamique du système aqueux HCl-H_2O-Ca

Comme pour les systèmes étudiés dans les chapitres précédents, deux logiciels thermodynamiques peuvent être utilisés pour réaliser les calculs de spéciation : OLI Studio (v10.0) de OLI Systems (Anderko et al., 2002) et PHREEQC (v3.3) de l'USGS (Parkhurst and Appelo, 2013). De même, la nécessité d'utiliser un logiciel de calcul avancé comme MATLAB pour réaliser l'intégration des bilans traduisant les dynamiques d'extraction nous a conduit à choisir PHREEQC pour évaluer les propriétés de la phase aqueuse dans le modèle développé. La force ionique modeste de la solution (< 5 $mol.kg_{eau}^{-1}$) autorise l'utilisation du modèle SIT pour le calcul des coefficients d'activité.

Ce même modèle avait déjà été appliqué au chapitre 3, lorsque le système d'étude contenait les espèces H_2O-HCl-Ca-Si-Na. Cependant, nous avions alors négligé la formation de HCl sous forme moléculaire. Cette hypothèse n'est plus possible ici, puisque que c'est cette espèce qui est supposée être transférée dans la phase organique pour réagir avec l'amine. Ainsi, il est donc nécessaire de tenir compte de la constante de dissociation de HCl en phase aqueuse, et, concernant sa valeur, les bases de données Thermoddem de PHREEQC et AQ de OLI Studio divergent fortement (cf. Tableau 5-7).

Logiciel/Base de données	Réaction de dissociation de HCl : $HCl_{(aq)} = H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
OLI Studio/AQ	$\log_{10}(K_{diss}(25°C)) = 6,23$
PHREEQC/Thermoddem	$\log_{10}(K_{diss}(25°C)) = 0,7$

Tableau 5-7 : Valeurs de la constante de dissociation de HCl d'après OLI Studio/AQ et PHREEQC/Thermoddem

Un tel écart - de plusieurs ordres de grandeur - sur la constante de dissociation de HCl à température ambiante est aussi mentionné dans l'article de Mei et coll. (Mei et al., 2018), qui recense les différentes valeurs obtenues dans des études antérieures. Ainsi, une valeur du $\log_{10}$ de la constante de dissociation de l'ordre 0,7 est retrouvée dans les travaux de Johnson et Pytkowicz (Johnson and Pytkowicz, 1978), Ruaya et Seward (Ruaya and Seward, 1987) et Tagirov et coll. (Tagirov et al., 1997). Au contraire, d'autres auteurs (Robinson and Bates, 1971; Marsh and McElroy, 1985 ; Sulpizi and Sprik, 2008 ; Pokrovski et al., 2013) donnent une valeur proche de celle utilisée dans OLI Studio. Mei et coll. (Mei et al., 2018) expliquent ces divergences par le fait que la concentration de HCl sous forme moléculaire est difficile à déterminer et c'est donc via des mesures indirectes (pression de vapeur, enthalpie de dissolution, mesures potentiométriques …) impliquant le recours à un modèle de coefficients d'activité que la valeur de $\log_{10}(K_{diss})$ a été déterminée, ou plus récemment via des calculs théoriques (simulations de dynamique moléculaire *ab initio*).

La Figure 5-6 montre l'impact de la valeur de la constante de dissociation sur la valeur du pH dans la gamme d'acidité d'intérêt pour l'étude. Le calcul a été réalisé avec PHREEQC/SIT/Thermoddem en ajoutant 1,5 mol de chlorure d'hydrogène dans 300 g d'eau à 25°C (via 300 incréments successifs de 0,005 mol) et en utilisant soit la constante d'origine de Thermoddem, soit celle celle issue de OLI Studio/AQ. On constate que les valeurs de pH données par les deux modèles s'écartent au maximum de 0,3 unité jusqu'à 1,1 moles de HCl. De plus, l'espèce moléculaire est ici un intermédiaire réactionnel qui n'affecte pas la prédiction de la quantité d'acide extraite (à condition de recalculer une constante d'équilibre de complexation en phase organique en cohérence avec la constante de dissociation de HCl considérée dans le modèle, cf. § IV.1.3.b). Dans ces conditions, et pour pallier d'éventuelles difficultés numériques liées à la précision sur les variables, nous avons ici choisi d'utiliser la constante $\log_{10}(K_{diss})$ disponible dans Thermoddem. Cela implique par contre que les constantes cinétiques indiquées sont associées à ce choix. Néanmoins, une étude de sensibilité à $\log_{10}(K_{diss})$ a pu être réalisée, dont les résultats sont fournis dans la section IV.2.4.

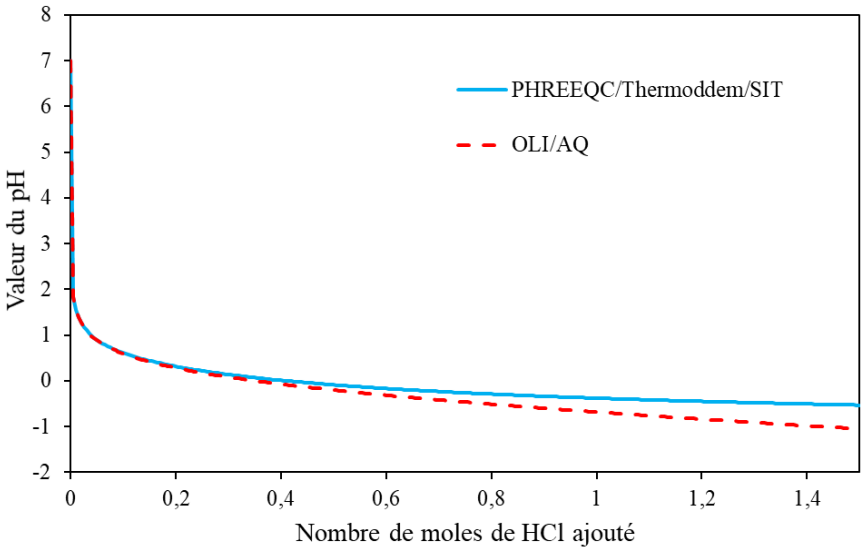


Figure 5-6 : Impact de la valeur de la constante de dissociation de HCl sur le pH de la solution aqueuse dans la gamme de concentration d'acide d'intérêt (calculs réalisés avec PHREEQC/SIT/Thermoddem)

IV.1.3. Description thermodynamique de la phase organique

IV.1.3.a. Choix de l'extractant et du solvant de la phase organique

La phase organique dans laquelle HCl est extrait est composée d'une amine lipophile (extractant) qui va former un complexe avec l'acide, et d'un solvant (diluant) utilisé pour réduire la viscosité de la phase organique et empêcher la formation d'une troisième phase pour les systèmes chargés en acide.

Les premières amines qui ont été étudiées par l'IFE pour l'extraction de HCl sont des amines tertiaires comportant des groupements alkyles linéaires avec entre 4 et 12 carbones - la tri-n-butylamine (TBA), la tri-n-hexylamine (THA), la tri-n-octylamine (TOA), la tri-n-dodécylamine (TDA), ainsi que deux amines tertiaires ramifiées à 8 carbones, la tri-iso-octylamine (TiOA) et la tris(2-éthylhexyl)amine (TEHA). L'amine doit posséder plusieurs qualités : être capable d'extraire efficacement l'acide, tout étant capable de le relâcher facilement (par traitement thermique le plus souvent), être hydrophobe pour le traitement diphasique visé et être stable thermiquement. En termes de basicité, elle doit être suffisamment forte pour pouvoir s'associer avec l'acide, mais suffisamment faible pour que cette complexation soit réversible (permettant ainsi sa régénération). Les tests décrits dans le brevet de Aranda et Mastin (Aranda and Mastin, 2015) concernent la carbonatation d'une solution aqueuse (neutre) de $CaCl_2$ par le dioxyde de carbone, dans laquelle le rôle de l'amine est d'extraire HCl formé par la dissolution du gaz acide pour maintenir un pH suffisamment élevé autorisant la formation de $CaCO_{3(s)}$. Dans ces essais, la phase organique comprend 50% (en volume) d'amine dans un diluant composé pour 1/3 en volume de décanol et pour 2/3 en volume d'asol. L'émulsion, dans laquelle le rapport Ca/amine est fixé à 2, est mise en contact avec du $CO_{2(g)}$ (la pression n'étant pas précisée). Parmi les amines testées, la TiOA et la THA ont conduit à des rendements de précipitation du carbonate supérieurs à 80%. Un rendement de 76% a été obtenu avec la TOA, tandis que l'amine ramifiée TEHA n'a pas permis la formation

de $CaCO_{3(s)}$ malgré sa forte basicité. Une explication possible de sa faible performance pourrait être liée à l'encombrement stérique de la fonction amine par les groupes aliphatiques ramifiés, réduisant l'accessibilité du doublet électronique de l'azote à HCl. Sur la base de ces essais, Aranda et Mastin (Aranda and Mastin, 2015) préconisent l'utilisation de TiOA, THA ou TOA si elles peuvent être facilement régénérées.
Cette dernière amine, dont la formule semi-développé est montrée à la Figure 5-7, est très utilisée pour l'extraction des acides organiques (tels que l'acide trichloroacétique, l'acide succinique et l'acide acétique) (Tamada et al., 1990) et des acides minéraux (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b). Son point d'ébullition est de 365°C et sa densité est de 0,809 $g.mL^{-1}$ à 25°C.

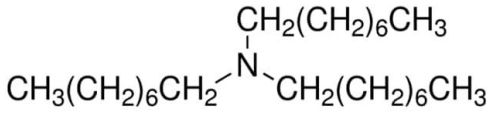


Figure 5-7 : Formule semi-développée de la tri-n-octylamine (TOA)

Le choix du solvant organique est aussi très important lorsque l'on s'intéresse à l'extraction de l'acide par une amine lipophile. En effet, le solvant impacte directement la stœchiométrie du complexe formé et l'efficacité de l'extraction (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b). Si dans leur brevet et dans le cadre du projet AlSiCal, le solvant sélectionné par l'IFE est un mélange de dodécanol et d'asol, d'autres solvants possibles ont été mentionnés dans la littérature. Ainsi, dans leurs travaux, Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b) ont étudié l'extraction de différents acides minéraux par la TOA diluée dans le toluène ou la méthyl-isobutyl-cétone (que l'on nommera ci-après MIBK d'après la désignation anglaise). L'analyse de leurs données d'équilibre pour différentes proportions de TOA (entre 5 et 30% massique) montre la formation de complexes de stœchiométries différentes : un complexe unique de stœchiométrie HCl:TOA:eau = 3:3:9 dans le MIBK et deux complexes différents (avec HCl:TOA:eau = 2:2:3 et HCl:TOA:eau =2:3:2) dans le toluène. De plus, le coefficient de partition de l'acide est plus élevé lorsque la TOA est diluée dans la MIBK plutôt que dans le toluène (de pratiquement un ordre de grandeur).

Afin de construire le modèle de transfert réactif de HCl, de nombreuses informations sont nécessaires, notamment la stœchiométrie des différents complexes formés, ainsi que la valeur des constantes d'équilibre correspondantes. Ces données ne sont pas connues pour les systèmes amine-solvant étudiés par l'IFE, même si des mesures d'équilibre en ont permis une première estimation (cf. § IV.2.5). Les études de Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b), en revanche, approfondissent ces points. Ces auteurs ont mesuré à 25°C les molalités de HCl dans les deux phases à l'équilibre, et donc le coefficient de partition de l'acide, pour des concentrations initiales variées d'acide dans la phase aqueuse (entre 0,01 et 5% massique) et de TOA dans la phase organique (entre 5 et 30% massique). Leur système d'étude est représenté à la Figure 5-8 pour le cas du système TOA-MIBK.

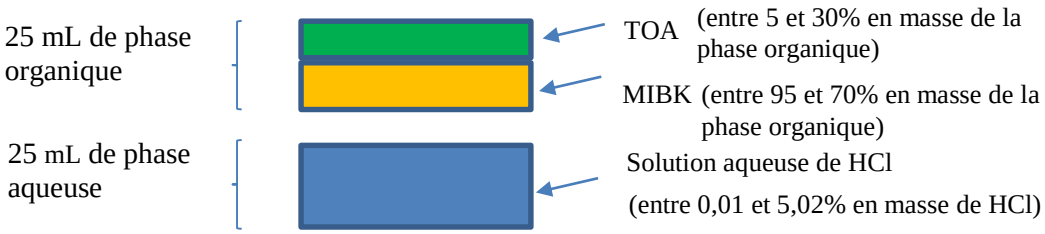


Figure 5-8 : Schéma décrivant les conditions opératoires des expériences de Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a)

Sur la base de ces différentes données, notre choix s'est porté sur la TOA comme extractant (en accord avec les études de l'IFE), mais la MIBK comme solvant - le mélange TOA-MIBK conduisant à la formation d'un unique complexe avec une meilleure efficacité d'extraction de HCl, sans compter que ce solvant est plus vert que le toluène. Nous avons aussi choisi de fixer le pourcentage massique de TOA à 20% dans la MIBK.

IV.1.3.b. Détermination de la constante d'équilibre du complexe HCl:TOA:H_2O dans la MIBK et de la solubilité de « HCl moléculaire » dans la phase organique

Pour le système TOA-MIBK, Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a) ont conclu à la formation d'un seul complexe de stœchiométrie 1:1 entre HCl et la TOA, mais sous la forme d'un trimère incluant de l'eau :

$$3\,H_3O^+{}_{(aq)} + 3\,Cl^-{}_{(aq)} + 3\,TOA_{(org)} + 6\,H_2O = [(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]_{(org)} \qquad (V.1)$$

$$K_c = \frac{\left(a_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]}\right)_{(org)}}{\left(a_{H_3O^+}\right)^3_{(aq)} \cdot \left(a_{Cl^-}\right)^3_{(aq)} \cdot \left(a_{TOA}\right)^3_{(org)} \cdot \left(a_{H_2O}\right)^6_{(aq)}} \qquad (V.2)$$

Si leur article fournit la valeur de la constante d'équilibre de réaction K_c, elle n'est pas directement utilisable dans notre modèle qui suppose une réaction homogène en phase organique, faisant intervenir le chlorure d'hydrogène sous sa forme moléculaire comme intermédiaire réactionnel. L'annexe A5.2 décrit la procédure détaillée qui a été adoptée pour estimer, à partir des données d'équilibre des auteurs, *la constante d'équilibre de complexation* correspondant à la réaction *en phase organique* :

$$(HCl_{mol})_{(org)} + TOA_{(org)}\,(+3\,H_2O) = \frac{1}{3}\,((HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9)_{(org)} \qquad (V.3)$$

Dans cette équation « $(HCl_{mol})_{(org)}$ » désigne l'espèce moléculaire de HCl dissoute dans la phase organique.

Nous avons supposé par ailleurs que $\left(a_{H_2O}\right)_{(aq)} \sim 1$ dans l'équation (V.2), et que la dynamique de transfert de l'eau en phase organique n'était pas limitante. Dans ces conditions, nous avons fait abstraction de la présence d'eau pour le calcul de la constante d'équilibre de complexation et

seule sa consommation par la réaction a été prise en compte par bilan matière. Une autre hypothèse concerne le rapport des coefficients d'activité en phase organique qui a été pris égal à 1.

Le calcul de cette nouvelle constante de complexation nécessite aussi de connaître le *coefficient de partition physique de HCl sous forme moléculaire* entre la phase organique et la phase aqueuse. Ce dernier coefficient a été évalué à l'aide de OLI Studio qui ne tient pas compte de la réaction de complexation. Pour le mélange organique considéré à 25°C, nous avons ainsi obtenu :

$$K_p^{(m)} = \frac{\left(m_{HCl,mol}\right)_{(org)}}{\left(m_{HCl,mol}\right)_{(aq)}} = 6{,}16 \qquad (V.4)$$

avec $\left(m_{HCl,mol}\right)_{(aq)}$ et $\left(m_{HCl,mol}\right)_{(org)}$ les molalités de HCl moléculaire en phase aqueuse et en phase organique à l'équilibre.

Au final, cette constante d'équilibre de complexation a été écrite en termes de rapport de concentrations (en cohérence avec l'écriture des bilans de matière), conduisant à :

$$K_{complexation} = \frac{\left(C_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]}\right)^{\frac{1}{3}}_{(org)}}{\left(C_{HCl,mol}\right)_{(org)} \cdot \left(C_{TOA}\right)_{(org)}} \sim 1{,}425\ (mol.m^{-3})^{-\frac{5}{3}} \quad \text{à } 25°C \qquad (V.5)$$

pour le mélange de phase organique composé à 20% en masse de TOA dans la MIBK à 25°C.

Il est important de noter ici que cette valeur est directement liée à la valeur de la constante de dissociation de HCl sélectionnée (ici $\log_{10}(K_{diss}) = 0{,}7$) qui est intervenue dans son calcul (cf. annexe A5.2).

Ce dernier résultat clôt l'étude thermodynamique de la phase aqueuse et de la phase organique du système.

Pour résumer, un modèle de coefficients d'activité de type SIT et la constante de dissociation de HCl fournie dans la base de données Thermoddem de PHREEQC ont été sélectionnés pour calculer la spéciation en phase aqueuse, le modèle d'extraction développé utilisant HCl sous forme moléculaire comme espèce transférée.

Après avoir sélectionné une amine (TOA) et un solvant d'intérêt (MIBK) pour l'extraction de HCl, la valeur de la constante d'équilibre de complexation de HCl avec cette amine dans la phase organique a été obtenue à partir de données d'équilibre de la littérature. Le coefficient de partition (physique) de « HCl moléculaire » entre la phase organique et la phase aqueuse a été évalué via le logiciel OLI Studio. Ces différentes propriétés thermodynamiques étant connues, nous pouvons dès lors aborder la dynamique d'extraction de l'acide par l'amine.

Il est à noter Schunk et Maurer ne donnent pas d'information sur l'évolution de la constante d'équilibre de complexation de HCl avec la température. Cette réaction semble a priori

défavorisée thermodynamiquement par une augmentation de température (Stas and Alsawaf, 2015), conduisant à un rendement d'extraction de l'acide moins efficace. L'ensemble des résultats présentés par la suite correspondent donc à T = 25°C.

IV.2. Etude de la dynamique d'extraction de HCl par la TOA

Comme dans les chapitres précédents (de façon à pouvoir se comparer aux données expérimentales de l'IFE obtenues dans ce type de réacteur), le modèle est développé pour le cas d'un réacteur discontinu, pour lequel on suppose les phase liquides parfaitement mélangées. Il doit retracer l'évolution temporelle des concentrations des différentes espèces dans le réacteur polyphasique. Cela passe par la résolution d'équations de bilan matière en phase aqueuse et en phase organique. Le formalisme d'écriture de ces équations s'est s'appuyé sur la méthodologie introduite au chapitre 1.

IV.2.1. Détermination du facteur d'accélération du transfert et du flux transféré au sein de la phase organique (« bulk »)

Comme évoqué dans la partie dédiée à la méthodologie d'étude, le choix a été fait de considérer une réaction homogène en phase organique après transfert de l'acide. Nous avons supposé ici que la résistance au transfert était située dans la phase organique seulement (la réaction instantanée de dissociation de l'acide accélérant très fortement le transfert côté phase aqueuse).

Ainsi, comme évoqué dans le chapitre 1 (cf. § III.4.4), le transfert d'une espèce (A) peut être accéléré par une réaction chimique si celle-ci est suffisamment rapide. On définit le plus souvent le facteur d'accélération E comme le rapport entre le flux molaire de A avec et sans réaction, aux mêmes opératoires et à même potentiel d'échange. Cela conduit à l'expression suivante pour la densité de flux de transfert de l'espèce A dans la phase réactionnelle :

$$J_{LA} = E \cdot k_L \cdot \left(C_{L,A,i} - C_{L,A}\right) \qquad (V.6)$$

On rencontre en fait dans la littérature un autre facteur d'accélération « ϕ » dont la définition diffère légèrement : $\phi = -\frac{D_A}{k_L C_{L,A,i}} \left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=0}$. Il est lié au précédent par :

$$\phi = E \cdot \left(1 - \frac{C_{L,A}}{C_{L,A,i}}\right) \qquad (V.7)$$

En utilisant ϕ, il vient alors :

$$J_{LA} = k_L \cdot \phi \cdot C_{L,A,i} \qquad (V.8)$$

Différents auteurs ont cherché à établir des expressions approchées de E (ou de ϕ) pour le cas de lois cinétiques complexes, d'ordres différents de 1 ou impliquant une réaction équilibrée ; on peut citer notamment les travaux de Onda et coll. repris par Biard et Couvert (Onda et al., 1970 ; Biard and Couvert, 2013).

Onda et coll. proposent une expression générale du facteur d'accélération, dans le cas de la théorie du film, pour la réaction suivante :

$$\gamma_A A + \gamma_B B \leftrightarrows \gamma_E E + \gamma_F F \qquad (V.9)$$

A est l'espèce transférée et B est le co-réactif n'existant que dans la phase où A est transféré, E et F sont les produits formés qui ne sont également présents que dans la phase réactive.

La loi de vitesse de réaction correspondante s'écrit :

$$R = k_1 C_A^m C_B^n - k_2 C_E^p C_F^q \qquad (V.10)$$

L'expression de ϕ a été établie sur la base d'une linéarisation des équations de diffusion-réaction dans le film (cf. annexe A5.3), en considérant les conditions aux limites suivantes :

- en x = 0 (interface liquide-liquide ici), $C_A=C_{L,A,i}$, $C_B=C_{L,B,i}$, $C_E=C_{L,E,i}$ et $C_F=C_{L,F,i}$ (et flux de transfert nul pour B, E et F),
- en x = x_L (extrémité du film côté phase organique ici), $C_A=C_{L,A}$, $C_B=C_{L,B}$,$C_E=C_{L,E}$ et $C_F=C_{L,F}$.

Onda et coll. en déduisent :

$$\phi = \frac{(1-q_A)\left(1+\frac{p+1}{m+1}\frac{r_E}{\nu_E T}\right)+\frac{r_E}{\nu_E}\left(\frac{p+1}{m+1}\frac{q_A}{T}-q_E\right)(1-sech\left(\sqrt{M_2}\right)}{1+\frac{p+1}{m+1}\frac{r_E}{\nu_E T}\frac{tanh\left(\sqrt{M_2}\right)}{\left(\sqrt{M_2}\right)}} \qquad (V.11)$$

avec $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_E, \gamma_F$ les coefficients stœchiométriques (en valeur absolue), m, n, p, q les ordres de réaction, $q_A = \frac{C_{L,A}}{C_{L,A,i}}$, $q_B = \frac{C_{L,B}}{C_{L,A,i}}$, $q_E = \frac{C_{L,E}}{C_{L,A,i}}$, $\nu_E = \frac{\gamma_E}{\gamma_A}$, et $r_E = \frac{D_E}{D_A}$ où D_A et D_E sont les coefficients de diffusion moléculaire de A et de E dans la phase réactionnelle où A est transféré.

Les autres paramètres de l'équation (V.11) sont définis par : $M = \frac{2}{m+1}\frac{\gamma_A \cdot k_1 \cdot {C_{L,A,i}}^{m-1} \cdot {C_{L,B}}^n}{D_A} x_L^2$;

$M_2 = M\left(\frac{C_{L,B,i}}{C_{L,A,i}\cdot q_B}\right)^n \cdot (1+\frac{m+1}{p+1}\frac{\nu_E}{r_E}T)$; $T = \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{C_{L,E,i}^{p-1}\cdot C_{L,F,i}^q}{C_{L,B,i}^n \cdot C_{L,A,i}^{m-1}}\right)$

(x_L désignant l'épaisseur du film de transfert physique).

On peut transposer ce cas général au système d'intérêt en définissant :

$A = (HCl_{mol})_{(org)}, B = TOA_{(org)}$ et $E = [(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]_{(org)}$.

Nous avons donc ici : $\gamma_A = 1, \gamma_B = 1, \gamma_E = \frac{1}{3}$ et $\gamma_F = 0$.

Il faut prendre garde à la correspondance entre coefficients stœchiométriques et ordres de réaction pour le calcul du facteur d'accélération. Dans notre cas, il faut définir un ordre de réaction de 1/3 par rapport au trimère pour la réaction inverse, de façon à ce que la constante d'équilibre de complexation satisfasse bien à $K_{complexation} = k_1 / k_2$.

Cela conduit à $m = 1, n = 1, p = \frac{1}{3}$ et $q = 0$.

Lorsque m ≠ p (comme dans ce cas), les auteurs préconisent par ailleurs dans leur publication de prendre alors le facteur (m+1)/(p+1) comme égal à 1 pour que cette condition d'équilibre soit bien satisfaite. Cela permet de redéfinir ϕ (à partir de l'équation V.11) selon :

$$\phi = \frac{(1-q_A)\left(1+\frac{r_E}{\nu_E T}\right)+\frac{r_E}{\nu_E}\left(\frac{q_A}{T}-q_E\right)\left(1-sech\left(\sqrt{M_2}\right)\right)}{1+\frac{r_E}{\nu_E T}\frac{tanh\left(\sqrt{M_2}\right)}{\left(\sqrt{M_2}\right)}} \qquad (V.12)$$

Comme explicité dans l'annexe A5.3, cette expression analytique est implicite car elle nécessite la connaissance de $C_{L,B,i}$ et de $C_{L,E,i}$ qui sont eux-mêmes fonction de ϕ .

L'expression de ϕ pour une réaction réversible étant déterminée, il faut maintenant expliciter une nouvelle expression pour le rapport entre le flux molaire de A transféré du film à la phase organique et celui transféré à l'interface liquide-liquide, que l'on renommera ici F_{LL} (avec $0 \leq F_{LL} \leq 1$). Les bilans que nous allons considérer étant écrits au sein de la phase organique mélangée (dite « bulk »), ce facteur est en effet nécessaire pour déterminer la contribution de la réaction dans le film.

On rappelle ci-dessous sa définition :

$$F_{LL} = \frac{(N_A)_{x=x_L}}{(N_A)_{x=0}} = \frac{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=x_L}}{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=0}} \qquad (V.13)$$

En suivant le développement mathématique proposé Onda et coll., on peut déduire son expression selon :

$$F_{LL} = \frac{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=x_L}}{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=0}} = \frac{-\left(\frac{1}{C_{L,A,i}}\frac{dC_A}{dz}\right)_{z=1}}{\phi} = \frac{-\left(\sqrt{M_2}\,A_1\,cosh\left(\sqrt{M_2}\right)-\sqrt{M_2}A_2\right)+\mu\frac{\nu_E}{r_E}\cdot\phi}{\phi} \qquad (V.14)$$

avec $z = x/x_L$, $A_1 = \frac{q_A-\mu\left(q_E+\frac{\nu_E}{r_E}q_A\right)}{\sinh\left(\sqrt{M_2}\right)}$, $A_2 = \frac{1-\mu\left(q_E+\frac{\nu_E}{r_E}q_A+\frac{\nu_E}{r_E}\phi\right)}{\sinh\left(\sqrt{M_2}\right)}$ et $\mu = \frac{\frac{m+1}{p+1}\cdot T}{1+\frac{m+1}{p+1}\frac{\nu_E}{r_E}\cdot T}$

Nous possédons donc à ce stade les expressions de ϕ et F_{LL}. Nous pouvons dès lors expliciter les bilans de matière sur les espèces suivantes : $HCl_{tot(aq)}$, $HCl_{mol(org\ bulk)}$, $TOA_{(org\ bulk)}$ et $(TOA-HCl)_{3(org\,bulk)}$ (« tot » faisant référence à l'espèce sous toutes formes – moléculaire et ionique, « mol » à l'espèce moléculaire, « org bulk » à la phase organique (hors film de transfert) parfaitement mélangée et $(TOA-HCl)_{3(org\,bulk)}$ au trimère formé dans lequel l'eau a été omise pour simplifier l'écriture).

IV.2.2. Etablissement des bilans de matière sur les espèces

IV.2.2.a. Hypothèses du modèle

Avant de présenter les équations du modèle, on en rappelle les hypothèses :

- réaction en phase organique uniquement (la solubilité de l'amine dans l'eau étant négligée),
- phases liquides parfaitement mélangées, c'est-à-dire concentrations uniformes au sein de la phase aqueuse et de la phase organique dites « bulk » (hors du film),
- résistance au transfert de matière négligeable dans la phase aqueuse. On appellera par la suite k_{org} le coefficient de transfert physique côté phase organique.

IV.2.2.b. Ecriture des bilans de matière transitoires

Les équations différentielles à résoudre sont donc les suivantes :

- **Bilan en HCl total (moléculaire et sous forme dissociée) en phase aqueuse**

$$\left(\frac{dn_{HCl,tot(aq)}}{dt}\right) = -k_{org}\cdot\phi\cdot C^{*}_{HCl,mol(org)}\cdot a_{LL}\cdot V_{tot} \qquad (V.15)$$

avec a_{LL} l'aire interfaciale liquide-liquide par unité de volume réactionnel $V_{tot} = V_{aq} + V_{org}$, $C^{*}_{HCl,mol(org)}$ la concentration à saturation de HCl moléculaire dans la phase organique (en équilibre avec sa concentration dans la phase aqueuse).

- **Bilan en HCl moléculaire au sein de la phase organique parfaitement mélangée**

$$\left(\frac{dn_{HCl,mol(org\ bulk)}}{dt}\right) = -\left(V_{org} - V_{film}\right)\cdot\left(k_1 C_{HCl,mol(org\ bulk)} C_{TOA(org\ bulk)} - k_2 C^{1/3}_{(TOA-HCl)_3(org\ bulk)}\right) + k_{org}\cdot\phi\cdot F_{LL}\cdot C^{*}_{HCl,mol(org)}\cdot a_{LL}\cdot V_{tot} \qquad (V.16)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (V.16) correspond à la consommation de l'espèce par la réaction au sein de la phase organique et le second terme à la quantité transférée depuis le film réactif (tenant compte de ce qui a réagi dans le film).

- **Bilan en TOA au sein de la phase organique parfaitement mélangée**

$$\left(\frac{dn_{TOA(org\ bulk)}}{dt}\right) = -\left(V_{org} - V_{film}\right)\cdot\left(k_1 C_{HCl,mol(org\ bulk)} C_{TOA(org\ bulk)} - k_2 C^{1/3}_{(TOA-HCl)_3(org\ bulk)}\right) + k_{org}\cdot(\phi\cdot F_{LL} - \phi)\cdot C^{*}_{HCl,mol(org)}\cdot a_{LL}\cdot V_{tot} \qquad (V.17)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (V.17) correspond à la consommation de l'espèce par la réaction au sein de la phase organique et le second terme à la quantité consommée dans le film réactif.

- **Bilan en complexe au sein de la phase organique parfaitement mélangée**

D'après la stœchiométrie de la réaction, on déduit :

$$\left(\frac{dn_{(TOA-HCl)_3(org\ bulk)}}{dt}\right) = -\frac{1}{3}\left(\frac{dn_{TOA(org\ bulk)}}{dt}\right) \qquad (V.18)$$

IV.2.2.c. Organigramme de résolution du modèle

La résolution du système d'équations précédent nécessite de connaître à chaque instant $C^*_{HCl,mol(org)}$. Cette concentration est calculée à partir du coefficient de partition physique $K_p^{(m)}$ (équation V.4) connaissant la spéciation de l'acide (sous forme moléculaire et dissociée) en phase aqueuse déterminée à l'aide de PHREEQC.

Les bilans (V.15) à (V.18) constituent un système d'équations différentielles ordinaires. Il faut également y associer, à chaque pas de temps, la résolution de l'équation algébrique (V.12) permettant de déterminer le facteur d'accélération ϕ, puis le rapport des flux transférés au travers du film F_{LL} (une fois ϕ connu). Nous sommes donc en présence d'un système d'équations algébriques et différentielles (EAD). Ce dernier a été résolu en utilisant la fonction « ode15s » de MATLAB.

A t = 0, on suppose que la phase organique ne renferme que la TOA libre et le solvant, soit : $n_{HCl,mol(org\ bulk)} = n_{(TOA-HCl)_3(org\ bulk)} = 0$.

La Figure 5-9 explicite le couplage réalisé entre MATLAB et PHREEQC pour la résolution du modèle dynamique d'extraction de HCl par la TOA.

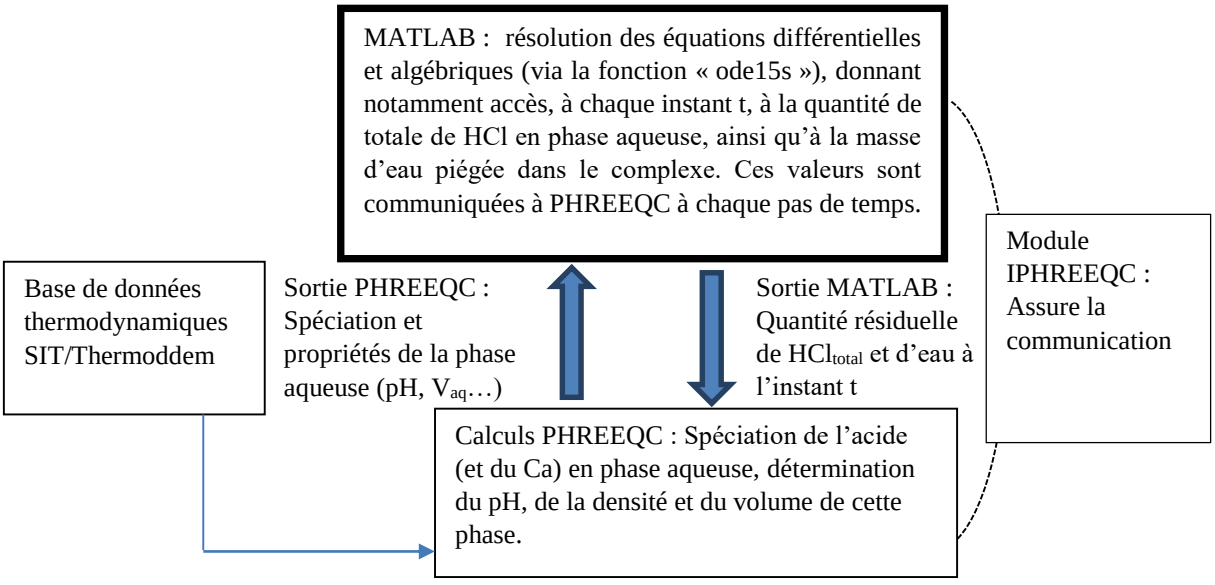


Figure 5-9 : Schéma du couplage entre PHREEQC et MATLAB opéré pour la résolution du modèle dynamique d'extraction réactive de HCl par la TOA

IV.2.2.d. Autres paramètres du modèle

Outre les paramètres d'équilibre précédemment définis, la résolution du modèle nécessite de fixer le coefficient de transfert de matière physique (côté phase organique) k_{org}, l'aire interfaciale liquide-liquide par unité de volume réactionnel a_{LL}, et la constante de vitesse de la réaction directe k_1. La valeur de k_{org} a été fixée à 10^{-4} m.s^{-1}, ce qui correspond à l'ordre de grandeur estimé par (Wasewar et al., 2002), a_{LL} est calculé en fixant le diamètre moyen des gouttes de phase dispersée ($d_{gouttes}$) et sa rétention (ε_d) selon : $a_{LL} = \varepsilon_d . \frac{6}{d_{gouttes}}$. La valeur de k_1 étant inconnue pour notre système (HCl-TOA-MIBK), nous avons sélectionné comme valeur de départ celle fournie par Inyang et Lokhat (Inyang and Lokhat, 2020) pour l'extraction de l'acide propionique par la trioctylamine dans le 1-décanol, soit $k_1 = 0{,}4\ m^3 . mol^{-1} . s^{-1}$.

Pour calculer ϕ et F_{LL}, il faut également connaître les coefficients de diffusion moléculaire des espèces dans la phase organique. Ils sont obtenus par l'expression de Wilke et Chang (Wilke and Chang, 1955) qui relie le coefficient de diffusion de A dans B, D_{AB}, au volume molaire du soluté A à son point de bulle et aux propriétés du solvant B (masse molaire, viscosité).

$$D_{AB} = \frac{7{,}4 \cdot 10^{-12} (\theta \cdot M_B)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{0.6}} \qquad (V.19)$$

avec M_B la masse molaire du solvant (g.mol^{-1}), μ_B la viscosité du solvant (cP), θ le facteur d'association, ici fixé à 1, T la température (K), et V_A le volume molaire du soluté à sa température normale d'ébullition (cm^3.mol^{-1}).

Pour ce calcul, nous avons considéré les propriétés de la MIBK pour le solvant (soit M_B = 100,16 g.mol^{-1} et μ_B = 0,59 cP à 25°C).

Pour estimer le volume molaire de la trioctylamine et du complexe à leurs points de bulle, nous avons utilisé un modèle de contribution de groupe comme explicité par Schotte (Schotte, 1992). Le volume molaire de HCl à son point de bulle est lui estimé grâce à OLI Studio en utilisant la fonction « bubble point ». Ces volumes molaires, ainsi que les coefficients de diffusion des espèces, sont récapitulés dans le Tableau 5-8.

Espèce	Volume molaire (cm^3.mol^{-1}) à T_{bulle}	Coefficient de diffusion (m^2.s^{-1})
Trioctylamine	613,3	$7{,}94 \cdot 10^{-10}$
HCl	33,2	$4{,}57 \cdot 10^{-9}$
$(HCl)_3 . (TOA)_3 . (H_2O)_9$	2107	$3{,}79 \cdot 10^{-10}$

Tableau 5-8 : Volumes molaires des espèces à leur point d'ébullition, et coefficients de diffusion moléculaire dans la phase organique (ici assimilée à la MIBK) d'après l'équation de Wilke et Chang (Wilke and Chang, 1955)

L'épaisseur du film de transfert x_L est obtenue par $(D_{HCl})_{org}/k_{org}$.

IV.2.3. Validation du modèle de transfert réactif

La validation de notre modèle est divisée en deux étapes.

Avant d'appliquer ce modèle à la solution aqueuse obtenue après distillation (cf. § II.2.3), nous avons au préalable vérifié qu'il permettait bien (avec le paramètre $K_{complexation}$ estimé) de retrouver les quantités totales de HCl en phase aqueuse et en phase organique à l'équilibre, telles qu'obtenues par Schunk et Maurer lors de leurs expériences (Schunk and Maurer, 2003a).

Dans un second temps, nous avons validé les expressions approchées de ϕ et F_{LL} en réalisant la résolution « exacte » des équations de diffusion-réaction dans le film de transfert réactif, à l'aide de l'outil COMSOL Multiphysics.

IV.2.3.a. Validation du calcul des molalités à l'équilibre

Pour ce calcul, nous nous sommes donc placés dans les conditions des essais de Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a) et avons fixé les paramètres du modèle aux valeurs indiquées dans le Tableau 5-9.

Conditions opératoires sélectionnées	
Volume de phase aqueuse	25 mL
Volume de phase organique	25 mL
Nombre initial de moles de HCl total (sous toutes ses formes)	$1{,}92 \cdot 10^{-3}$
% massique initial de HCl en phase aqueuse	0,28%
Masse de MIBK	16,59 g
Nombre initial de moles de TOA	0,012
Paramètres du modèle	
Constante d'équilibre de complexation	$1{,}425\ (\mathrm{mol.\,m^{-3}})^{-\frac{5}{3}}$
Constante de vitesse de la réaction directe k_1	$0{,}4\ m^3.mol^{-1}.s^{-1}$
Taille des gouttes de phase dispersée $d_{gouttes}$	1,5 mm
Coefficient de transfert de matière liquide-liquide (côté phase organique) k_{org}	$10^{-4}\ m.s^{-1}$

Tableau 5-9 : Conditions de validation du modèle d'après l'étude de Schunk et Maurer et paramètres fixés. La taille des gouttes et la valeur de k_{org} sont prises en référence aux ordres de grandeur trouvés dans la littérature

Les évolutions au cours du temps de la quantité des espèces ainsi que du facteur d'accélération sont représentées sur la Figure 5-10.

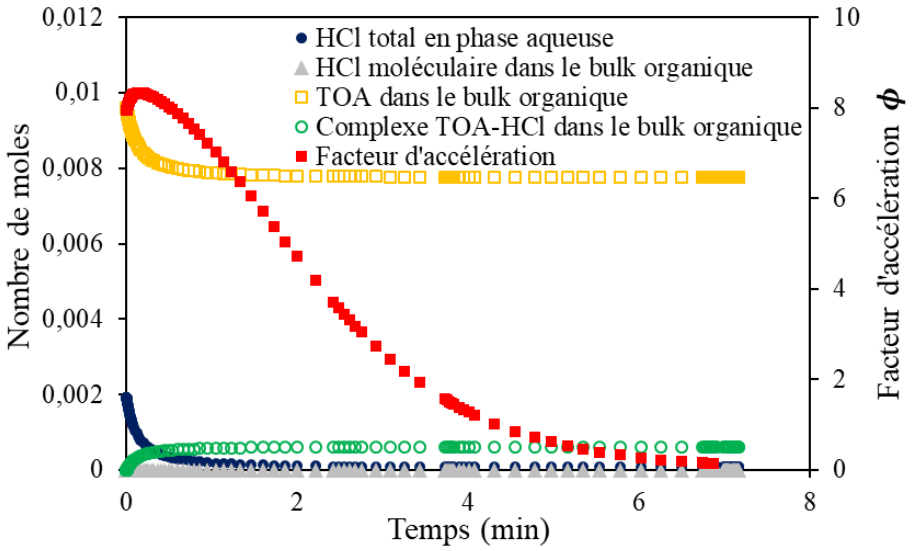


Figure 5-10 : Dynamique d'extraction de HCl par la TOA dans les conditions des essais de Schunk et Maurer (résumées au Tableau 5-9)

Cette figure montre que le transfert de HCl est bien accéléré par la réaction puisque ϕ atteint la valeur de 8. Puis, lorsque l'équilibre est atteint, le facteur d'accélération, tel que défini par l'équation (V.8), tend vers 0.

Pour ces conditions, les valeurs de molalité des espèces à l'équilibre déterminées par Schunk et Maurer sont comparées à celles prédites par le modèle dans le Tableau 5-10.

	Valeurs mesurées par Schunk et Maurer	Prédictions du modèle
pH	3,59	2,57
$\tilde{m}^{aq}_{HCl,tot}$	0,00299 mol.kg$_{eau}^{-1}$	0,00289 mol.kg$_{eau}^{-1}$
$\tilde{m}^{org}_{HCl,tot}$	0,110 mol.kg$_{MIBK}^{-1}$	0,110 mol.kg$_{MIBK}^{-1}$
$\tilde{m}^{org}_{TOA,tot}$	0,707 mol.kg$_{MIBK}^{-1}$	0,708 mol.kg$_{MIBK}^{-1}$

Tableau 5-10 : Valeurs à l'équilibre mesurées expérimentalement et prédites par le modèle dans les conditions de Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a) : $\tilde{m}^{aq}_{HCl,tot}$ représente la molalité totale de HCl en phase aqueuse, $\tilde{m}^{org}_{HCl,tot}$ représente la molalité totale de HCl en phase organique (complexe inclus) et $\tilde{m}^{org}_{TOA,tot}$ représente la molalité totale de la TOA en phase organique (libre et complexée)

L'écart sur la molalité totale de HCl en phase aqueuse étant inférieur à 4%, on peut considérer que le modèle représente de façon satisfaisante les données à l'équilibre de Schunk et Maurer. La différence de pH pourrait s'expliquer par une légère dissolution de la TOA dans la phase aqueuse (les auteurs y faisant référence), alors que sa solubilité dans cette phase est négligée dans le modèle. Comme il s'agit d'une base, la TOA pourrait donc aussi réagir directement avec les protons en phase aqueuse et ainsi augmenter le pH.

IV.2.3.b. Validation des expressions de ϕ et F_{LL}

Les expressions fournies par Onda et coll. pour l'estimation de ces paramètres étant approchées, il est également apparu important de vérifier leur pertinence par comparaison à un modèle « exact » dans lequel une résolution des équations de diffusion – réaction pour chacune des espèces (HCl moléculaire, TOA et complexe) est réalisée dans le film organique de transfert. Pour cette résolution « multi-échelles » nous avons utilisé l'outil COMSOL Multiphysics. Les valeurs de ϕ et F_{LL} y sont obtenues en calculant les flux de transfert du soluté aux deux extrémités du film (c'est-à-dire en $x = 0$ et $x = x_L$).

- *Conditions des simulations*

Cette validation est ici réalisée pour l'extraction de HCl de la phase aqueuse obtenue à l'issue de la distillation, dont les caractéristiques sont fournies au Tableau 5-6. On rappelle que ces conditions opératoires correspondent à une solution aqueuse de HCl renfermant 300 g d'eau et environ 11% massique d'acide (au total), soit environ 1 mole.

Pour éviter d'avoir à réaliser un couplage entre COMSOL et PHREEQC pour le calcul de la spéciation en phase aqueuse, le calcium n'est pas considéré dans cette simulation. Le volume de phase organique est fixé de sorte à ce que la TOA (à 20% massique dans la MIBK) soit en léger excès stœchiométrique par rapport à HCl, soit $V_{org} = 8 \cdot V_{aq}$. Le Tableau 5-11 récapitule les conditions et paramètres utilisés pour ces simulations (avec MATLAB ou COMSOL).

Conditions opératoires	
Température (°C)	25
Pression (atm)	1
pH de la phase aqueuse	-0,38
Volume de phase aqueuse (mL)	300
Volume de phase organique (mL)	2400
	Nombre initial de moles
H_2O (phase aqueuse)	16,7
HCl (phase aqueuse)	1
TOA	1,12
Paramètres du modèle	
Constante d'équilibre de complexation $((\mathrm{mol.\,m^{-3}})^{-\frac{5}{3}})$	1,425
Constante de vitesse de la réaction directe k_1 ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)	0,4
Taille des gouttes de phase (aqueuse) dispersée $d_{gouttes}$ (mm)	1,5
Coefficient de transfert de matière liquide-liquide (côté phase organique) k_{org} ($m.s^{-1}$)	10^{-4}

Tableau 5-11 : Conditions et paramètres de calcul utilisés pour la validation du modèle développé sous MATLAB (utilisant des expressions approchées de ϕ et F_{LL}) par rapport au modèle « exact » développé sous COMSOL (où les équations différentielles exactes de diffusion-réaction sont résolues dans le film). La composition de la phase aqueuse est semblable à celle donnée au Tableau 5-6 mais sans calcium. La composition de la phase organique correspond à 20% massique de TOA dans la MIBK.

Avant de présenter plus en détail le modèle implémenté sous COMSOL et ses résultats, commençons par examiner les profils de concentration des espèces et du facteur d'accélération prédits par le modèle développé sous MATLAB.

- *Evolution des espèces et du facteur d'accélération au cours de l'extraction (prédictions du modèle développé sous MATLAB)*

La dynamique d'extraction de HCl, ainsi que l'évolution temporelle du facteur d'accélération sont représentées sur la Figure 5-11. On peut remarquer que la valeur de ϕ passe par un maximum au cours de l'extraction.

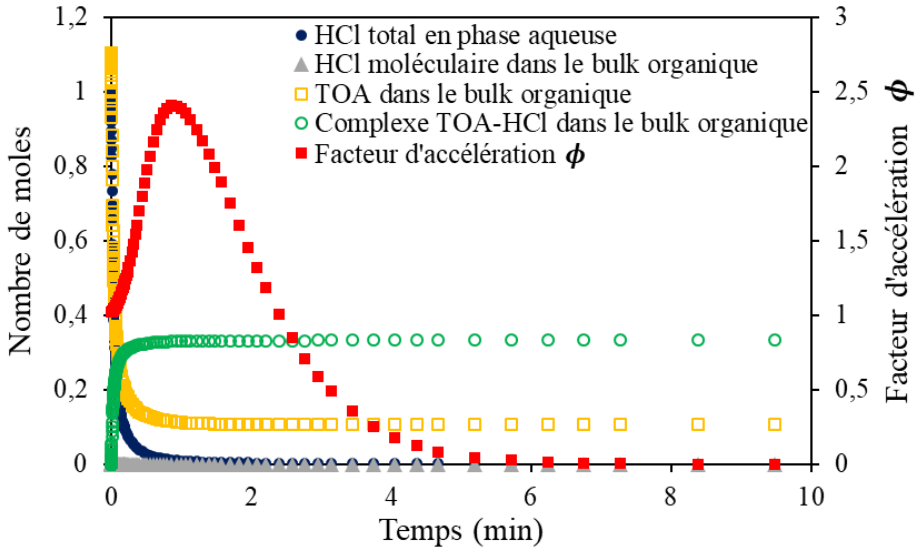


Figure 5-11 : Dynamique d'extraction de HCl par la TOA pour les conditions du projet, résumées au Tableau 5-11 (omettant la présence de calcium)

Le facteur d'accélération ϕ n'est pas souvent utilisé dans la littérature. Pour comprendre son évolution, on rappelle, comme évoqué dans le chapitre 1, qu'on distingue différents régimes de transfert avec réaction selon les valeurs du nombre de Hatta (Ha) et du facteur d'accélération limite (E_{lim}) : cas de la *réaction lente dans le film* pour Ha < 0,3, cas de la *réaction modérément rapide dans le film* obtenu pour 0,3 ≤ Ha ≤ 3 et enfin cas de la *réaction rapide dans le film* correspondant à Ha > 3. Dans ce dernier cas, la *réaction est considérée comme quasiment instantanée* si Ha > 5·E_{lim} et on a alors E = E_{lim}.

On rappelle ici les définitions de Ha et E_{lim}, exprimées pour le système considéré :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 C_{TOA(org)} \cdot (D_{HCl})_{org}}}{k_{org}} \qquad (V.20)$$

$$E_{lim} = 1 + \frac{(D_{TOA})_{org}}{(D_{HCl})_{org}} \cdot \frac{C_{TOA(org)}}{C^*_{HCl,mol(org)}} \qquad (V.21)$$

Pour une compréhension plus aisée des phénomènes observés, la Figure 5-12 représente l'évolution de Ha, E_{lim} et ϕ, mais aussi de E pour le cas étudié.

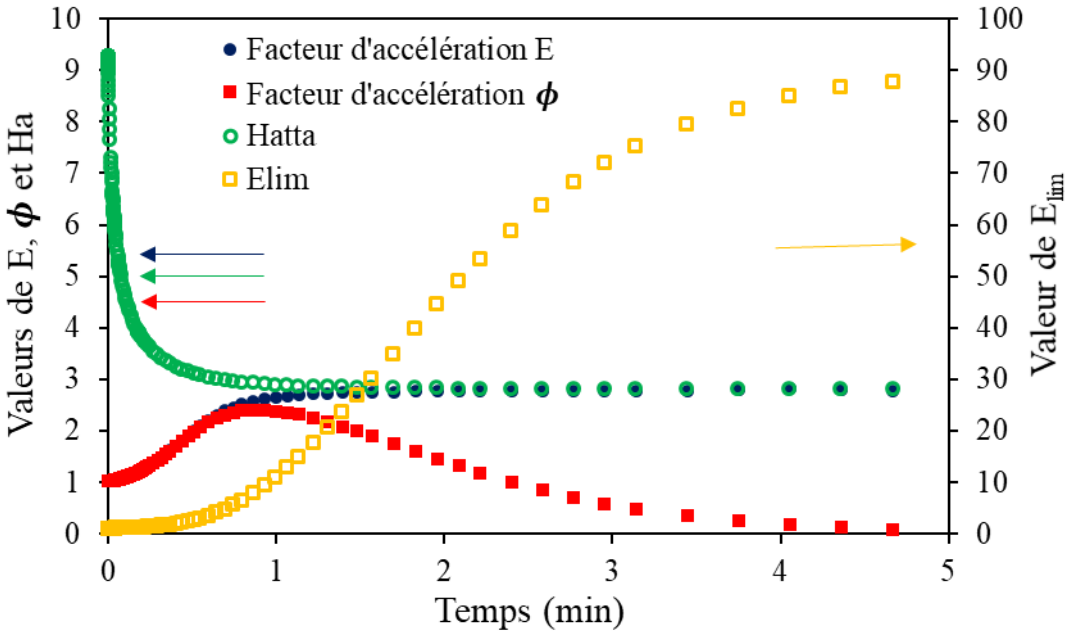


Figure 5-12 : Evolution de ϕ, E, Ha et E_{lim} lors de l'extraction de HCl par la TOA pour les conditions du projet résumées au Tableau 5-11

On observe que la valeur de Ha vaut initialement 9,27, correspondant à Ha > 5·E_{lim}, car E_{lim}=1,02. Dès lors, le facteur d'accélération E est égal à E_{lim}, ce que l'on vérifie en effet à la Figure 5-12 pour t = 0. C'est cette faible valeur initiale du facteur d'accélération limite qui explique donc la valeur de ϕ proche de 1 à t = 0 alors que la valeur de Hatta est maximale. Puis, au fur et à mesure de l'extraction, la valeur de E_{lim} augmente, ce qui s'explique par une forte augmentation de la dissociation de HCl lorsque qu'il est extrait de la phase aqueuse. Cela diminue en effet d'autant la concentration de HCl sous forme moléculaire, dont la valeur à saturation dans la phase organique (en équilibre avec la phase aqueuse) apparaît au dénominateur de l'équation (V.21). Un changement de régime de transfert s'opère, qui évolue vers le régime dit de pseudo-premier ordre, correspondant en théorie à 3 < Ha < E_{lim}/2, et pour lequel E = Ha. C'est bien ce que l'on retrouve également sur le graphe après 2 min. Comme précédemment, la valeur de ϕ finit par tendre vers 0 lorsque l'équilibre est atteint.

- *Présentation du modèle développé sous COMSOL Multiphysics*

Une validation des valeurs calculées du facteur d'accélération, et plus généralement de la dynamique d'extraction de l'acide par l'amine, est réalisée avec l'outil COMSOL. Alors que la méthode implémentée dans MATLAB donne seulement accès aux évolutions temporelles de concentrations des différentes espèces au sein de la phase organique, la modélisation mise en place ici avec le logiciel COMSOL permet de renseigner en plus les profils de concentrations dans l'épaisseur du film de transfert organique (après le choix d'un maillage discrétisant ce domaine).

Pour ce faire, le solveur du logiciel résout simultanément les équations de bilan dans le « bulk » (cf. § IV.2.2.b) et les équations 1D de diffusion-réaction dans le film écrites pour 0 ≤ z ≤ 1 (avec

$z = x/x_L$). On suppose que le film opère en régime quasi-permanent, conduisant à éliminer le terme d'accumulation. A titre d'illustration, l'équation (V.22) explicite le bilan de matière dans le film pour le cas de l'espèce HCl moléculaire.

$$\frac{D_{HCl(org)}}{x_L^2}\frac{\partial^2 C_{HCl,mol(org)}}{\partial z^2} = k_1 C_{HCl,mol(org)} C_{TOA(org)} - k_2 C_{(TOA-HCl)_3(org)}^{1/3} \qquad (V.22)$$

On impose différentes conditions aux extrémités du film :

- en z = 0 (interface phase aqueuse-phase organique), le flux est nul pour la TOA et le complexe, tandis que la concentration de HCl moléculaire est fixée à la concentration à saturation ($C^*_{HCl,mol(org)}$) ;
- en z = 1 (frontière entre le film et la zone mélangée de la phase organique), des conditions de Dirichlet sont imposées pour l'ensemble des espèces, leurs concentrations étant égales à celles au sein de la phase organique « bulk ».

Le film de transfert a été ici discrétisé en près de 300 mailles entre les cotes adimensionnelles z = 0 et z = 1. Ce maillage est raffiné près des extrémités pour calculer les gradients avec précision. Le domaine « bulk » considéré uniforme en concentrations est représenté par un système d'équations différentielles ordinaires dépendant du temps (0D).

La résolution des bilans dans le bulk organique y ré-actualise les concentrations à chaque pas de temps. En conséquence, les conditions aux limites des équations dans le film, ci-dessus, changent au cours du temps. Comme évoqué plus haut, on peut calculer, à partir de la résolution des bilans dans le film, les différents flux de transfert à l'interface liquide-liquide et à la frontière entre le film et la zone mélangée. Ce sont ces flux de transfert qui sont ici utilisés pour déterminer ϕ et F_{LL} (au lieu des approximations basées sur l'approche de Onda et coll. et décrites en § IV.2.1).

Rappelons aussi que le programme MATLAB est couplé à PHREEQC qui renseigne les grandeurs thermodynamiques, notamment les molalités et coefficients d'activités des différentes espèces dans la phase aqueuse (à partir notamment de l'équilibre de dissociation de HCl). Le couplage entre COMSOL et PHREEQC n'étant pas direct, il faut importer certaines données thermodynamiques dans COMSOL. Pour cela, on réalise, à partir des valeurs calculées par PHREEQC, des régressions polynomiales pour les coefficients d'activité des espèces en phase aqueuse ($\gamma_{H^+_{(aq)}} = \gamma_{Cl^-_{(aq)}}$ et $\gamma_{HCl,mol(aq)}$) et la masse volumique de cette phase en fonction de la molalité totale de HCl. Il s'avère que $\gamma_{HCl,mol(aq)}$ est égal à 1 sur toute la gamme d'acidité étudiée, tandis que l'évolution de $\gamma_{H^+_{(aq)}}$ en fonction de la molalité totale de HCl est représentée à la Figure 5-13.

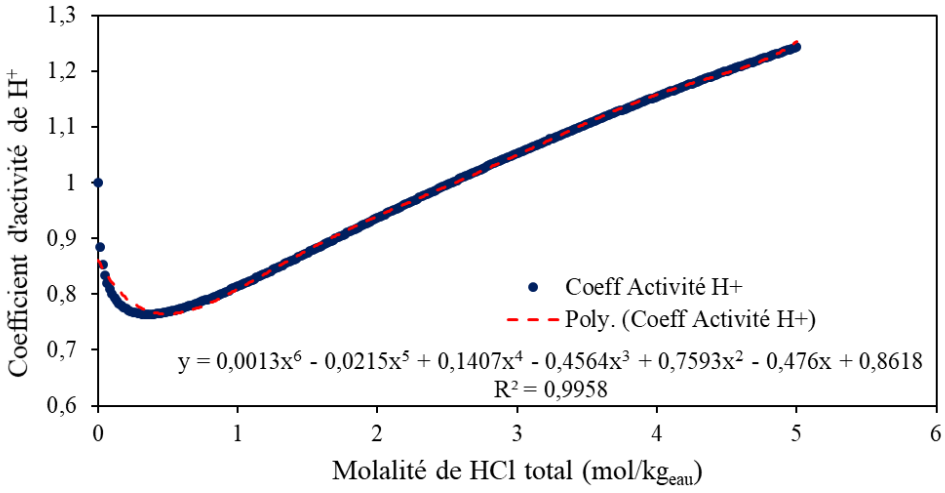


Figure 5-13 : Régression du coefficient d'activité de H^+ en fonction de la molalité totale de HCl, obtenue via PHREEQC pour $\log_{10}(K_{diss}) = 0,7$

A partir de la définition de la constante de dissociation, il est alors possible d'accéder à la molalité de l'espèce moléculaire à chaque pas de temps. Les molalités de H^+ et de Cl^- étant égales, cela se résume à la résolution d'une équation du second degré, comme détaillé aux équations (V.23) et (V.24).

$$K' = \frac{1}{K_{diss}} = \frac{m_{HCl,mol(aq)} \cdot \gamma_{HCl,mol(aq)}}{\left(m_{H^+_{(aq)}}\right)^2 \cdot \left(\gamma_{H^+_{(aq)}}\right)^2} = \frac{m_{HCl,mol(aq)} \cdot \gamma_{HCl,mol(aq)}}{\left(m_{HCl,tot(aq)} - m_{HCl,mol(aq)}\right)^2 \cdot \left(\gamma_{H^+_{(aq)}}\right)^2} \quad (V.23)$$

Soit :

$$\left(m_{HCl,tot(aq)} - m_{HCl,mol(aq)}\right)^2 \cdot \left(\gamma_{H^+_{(aq)}}\right)^2 \cdot K' - m_{HCl,mol(aq)} \cdot \gamma_{HCl,mol(aq)} = 0 \quad (V.24)$$

- *Résultats du modèle développé sous COMSOL Multiphysics et comparaison aux résultats du modèle 0D basé sur l'approche de Onda et coll. et résolu avec MATLAB*

Une comparaison des résultats obtenus avec les deux approches proposées (désignées ci-après « COMSOL » et « MATLAB ») est faite Figure 5-14 et Figure 5-15, respectivement pour les valeurs de ϕ et du produit $\phi \cdot F_{LL}$.

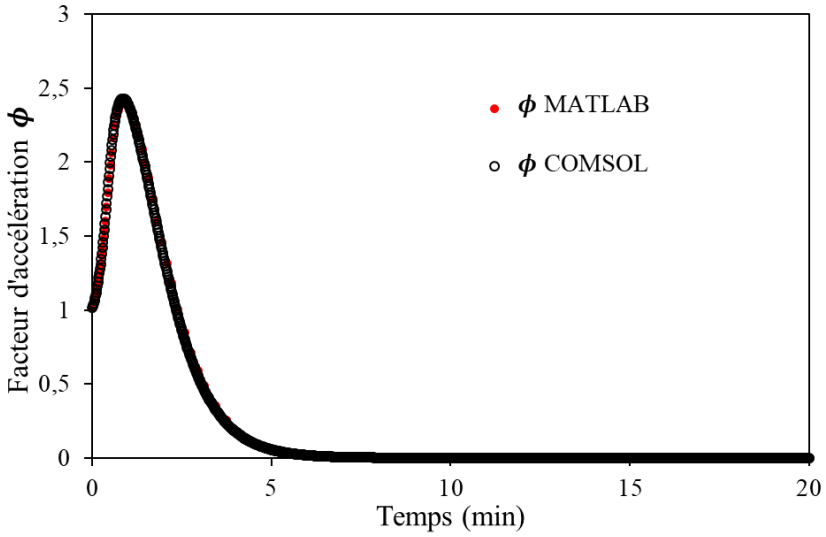


Figure 5-14 : Comparaison des résultats obtenus pour la valeur de ϕ avec les deux approches proposées (résolution exacte dans le film avec COMSOL ou calcul approché avec MATLAB). Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11

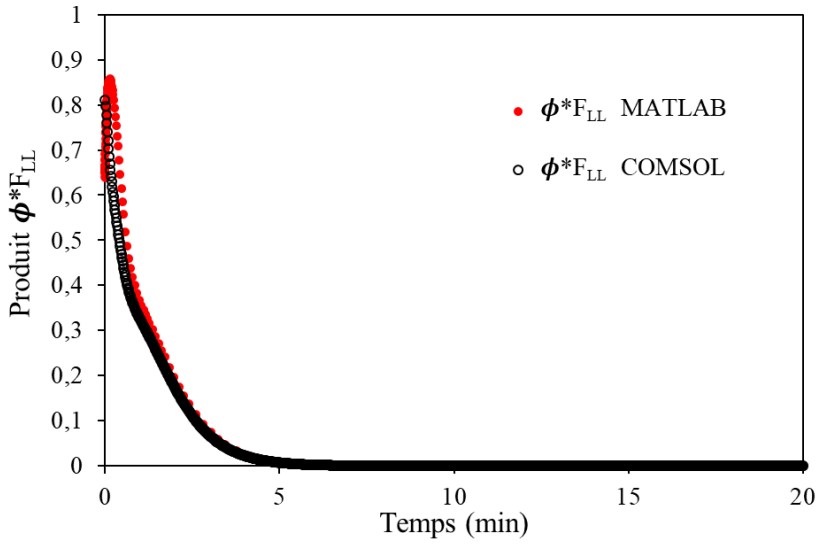


Figure 5-15 : Comparaison des résultats obtenus pour le produit $\phi \cdot F_{LL}$ avec les deux approches proposées (résolution exacte dans le film avec COMSOL ou calcul approché avec MATLAB). Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11

La comparaison des profils montre que l'approche proposée par Onda et coll. permet d'estimer avec une bonne précision l'accélération du transfert par la réaction (ϕ) et le flux de HCl transféré au sein de la phase organique « bulk » (associé au produit $\phi \cdot F_{LL}$). On peut constater une légère différence pour les premiers pas de temps vis-à-vis du produit $\phi \cdot F_{LL}$. Ceci peut être dû à la présence de phénomènes très rapides dans le film à t = 0 avec une pente raide (en z = 1) difficile à retranscrire avec une expression approchée de F_{LL}.

La résolution avec COMSOL permet également de renseigner le comportement des espèces au sein du film. On retrouve ces informations sur la Figure 5-16, la Figure 5-17 et la Figure 5-18.

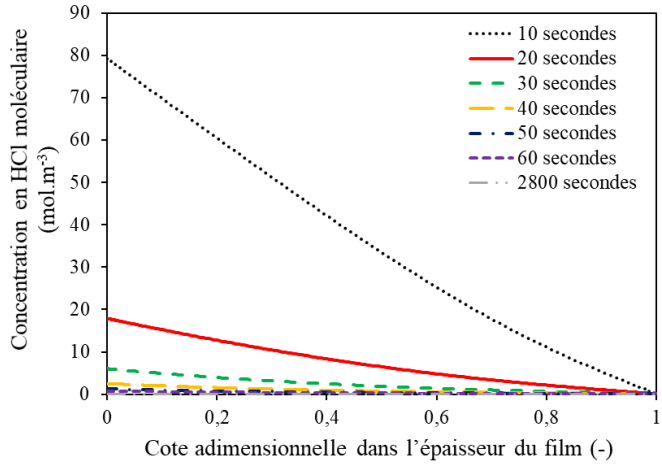


Figure 5-16 : Evolution de la concentration en HCl moléculaire dans le film organique à différents instants t. Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11

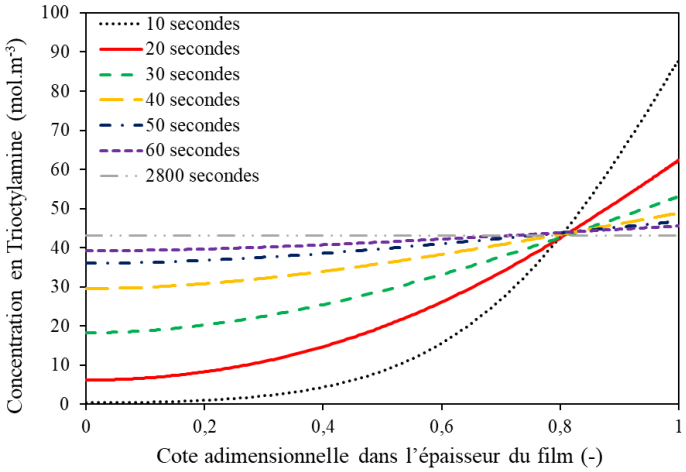


Figure 5-17 : Evolution de la concentration en TOA dans le film organique à différents instants t. Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11

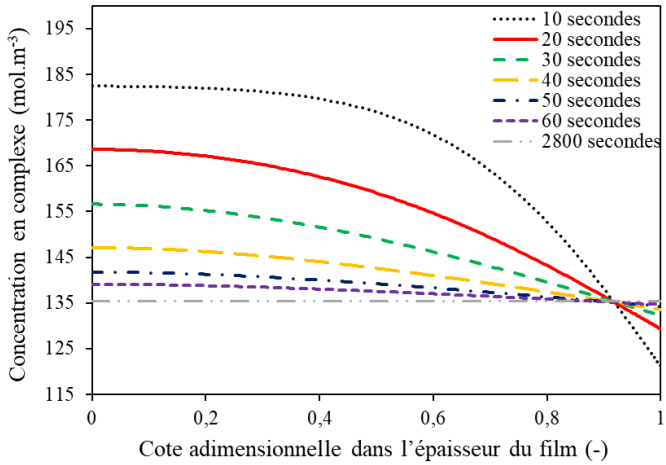


Figure 5-18 : Evolution de la concentration en complexe dans le film organique à différents instants t. Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11

En accord avec l'analyse faite précédemment, les dynamiques dans le film montrent que la TOA est d'abord épuisée dans le film (régime de réaction quasi-instantanée), puis que son profil de concentration y devient progressivement uniforme (régime de pseudo-premier ordre). L'accélération du transfert par la réaction est visible sur le profil de concentration en HCl moléculaire qui n'est pas linéaire. Le profil de concentration du complexe apparaît en quelque sorte comme le miroir inversé de celui de la TOA, avec initialement une surconcentration au voisinage de l'interface, avant que son profil ne finisse par s'aplanir également.

Les estimations de l'équilibre d'extraction, ainsi que des grandeurs définissant l'effet de la réaction sur le transfert de l'acide étant validées, une première étude paramétrique a été réalisée avec le modèle afin de déterminer l'impact de plusieurs facteurs sur la dynamique d'extraction.

IV.2.4. Estimation des paramètres sensibles du modèle d'extraction de HCl par la TOA

Poursuivant le cas d'étude précédent (sans calcium), l'objectif de cette analyse est de déterminer l'impact de différents paramètres intrinsèques au modèle pouvant agir sur l'extraction, tels que la valeur de la constante de vitesse de la réaction directe (k_1), la valeur de la constante d'équilibre de dissociation de HCl (K_{diss}), ou encore celle de complexation ($K_{complexation}$). Le modèle développé sous MATLAB, qui fait appel à l'approche de Onda et coll. et au couplage avec PHREEQC pour le calcul des propriétés thermodynamiques de la phase aqueuse, a été appliqué ici.

IV.2.4.a. Influence de la constante de vitesse de la réaction de complexation

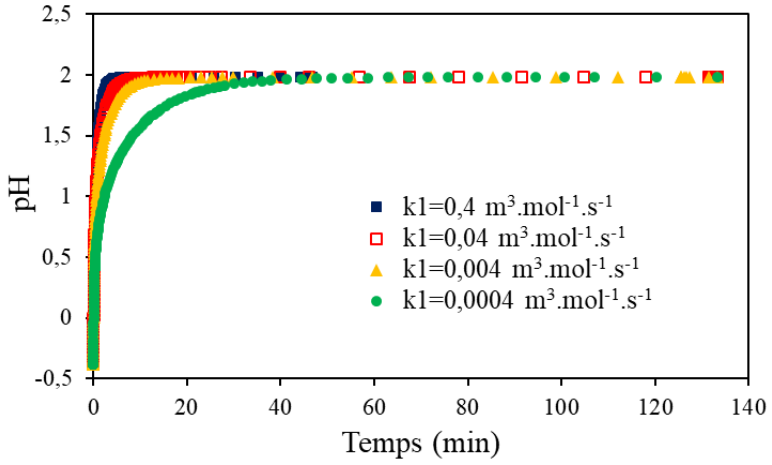


Figure 5-19 : Influence de la constante de vitesse de complexation k_1 sur l'évolution du pH de la phase aqueuse au cours du temps. Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11

Comme attendu, la constante de vitesse de la réaction de complexation impacte la dynamique de l'extraction, mais pas la valeur finale du pH. On remarque qu'une augmentation par un facteur 1000 de k_1 fait passer le temps d'équilibration du système de 47 à 4 min. Pour mieux appréhender l'impact cette constante cinétique, on compare les facteurs d'accélération obtenus au cours du temps.

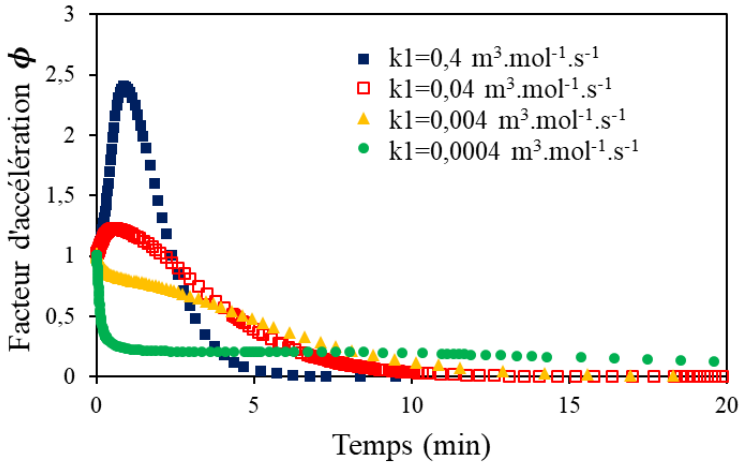


Figure 5-20 : Influence de la constante de vitesse de réaction k_1 sur l'évolution du facteur d'accélération ϕ au cours du temps. Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11 (hors valeur de k_1)

On remarque que le facteur d'accélération ϕ reste proche de 1 à temps court, et ce pour n'importe quelle valeur de k_1, donc de Ha (ici initialement compris entre 0,3 et 9,3). Comme vu précédemment, c'est en particulier la conséquence de la faible valeur initiale de E_{lim} (qui vaut 1,02). Pour les valeurs de k_1 les plus faibles, on n'observe pas de maximum pour ϕ car Ha ne dépasse pas alors la valeur de 1, voire même de 0,3, signifiant un régime de réaction lente dans le film où ϕ ne peut que diminuer. Comme mentionné précédemment, la valeur de E_{lim} est directement liée à la valeur de $C^*_{HCl,mol(org)}$, qui dépend elle-même de la dissociation de l'acide dans la phase aqueuse. Jusqu'à présent, nous avons considéré $\log_{10}(K_{diss})=0,7$, donc une fraction importante de HCl sous forme moléculaire.

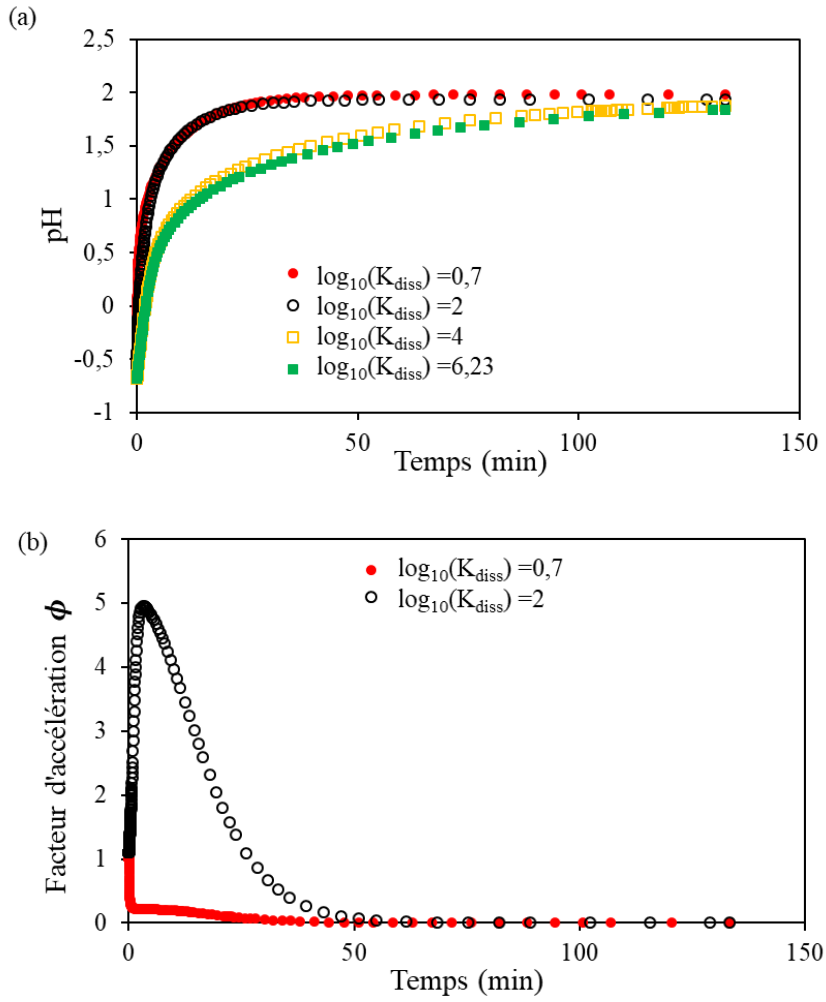
IV.2.4.b. Influence de la constante de dissociation de HCl en phase aqueuse

Si le choix de la valeur de $\log_{10}(K_{diss})$ n'a pas trop d'impact sur l'évolution du pH dans la gamme de concentration de HCl étudiée (cf. § IV.1.2), ce n'est pas le cas sur la fraction de HCl moléculaire. Une valeur trop basse peut conduire à prédire un fort degré d'association, en particulier lorsque la concentration totale de l'acide est élevée, alors même que HCl est supposé être un acide fort. Cela pourrait à l'origine du comportement un peu particulier observé dans certains cas pour ϕ. Il nous a alors semblé pertinent d'étudier également l'impact de la constante de dissociation de HCl pour des valeurs de $\log_{10}(K_{diss})$ variant entre 0,7 et 6,23 (Mei et al., 2018). Pour chaque valeur de la constante de dissociation, il faut redéfinir la valeur de la constante d'équilibre de complexation correspondante, mais également ajuster la constante de vitesse de la réaction pour essayer de conserver un temps d'extraction raisonnable.

Un temps d'extraction compris entre 30 min et 2 h a été visé ici (correspondant à k_1 = 0,0004 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ pour la valeur d'origine de K_{diss}).

$\log_{10}(K_{diss})$	$K_{complexation}$ $(mol.m^{-3})^{-5/3}$	k_1 $(m^3.mol^{-1}.s^{-1})$
0,7	1,425	0,0004
2	22,5	1,2
4	2250	400
6,23	$3{,}82 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^6$

Tableau 5-12 : Valeurs des constantes d'équilibre ($K_{complexation}$) et de vitesse (k_1) de complexation entre HCl et la TOA en phase organique, permettant de conserver un temps d'extraction de l'acide compris entre 30 min et 2 h pour différentes valeurs de la constante de dissociation de HCl (K_{diss}) envisagées



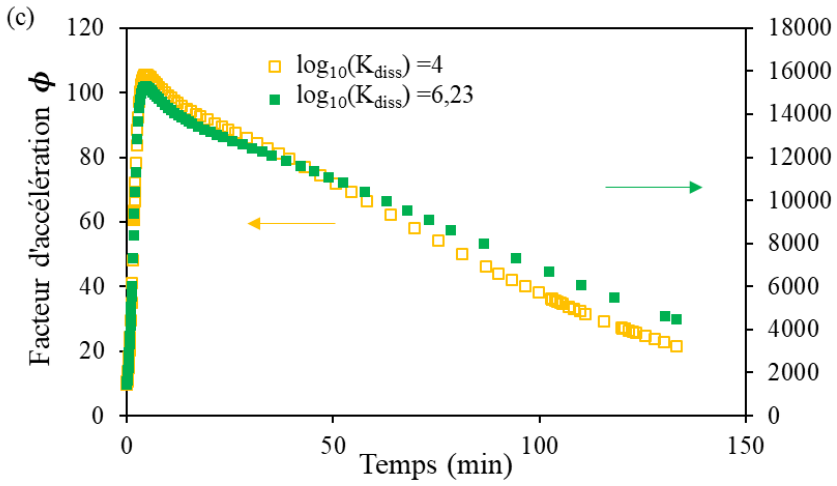


Figure 5-21 : Influence de la constante d'équilibre de dissociation de HCl sur (a) la dynamique d'extraction de l'acide (mesurée par l'évolution du pH), (b) et (c) le facteur d'accélération ϕ : $\log_{10}(K_{diss})$ = 0,7 (rond rouge) ; $\log_{10}(K_{diss})$ = 2 (rond noir) ; $\log_{10}(K_{diss})$ = 4 (carré jaune) ; $\log_{10}(K_{diss})$ = 6,23 (carré vert). Les valeurs de $K_{complexation}$ et k_1 associées sont fournies au Tableau 5-12

Plus la valeur de la constante de dissociation de HCl augmente et plus la molalité de l'espèce moléculaire diminue, conduisant à une augmentation de la valeur initiale de E_{lim}. C'est ce que l'on retrouve en t = 0 sur la Figure 5-21b et la Figure 5-21c, qui représentent la variation du facteur d'accélération. A l'exception du cas correspondant à la valeur de K_{diss} la plus faible, où k_1 = 0,0004 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ conduit à Ha = 0,3 (donc un régime de réaction lente dans le film), on a initialement un régime de réaction instantanée avec Ha > 5· E_{lim}, donc ϕ (t=0) = E (t=0) = E_{lim}. Puis, au fur et à mesure de l'extraction, on observe comme à la Figure 5-12 un changement de régime : on passe dans un régime de pseudo-premier ordre avec 3 < Ha < E_{lim}/2 et dès lors on a E = Ha. Pour des constantes de dissociation élevées, la valeur de k_1 permettant de conserver une dynamique « rapide » d'extraction devient très élevée. On peut cependant noter une similitude d'allure des profils de ϕ au cours du temps (avec des valeurs distinctes) à la Figure 5-21c. Cette sensibilité à la constante de dissociation sera de nouveau étudiée lors du couplage entre précipitation et extraction. A ce stade, on peut conclure de la Figure 5-21a qu'il est possible d'extraire l'acide (en un temps raisonnable) quelle que soit la constante d'équilibre de dissociation choisie. Même si une forte molalité de l'espèce moléculaire à haute acidité peut interroger, nous garderons donc pour le reste de l'étude sur l'extraction la valeur la plus faible de la constante de dissociation ($\log_{10} K_{diss}$=0,7), qui est celle renseignée dans la base de données Thermoddem.

IV.2.4.c. Influence de la constante d'équilibre de la réaction de complexation

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence de la constante de complexation. Ce paramètre permet, notamment, d'étudier le poids d'une hypothèse formulée lors de la détermination de la valeur de la constante : « *le rapport des coefficients d'activité en phase*

organique est égal à 1 », voire d'évaluer l'effet d'un changement de solvant, pour peu que la stœchiométrie d'association de HCl et de la TOA dans le complexe reste inchangée.

La valeur de $K_{complexation}$ n'influe que sur le pH final de la phase aqueuse. Il passe ainsi de 1,97 à 1,83 lorsque cette constante est divisée par 2 et à 2,12 lorsqu'elle est multipliée par 2.

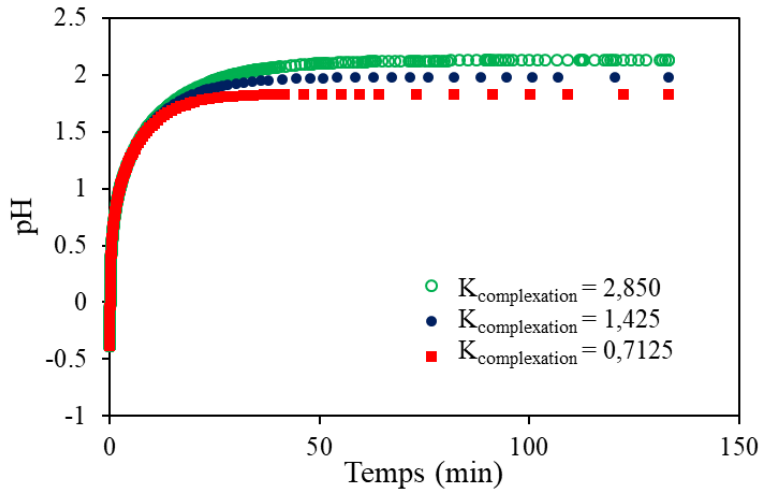
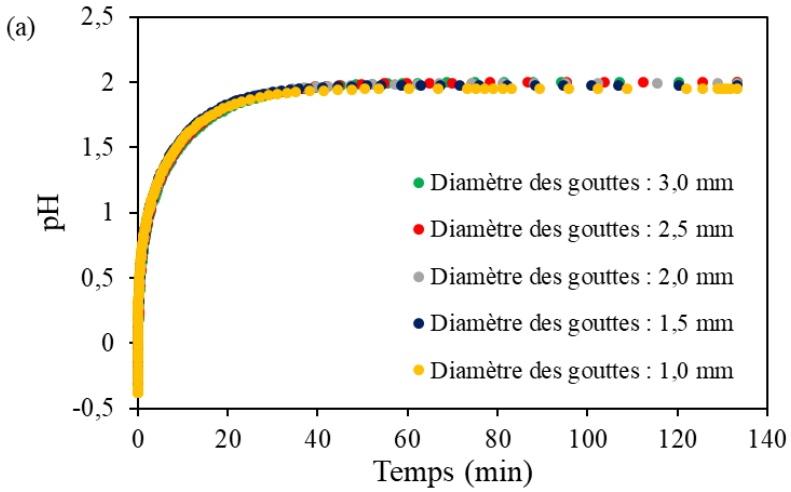


Figure 5-22 : Influence de la constante d'équilibre de complexation sur l'évolution du pH de la phase aqueuse au cours du temps. Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11 (hors valeur de k_1 ici fixée à 0,0004 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et valeur de $K_{complexation}$)

IV.2.4.d. Influence du diamètre des gouttes

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence du diamètre des gouttes de phase dispersée (ici la phase aqueuse) dans la phase continue (ici la phase organique). Ce paramètre permet, d'étudier l'influence de l'aire interfaciale a_{LL} et donc par ce biais du coefficient volumétrique de transfert liquide-liquide ($k_{org} \cdot a_{LL}$). On rappelle que a_{LL} est calculé à partir du diamètre moyen des gouttes ($d_{gouttes}$) et de la rétention de la phase dispersée (ε_d) selon : $a_{LL} = \varepsilon_d \cdot \frac{6}{d_{gouttes}}$.



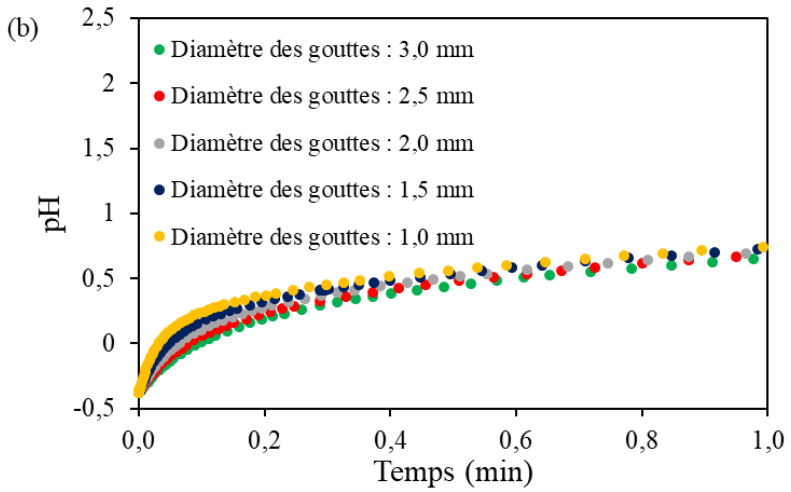


Figure 5-23 : Influence de la constante d'équilibre de complexation sur l'évolution du pH de la phase aqueuse au cours de l'extraction (a) et zoom à temps court (b). Les conditions de calcul correspondent à celles du Tableau 5-11 (hors valeur de k_1 ici fixée à 0,0004 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et valeur de $d_{gouttes}$)

La valeur de $d_{gouttes}$, dans la gamme considérée, influe essentiellement sur la valeur de pH à temps court.

Après avoir analysé l'effet des paramètres du modèle sur l'efficacité et la dynamique d'extraction qu'il prédit, nous avons aussi examiné comment ses résultats se positionnent vis-à-vis de données expérimentales obtenues dans le projet AlSiCal.

IV.2.5. Evaluation des résultats du modèle par rapport aux données expérimentales du projet AlSiCal

Rappelons tout d'abord les conditions d'extraction appliquées à l'IFE. La phase organique est composée de 50% vol. de TOA, dans un mélange d'asol et de 1-décanol. 1 volume de ce mélange est mis en contact avec 1 volume de solution aqueuse de HCl pendant 15 min sous agitation vigoureuse à 25°C.

Afin d'estimer la stœchiométrie du complexe pour ce système, ainsi que la valeur de la constante de complexation associée, la teneur massique initiale de HCl dans la phase aqueuse a été variée entre 0,03 et 20% (encadrant donc la valeur du Tableau 5-6) et après séparation des phases par centrifugation la concentration résiduelle de HCl (entre 0,025 et 16,9% en masse) a été mesurée par fluorescence X (suivi du chlore).

Un traitement analogue à celui proposé par Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b) a permis de conclure qu'un complexe 1:1 (HCl:TOA) est formé sur cette plage de concentration d'acide, a priori sous la forme d'un trimère, la constante d'équilibre de complexation $K_{HCl\text{-}TOA_asol/decanol}$ valant autour de 0,14 $(mol.m^{-3})^{-5/3}$.

D'autres expériences réalisées par l'IFE ont fourni, pour le système TOA-asol/décanol, l'évolution temporelle de la charge en acide de la TOA, nommée Z, et correspondant à la quantité molaire d'acide dans le complexe ramenée à la quantité molaire initiale de TOA. Ces données sont représentées sur la Figure 5-24, tandis que le Tableau 5-13 ci-dessous compare ce

système à celui étudié jusqu'à présent. Notons que la teneur massique initiale de HCl en phase aqueuse est ici fixée à 5%.

	Données IFE (solvant : asol + 1-décanol)	Système étudié (solvant : MIBK)
Masse de H_2O (kg)	0,3	0,3
Nombre initial de moles de HCl	0,45	0,45
% massique initial de HCl	5	5
Phase organique	50% vol. TOA dans le mélange asol/1-décanol	20% mass. TOA / 80% mass. MIBK
Rapport de volume phase organique/phase aqueuse	1	4
Rapport molaire initial TOA/HCl	0,75	1,1
Constante d'équilibre de complexation ($(mol.m^{-3})^{-5/3}$)	0,14	1,425

Tableau 5-13 : Systèmes d'étude - expérimental (TOA-asol/1-décanol) et théorique (TOA/MIBK)

Pour cette acidité initiale, le rapport Z tend vers 1 expérimentalement lorsque l'équilibre est atteint. Dans le cas « théorique » considéré, il ne peut par contre dépasser la valeur de 0,91 car la TOA est en excès.

A défaut de disposer de cinétiques expérimentales pour le système HCl-TOA-MIBK, nous avons comparé, Figure 5-24, l'évolution du rapport Z obtenu expérimentalement au cours de l'extraction réalisée à l'IFE d'une part à celle du taux de conversion (ou de complexation) X de l'acide prédit par le modèle d'autre part. Cela permet ainsi de s'assurer que les deux grandeurs comparées tendent vers une valeur très voisine de 1 à l'équilibre. Il est important de noter que cette comparaison permet seulement d'obtenir une tendance sur la dynamique d'extraction, les systèmes n'étant pas identiques (ni les conditions appliquées).
La dynamique théorique est par ailleurs directement liée à la valeur de k_1 fixée dans le modèle (à constante de dissociation et coefficient volumétrique de transfert fixés). Elle est ici variée entre 0,0004 et 0,04 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ (pour $\log_{10}(K_{diss}) = 0,7$).

Même si, de plus, seulement trois points de mesure sont disponibles pour lesquels l'équilibre est presque atteint, la valeur $k_1 = 0,0004\ m^{-3}.mol^{-1}.s^{-1}$ (pour $\log_{10}(K_{diss}) = 0,7$) apparaît compatible avec la dynamique observée expérimentalement. Elle a donc été considérée comme représentative de la cinétique de complexation pouvant être obtenue pour ce type de système.

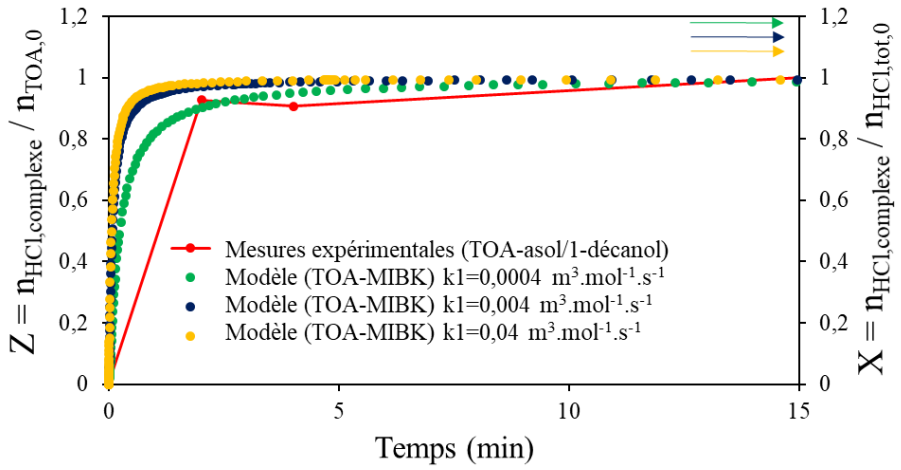


Figure 5-24 : Evolution de la charge en acide de la TOA au cours du temps : comparaison entre les prédictions du modèle d'extraction et les données expérimentales de l'IFE (cf. Tableau 5-13) ; paramètres du modèle : $\log_{10}(K_{diss}) = 0,7$, taille des gouttes = 1,5 mm, $k_{org} = 10^{-4}$ m.s^{-1}

Après l'analyse des prédictions du modèle pour l'extraction de HCl d'une solution d'acide chlorhydrique, voyons à présent ce qu'il en est pour la solution obtenue à l'issue de la distillation, renfermant aussi $CaCl_2$.

IV.2.6. Extractions successives du chlorure d'hydrogène

Pour cette dernière étude, on repart de la composition de la phase aqueuse décrite au Tableau 5-11, mais on y inclut 0,16 mole de $CaCl_2$ pour se rapprocher des conditions obtenues après distillation. Le pH est peu modifié (-0,37). Nous avons vu précédemment qu'une extraction simple en l'absence de $CaCl_2$ conduisait à un pH autour de 2 pour un léger excès stœchiométrique de TOA (dans un mélange à 20% massique de TOA dans la MIBK), alors qu'une valeur de 5,5 est requise pour la précipitation de la calcite (cf. § V.1). C'est pourquoi des extractions successives de l'acide ont été étudiées afin d'augmenter progressivement le pH. La méthodologie envisagée est de séparer, après chaque extraction, la phase aqueuse de la phase organique et de remettre la phase aqueuse en contact avec une phase organique « fraîche ». Comme précédemment, on met la TOA en très léger excès stœchiométrique (rapport molaire $TOA_{initial}/HCl_{initial}=1,12$) conduisant à $V_{org} = 8 \cdot V_{aq}$ dans la première étape. Ensuite, un rapport volumique de 1:1 suffit par rapport à la quantité résiduelle de HCl dans la phase aqueuse. Les figures suivantes (Figure 5-25 à Figure 5-28) montrent l'évolution du pH au cours de ces extractions successives, avec et sans $CaCl_2$.

En l'absence de $CaCl_2$, le pH après 4 extractions n'atteint pas la valeur de pH requise pour la précipitation de la calcite. En accord avec les observations de Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a, 2003b), l'augmentation de pH devient en effet de plus en plus faible au cours des étapes car le coefficient de partage de l'acide diminue à mesure que la phase aqueuse s'appauvrit.

Il apparaît aussi clairement que la présence de $CaCl_2$ dans la solution permet d'accélérer la dynamique d'extraction de HCl, mais également son rendement, et dès lors seulement 2

extractions consécutives sont nécessaires. Ce comportement s'explique par l'effet de $CaCl_2$ sur la dissociation de HCl, conduisant à promouvoir la forme moléculaire, donc accélérer la réaction.

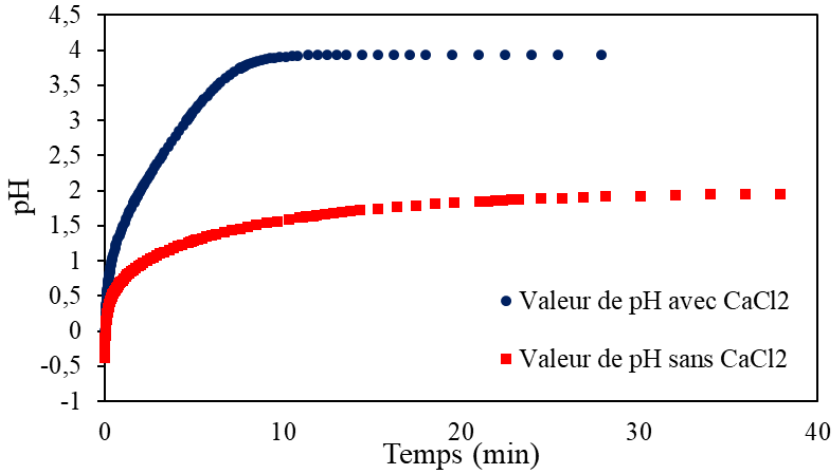


Figure 5-25 : Evolution du pH au cours du temps lors de la première extraction avec et sans $CaCl_2$ (V_{org} =8·V_{aq}) : $\log_{10}(K_{diss})$ = 0,7, k_1 = 0,0004 $m^{-3}.mol^{-1}.s^{-1}$, K = 1,425 $(mol.m^{-3})^{-5/3}$, taille des gouttes = 1,5 mm, k_{org} = 10^{-4} $m.s^{-1}$

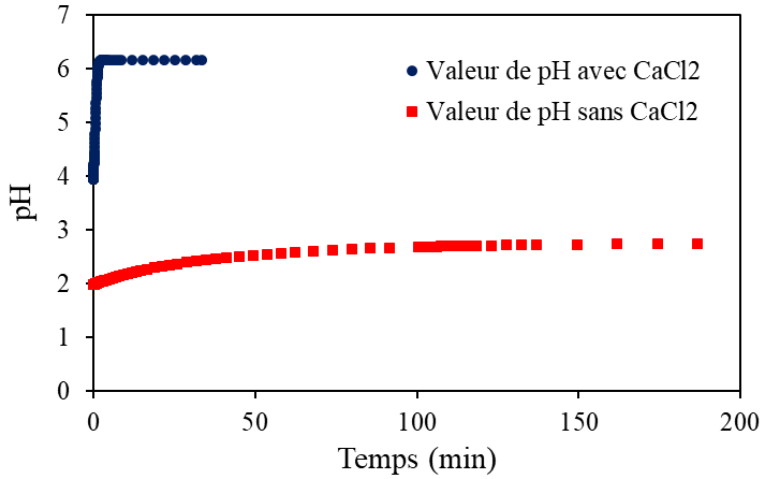


Figure 5-26 : Evolution du pH au cours du temps lors de la deuxième extraction avec et sans $CaCl_2$ (V_{org} = V_{aq}) : $\log_{10}(K_{diss})$ = 0,7, k_1 = 0,0004 $m^{-3}.mol^{-1}.s^{-1}$, K = 1,425 $(mol.m^{-3})^{-5/3}$, taille des gouttes = 1,5 mm, k_{org} = 10^{-4} $m.s^{-1}$

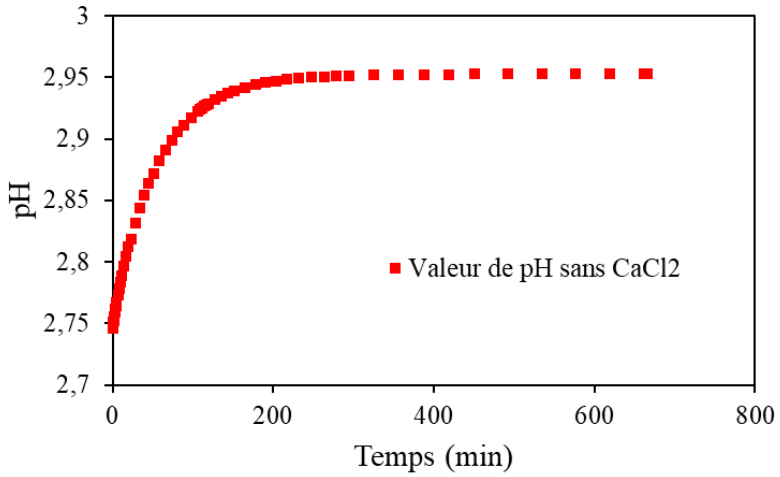


Figure 5-27 : Evolution du pH au cours du temps lors de la troisième extraction sans $CaCl_2$ ($V_{org} = V_{aq}$) : $\log_{10}(K_{diss}) = 0,7$, $k_1 = 0,0004\ m^{-3}.mol^{-1}.s^{-1}$, $K = 1,425\ (mol.m^{-3})^{-5/3}$, taille des gouttes = 1,5 mm, $k_{org} = 10^{-4}\ m.s^{-1}$

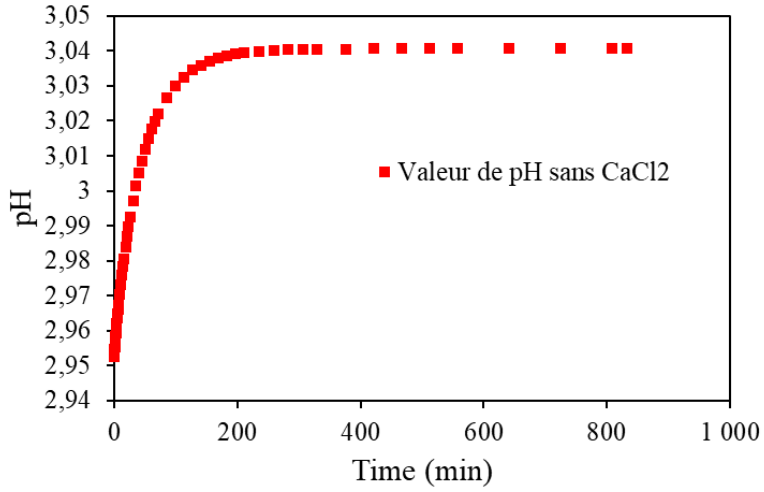


Figure 5-28 : Evolution du pH au cours du temps lors de la quatrième extraction sans $CaCl_2$ ($V_{org} = V_{aq}$) : $\log_{10}(K_{diss}) = 0,7$, $k_1 = 0,0004\ m^{-3}.mol^{-1}.s^{-1}$, $K = 1,425\ (mol.m^{-3})^{-5/3}$, taille des gouttes = 1,5 mm, $k_{org} = 10^{-4}\ m.s^{-1}$

Ainsi, nous avons montré qu'il est possible, à partir de la phase liquide résultant de la distillation opérée entre les réacteurs des étapes 2 et 3, d'atteindre un pH permettant la précipitation du carbonate de calcium. Il est à noter que l'extraction de HCl entraîne, de par la stœchiométrie du complexe, une diminution de la masse d'eau dans la phase aqueuse, qui passe de 300 g (avant extraction) à 245 g. On considère ainsi dans la suite une solution de $CaCl_2$ (0,16 mole) dans 245 g d'eau.

La prochaine section s'intéressera à l'étude de la carbonatation de cette solution en utilisant du dioxyde carbone.

V. Précipitation du carbonate de calcium

L'idée de cette section est d'étudier la précipitation du carbonate de calcium à partir de la solution précédente renfermant $CaCl_2$, en utilisant $CO_{2(g)}$ (pour valoriser si possible les émissions de ce gaz). La dissolution de $CO_{2(g)}$ acidifie la solution, en conduisant à la formation de HCl à partir du sel de chlorure dissous. Le couplage avec l'extraction étudiée précédemment permet alors de maintenir le pH dans le domaine de stabilité du carbonate de calcium. Avant d'examiner cette association, nous avons aussi voulu étudier la précipitation seule, en considérant un système à pression partielle de CO_2 fixée, mais aussi à pH fixé (contrôlé ici par un ajout de NaOH). Comme précédemment, il s'agit de faciliter l'analyse de sensibilité et de voir s'il est possible de réduire la complexité du modèle avant d'aborder le procédé combiné.

Comme indiqué dans le chapitre 1, le carbonate de calcium (PCC) peut exister sous de nombreuses formes, notamment la calcite, la vatérite ou l'aragonite qui sont les polymorphes cristallins les plus courants. Dans cette section, on s'intéressera à la forme la plus stable, la calcite, négligeant ainsi les réactions de précipitation de la vatérite et de l'aragonite.

V.1. Etude thermodynamique : diagramme de prédominance de la calcite

Pour la solution obtenue après les extractions successives de HCl (c'est-à-dire renfermant 245 g d'eau et 0,16 mol de $CaCl_2$), on cherche tout d'abord à établir le pH minimum permettant la précipitation de la calcite, en fonction notamment de la pression de CO_2 que l'on va ajouter au système (dans le ciel gazeux du réacteur).

Ce diagramme de prédominance des espèces calciques, Figure 5-29, a été réalisé avec l'outil PhreePlot explicité dans le chapitre 2. Il a utilisé la base de données Thermoddem et le modèle SIT de coefficients d'activité, la force ionique de la solution aqueuse ne dépassant pas 8 $mol.kg_{eau}^{-1}$. Plus précisément, les paramètres pour les paires d'ions (H^+/Cl^-) et (Ca^{2+}/Cl^-) ont été renseignés (les paramètres SIT d'interaction avec les ions bicarbonate n'étant pas disponibles à notre connaissance dans la littérature, tandis que la quantité d'ions carbonate est quant à elle négligeable aux pH de l'étude). La non-idéalité de la phase gaz aux plus fortes pressions a été prise en compte via l'utilisation du modèle de Peng-Robinson.

D'après cette figure, le pH minimum pour que la calcite soit l'espèce majoritaire varie entre 5,5 à P_{CO2} = 1 bar et 4,7 à P_{CO2} = 50 bar. S'agissant d'un diagramme de prédominance et non d'existence, il est bien sûr possible de précipiter la calcite à des pH plus faibles

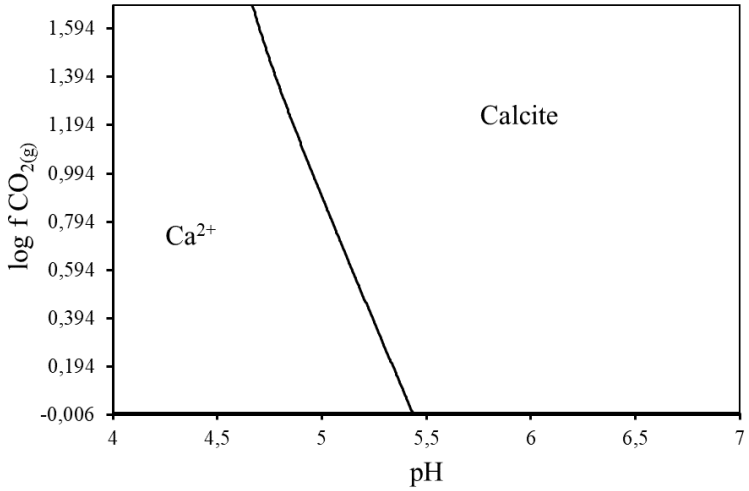


Figure 5-29 : Diagramme de prédominance de la calcite à 25°C, en fonction de la fugacité du CO_2 (f CO_2(g)) et du pH de la solution aqueuse

.

V.2. Modélisation de la cinétique de cristallisation de la calcite

Comme dans le chapitre 4, la cinétique de précipitation de la calcite a d'abord été étudiée au travers d'un bilan de population (PBE) incluant à la fois la nucléation et la croissance du solide, permettant ainsi d'avoir accès non seulement au rendement du précipité, mais aussi à des informations concernant sa taille moyenne. De façon à mieux maîtriser cette taille, on considère ici une cristallisation ensemencée. Outre les caractéristiques des semences, la résolution du bilan de population nécessite de connaître les lois de vitesse de croissance cristalline et de nucléation.

V.2.1. Loi de vitesse de croissance

Pour sélectionner une loi cinétique pertinente pour la croissance de la calcite, nous nous sommes basés sur les travaux de Inskeep et Bloom (Inskeep and Bloom, 1985). Leur article fournit en effet des données expérimentales dans des conditions opératoires bien contrôlées. Leurs expériences utilisent 700 mL de solution sursaturée, contenant initialement Ca^{2+} (0,7-2,5 mM) et HCO_3^- (4-7 mM). Ces solutions sont ensemencées avec des cristaux de calcite (4-20 µm, 0,7 $m^2.g^{-1}$) à une concentration de 0,285 $g.L^{-1}$ (soit 0,2 m^2 de surface/L). Le pH de la solution, initialement fixé entre 8,25 et 8,70, est maintenu constant ; il en est de même de la température (régulée à 10, 25 ou 40°C) et de la force ionique, en introduisant du KCl (entre 0,01 et 0,1 M). La plupart des essais sont réalisés sans bullage de $CO_{2(g)}$, mais quelques expériences sont faites sous atmosphère contrôlée (avec P_{CO2} variant entre 0,01 et 0,1 atm). Pour 4 expériences représentatives dont les conditions sont renseignées dans le Tableau 5-14, les auteurs indiquent l'évolution de la concentration totale de calcium en solution au cours du temps (cf. annexe A5.4).

Numéro de l'expérience	$[Ca]_{total,0}$ en solution ($mmol.L^{-1}$)	pH	$[CO_3^{2-}]_{total,0}$ en solution ($mmol.L^{-1}$)	$[Cl]_{total,0}$ en solution ($mmol.L^{-1}$)	$[K]_{total,0}$ en solution ($mmol.L^{-1}$)
6	1,07	8,40	7,08	12,2	17,1
11	2,14	8,40	4,27	14,3	14,3
54	0,28	8,40	4,90	12,2	15,1
67	0,19	8,18	1,45	102,8	104,5

Tableau 5-14 : Conditions opératoires des expériences réalisées par Inskeep et Bloom (Inskeep and Bloom, 1985). T = 25°C pour l'ensemble de ces essais

Nous nous sommes en particulier intéressés à deux modèles de vitesse de croissance décrits par Inskeep et Bloom : celui de Davies et Jones (Davies and Jones, 1955) et celui de Nancollas et Reddy (Nancollas and Reddy, 1971) qui s'écrivent respectivement :

$$R_{DJ} = k_G \cdot \left(\Omega^{\frac{1}{2}} - 1\right)^2 \qquad (V.25)$$

et

$$R_{NR} = k'_G \cdot (\Omega - 1) \qquad (V.26)$$

R est exprimé en $mol.m^{-2}.s^{-1}$ (avec l'indice NR pour Nancollas et Reddy et DJ pour Davies et Jones) , Ω représente la sursaturation en calcite de la solution ($\Omega = \frac{IAP}{K_{sp,calcite}}$ avec IAP le produit des activités des ions libres et $K_{sp,calcite}$ la constante de solubilité de la calcite), k_G et k'_G sont les constantes cinétiques (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$).

Il est à noter que ces deux lois de vitesse sont indépendantes de la taille des cristaux.

A partir des vitesses initiales de précipitation mesurées ou de l'intégration de la loi cinétique, Inskeep et Bloom ont déterminé les valeurs suivantes pour les constantes de vitesse à 25°C : $k_G = 7{,}30 \cdot 10^{-7}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$ et $k'_G = 3{,}95 \cdot 10^{-7}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$. Pour ce faire, ils ont évalué la spéciation en solution à l'aide du logiciel GEOCHEM (Mattigod and Sposito, 1979) et calculé les activités à l'aide du modèle de Davies (Davies, 1962). A partir des données aux différentes températures, ils obtiennent une énergie d'activation de 48,1 kJ mol^{-1} pour le modèle de Nancollas et Reddy qu'ils préconisent.

Nous avons également évalué ces deux lois vis-à-vis des mesures fournies au cours du temps, en utilisant le logiciel PHREEQC, associé au modèle de coefficient d'activité B-dot et à la base de données Thermoddem.
La Figure 5-30 décrit le script PHREEQC utilisé pour modéliser les cinétiques de précipitation.

```
SOLUTION 1
    temp      25
    pH        8.4
    pe        4
    redox     pe
    units     mol/kgw
    density   1
    Ca        1.07e-3
    C         7.08e-3 as CO3-2
    Cl        12.2e-3
    K         17.1e-3
    -water    0.7 # kg


END
RATES
Orel
   -start
10  sr_cc = SR("Calcite")
20  IF (M <= 0  and si_cc < 0) THEN GOTO 200
30  kl = 7.30e-7
80  IF M0 > 0 THEN area = PARM(1)*M0*(M/M0)^PARM(2)
110 rate =-kl*area*(sr_cc^0.5-1)^2
150 moles =rate *TIME
160 PUT(rate,1)
170 PUT(sr_cc,1,2)
180 PUT(area,1,3)
190 PUT(LA("Ca+2"),1,4)
200 SAVE moles
      -end
```

Figure 5-30 : Exemple de script PHREEQC pour le modèle de Davies et Jones appliqué aux conditions de l'expérience n°6 du Tableau 5-14

La comparaison entre les deux modèles est faite sur la Figure 5-31 pour les expériences détaillées dans le Tableau 5-14.

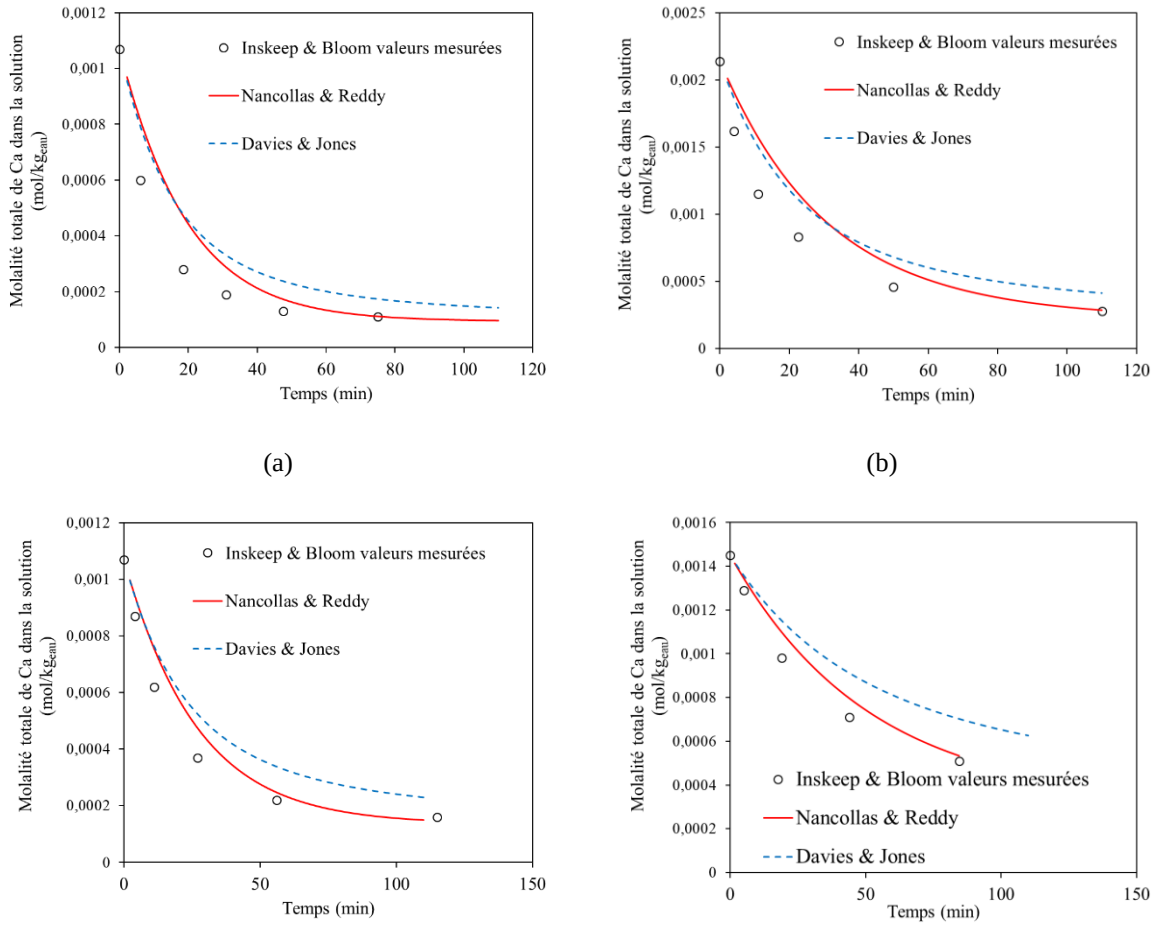


Figure 5-31 : Evolution temporelle de la molalité totale du calcium en solution prédite par le modèle de Nancollas et Reddy et celui de Davis et Jones, et comparaison avec les données de Inskeep et Bloom pour les essais du Tableau 5-14 : (a) essai n°6, (b) essai n°11, (c) essai n°54 et (d) essai n°67

Cette figure confirme que le modèle de Nancollas et Reddy représente de manière satisfaisante les mesures de teneur en calcium en solution réalisées par Inskeep et Bloom. C'est donc cette loi cinétique que nous avons utilisée dans la suite de l'étude.

V.2.2. Loi de vitesse de nucléation

Seule la nucléation primaire homogène est considérée ici, dont l'équation (V.27) rappelle la loi de vitesse (avec $B_{I,hom}$ exprimée en nombre de cristaux.m$^{-3}_{solution}$.s^{-1}) :

$$B_{I,hom} = \frac{2D}{d^5} \cdot exp\left(-\frac{B \cdot \gamma^3 \cdot \vartheta^2}{(k_B \cdot T)^3 (ln\,\Omega)^2}\right) \qquad (V.27)$$

Dans le cas de la calcite, on a : B = 32 (cristaux cubiques), $D = 8{,}69 \cdot 10^{-10}\ m^2.s^{-1}$, $\vartheta = 6{,}13 \cdot 10^{-29}\ m^3$, $d = 3{,}13 \cdot 10^{-10}\ m$. La tension interfaciale solide-liquide γ est comprise entre 0,058 et 0,097 J.m^{-2} d'après les valeurs reportées par Söhnel et Garside (Söhnel and Garside, 1993).

Par comparaison entre les prédictions du modèle de précipitation et des données expérimentales concernant la taille des cristaux en l'absence d'ensemencement (fournies par l'IFE), nous avons retenu la valeur la plus élevée de γ : 0,097 J.m^{-2} (cf. annexe A5.5).

V.2.3. Comparaison préliminaire des vitesses de croissance et de nucléation

Avant de réaliser la résolution de la PBE, nous avons voulu estimer l'importance de l'un ou l'autre des phénomènes (nucléation vs croissance) selon la valeur de la sursaturation.

Lorsque la sursaturation en calcite est faible, les cristaux peuvent croître plus rapidement qu'ils nucléent, ce qui entraîne la formation de cristaux de taille moyenne élevée avec une distribution étroite, en lien avec la distribution initiale de la taille des semences, comme le montre la Figure 5-32.

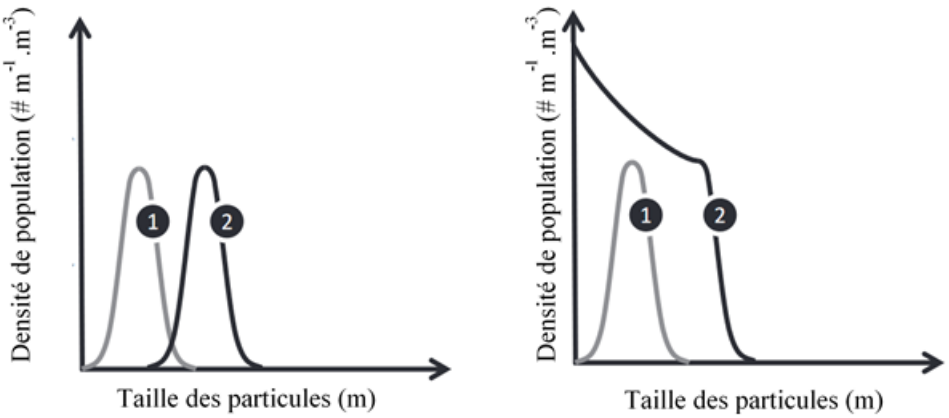


Figure 5-32 : Distributions de taille des particules dans un réacteur batch, en présence (a) de croissance cristalline seule et (b) à la fois de croissance cristalline et de nucléation. La courbe 1 représente la distribution de la taille des semences, la courbe 2 représente la distribution de la taille des particules de précipité (Lewis, 2015)

Par conséquent, les réacteurs industriels de production de calcite fonctionnent en général dans des conditions de sursaturation modérée. On désigne par Ω^* la valeur de sursaturation critique, caractérisée par l'égalité entre la vitesse de nucléation et celle de croissance. D'une façon générale, dans un réacteur, la sursaturation Ω dépend de la température, de la taille et de la concentration initiale des semences (aussi appelées « seeds », ci-après), ainsi que du pH et de la pression de CO_2 (lorsque les ions (bi)carbonate sont apportés par un barbotage de $CO_{2(g)}$).

Pour évaluer cette sursaturation critique Ω^*, on peut partir de l'équation des moments (cf. équation V.29) appliquée au moment d'ordre 1, qui définit la taille moyenne des cristaux. Elle fait apparaître le terme « $G_L \cdot m_0$ » (avec m_0 le moment d'ordre 0) pour la croissance et le terme « $B_{I,hom} \cdot r_I$ » (avec r_I la taille critique des germes associée) pour la nucléation.

La Figure 5-33 compare ainsi la vitesse linéaire de croissance G_L au produit $\frac{B_{I,hom} \cdot r_I}{m_{0,seed}}$ où $m_{0,seed}$ désigne le moment d'ordre 0 de semences – c'est-à-dire leur nombre de particules par unité de volume de solution. G_L est obtenue selon $G_L = \frac{\Phi_s M_{cristal}}{3\Phi_V \rho_{cristal}} \cdot R_{NR}$ (avec R_{NR} la loi cinétique de Rancollas & Reddy, Φ_s et Φ_v les facteurs de forme, respectivement surfacique et volumique).

Les conditions de la comparaison sont les suivantes : T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol (soit 10% de la quantité de Ca en solution), L_{seeds} = 1 µm et V_{aq} = 245 mL, et γ = 0,097 J.m^{-2}.
La variation de Ω suppose implicitement une variation du pH et/ou de la pression de CO_2.

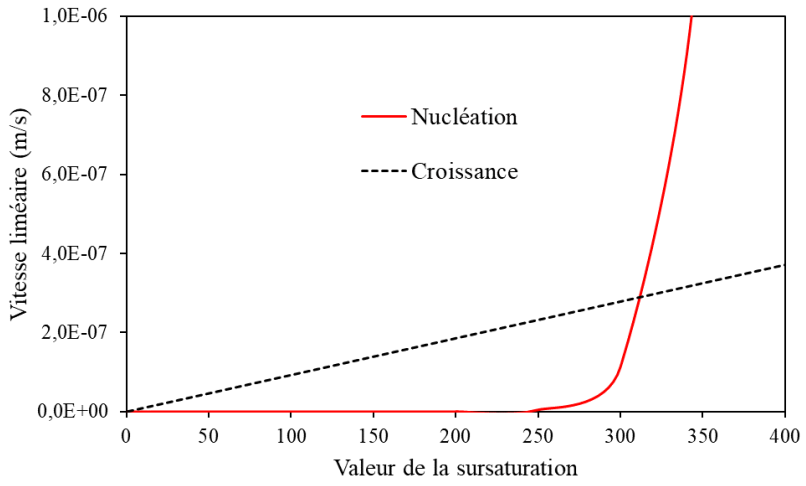


Figure 5-33 : Comparaison de la vitesse linéaire de croissance G_L (selon la loi de Nancollas & Reddy) et de la vitesse associée à la nucléation primaire homogène $\frac{B_{I,hom} \cdot r_I}{m_{0,seed}}$ dans le cas de la calcite.
T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, γ = 0,097 J.m^{-2}

Ainsi, pour une température de 25°C, la valeur de sursaturation critique Ω* pour laquelle la vitesse de nucléation est égale à celle de croissance est d'environ 300.

V.2.4. Modèle de précipitation

La configuration de réacteur considérée pour le modèle est illustrée à la Figure 5-34. Il s'agit d'un réacteur semi-batch qui permet de maintenir des valeurs constantes de pH et de P_{CO2} tout au long de la réaction de précipitation, grâce à l'ajout d'une base soluble et à la connexion du réacteur (via un détendeur) à un réservoir d'alimentation en $CO_{2(g)}$ pressurisé. On fixe ici le coefficient volumétrique de transfert k_La lié à la dissolution du gaz à 0,02 s^{-1} (selon un ordre de grandeur classique en cuve agitée (Roustan, 2003)).

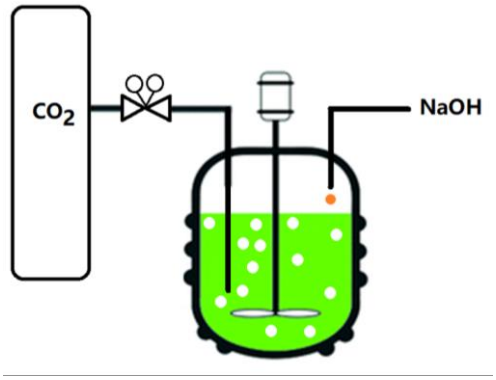


Figure 5-34 : Configuration du réacteur pour la précipitation de la calcite à partir d'une solution aqueuse de $CaCl_2$ opérant à P_{CO2} et à pH fixes (ce dernier étant maintenu constant grâce à l'ajout de NaOH)

Le modèle développé repose ainsi sur les hypothèses suivantes :

- phase aqueuse isotherme et parfaitement mélangée,
- prise en compte de la nucléation primaire homogène et de la croissance des cristaux uniquement,
- vitesse linéaire de croissance indépendante de la taille des cristaux L,
- précipitation de la calcite uniquement (polymorphe le plus stable),
- forme cubique des cristaux,
- valeurs de pH et de P_{CO2} fixes.

En prenant en compte ces hypothèses, l'équation de bilan de population (PBE) à résoudre est la suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G_L \frac{\partial n}{\partial L} = \delta(L - r_I) B_I \qquad (V.28)$$

Comme pour le réacteur de précipitation des chlorures, on utilise la méthode standard des moments en résolvant grâce à la fonction ode15s de MATLAB le système d'équations :

$$\frac{dm_k}{dt} = k G_L m_{k-1} + B_{I,hom} {r_I}^k \qquad (V.29)$$

avec ($k \in [0,3]$). Les équations ci-dessus correspondent aux moments globaux des cristaux (semences et nouveaux cristaux formés). Pour différencier les moments des semences dont les équations d'évolution n'incluent que la croissance, nous y avons associé le système d'équations :

$$\frac{dm_{k,seed}}{dt} = k G_L m_{k-1,seed} \qquad (V.30)$$

A ces équations s'ajoutent aussi les bilans sur les espèces en phase aqueuse, Cl, Ca et C :

$$\frac{dn_i}{dt} = F_i + \nu_i \cdot \Phi_v \cdot \frac{V_{aq}}{V_{mol}} \cdot \frac{dm_3}{dt} \qquad (V.31)$$

avec V_{aq} le volume de la solution, V_{mol} le volume molaire du solide précipité (ici la calcite), F_i et ν_i (<0) respectivement le débit molaire d'alimentation de l'élément i et son coefficient stœchiométrique dans l'équation de formation du solide.

Le terme F_i est nul pour Ca et Cl et il vaut $F_i = k_L a \cdot (m^*_{CO_2} - m_{CO_2}) \cdot w_{eau}$ pour le carbone (dissolution du CO_2), avec $m^*_{CO_2}$ la molalité de CO_2 à saturation dans le liquide, m_{CO_2} la molalité du CO_2 dissous au sein de la solution, et w_{eau} la masse d'eau.

Les conditions initiales sont les suivantes : n_{seeds} = 0,016 mol (L_{seeds} = 1 µm), n_{CaCl2} = 0,16 mol, $n_{carbone\ en\ solution}$ = $6 \cdot 10^{-8}$ mol.

Le couplage avec PHREEQC permet de renseigner les propriétés de la phase aqueuse (pH, V_{aq} …) et les activités des espèces, donc la sursaturation de la calcite. Ces calculs ont utilisé la base de données SIT/Thermoddem (incluant les paramètres de Peng-Robinson pour CO_2 et H_2O).

V.2.5. Validation du modèle de PBE

Les résultats du modèle proposé ont d'abord été comparés à ceux d'un modèle simplifié, ne prenant en compte que la croissance, pour le cas où la sursaturation reste loin de Ω*, soit P_{CO2} = 1 bar et pH = 5,6 (cf. étude paramétrique en § V.3). Dans ce modèle simplifié, la PBE est remplacée par une unique équation traduisant la formation de la calcite par croissance seulement :

$$\frac{1}{M_s} \cdot \frac{dw_s(t)}{dt} = R_{NR} \cdot A_0 \cdot \left(\frac{w_s(t)}{w_{s0}}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (V.32)$$

avec w_s est la masse de précipité (kg), w_{s0} la masse initiale des semences (kg), M_s la masse molaire du solide (kg.mol^{-1}), A_0 la surface initiale des semences (m^2).

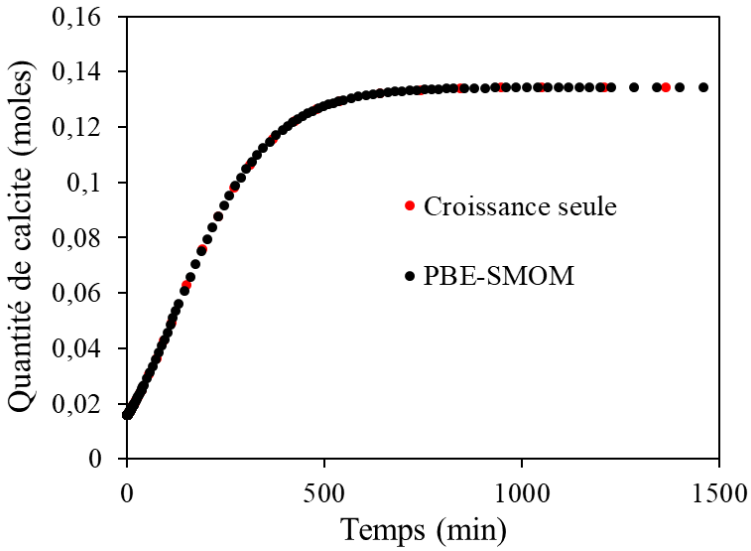


Figure 5-35 : Evolution temporelle du nombre de moles de calcite pour le modèle de PBE résolu par la méthode standard des moments et le modèle simplifié ne tenant compte que de la croissance seule (cf. équation V.32). T =25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, P_{CO2} = 1 bar, pH = 5,6, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}.

Dans ce cas où la croissance prédomine, les résultats obtenus par les deux approches coïncident bien.

V.3. Etude paramétrique

Même si l'on dispose de la valeur de l'énergie d'activation pour la cinétique de croissance de la calcite selon la loi de Nancollas et Reddy, la température n'a pas été variée ici, puisque par

la suite le couplage entre précipitation et extraction sera réalisé à la température fixée pour l'extraction, c'est-à-dire 25°C. C'est donc aussi la température considérée pour cette étude.

La dissolution de $CO_{2(g)}$ acidifiant la solution, des pH correspondant à une solution acide (mais autorisant la précipitation de la calcite) à neutre ont été étudiés. Pour ce qui est de P_{CO2}, une large gamme (impliquant éventuellement des étapes préalables de captage et compression du $CO_{2(g)}$) a été envisagée.
Ces deux paramètres ont ainsi été variés selon : pH ∈ [5,6-7,6] et P_{CO2} ∈ [1-50] bar.

Cette étude correspond toujours au cas d'une cristallisation ensemencée avec les propriétés des « seeds » telles que définies dans la section V.2.3. Comme au chapitre 4, la longueur moyenne des cristaux est donnée par $\sqrt[3]{\frac{m_3}{m_0}}$.

V.3.1. Effet du pH

L'effet du pH de la solution sur l'évolution de la quantité de calcite et la taille des cristaux est illustré respectivement à la Figure 5-36 et à la Figure 5-37, pour P_{CO2} d'abord fixée à 1 bar. A cette pression partielle de CO_2, une valeur de pH de 5,6 ne permet pas de précipiter tout le calcium, le rendement de précipitation (défini comme la quantité de PCC formée à partir des semences sur la quantité de calcium initialement en solution) atteignant 64%. Ce cas se situe en effet à la limite de la zone de prédominance de la calcite (cf. Figure 5-29).
Une augmentation du pH d'une unité permet par contre de valoriser quasiment tout le calcium, mais aussi d'accélérer fortement la cinétique, puisque l'équilibre est alors atteint en 35 min à pH = 6,6 (contre 800 min à pH = 5,6).
Pour les trois cas considérés ici, la taille moyenne des cristaux augmente et la même valeur finale est obtenue à pH 6,6 et 7,6, ce qui est le signe que la croissance reste prédominante sur toute la plage de pH considérée. En effet, d'après la Figure 5-38, la sursaturation reste encore loin de Ω* (qui vaut autour de 300).

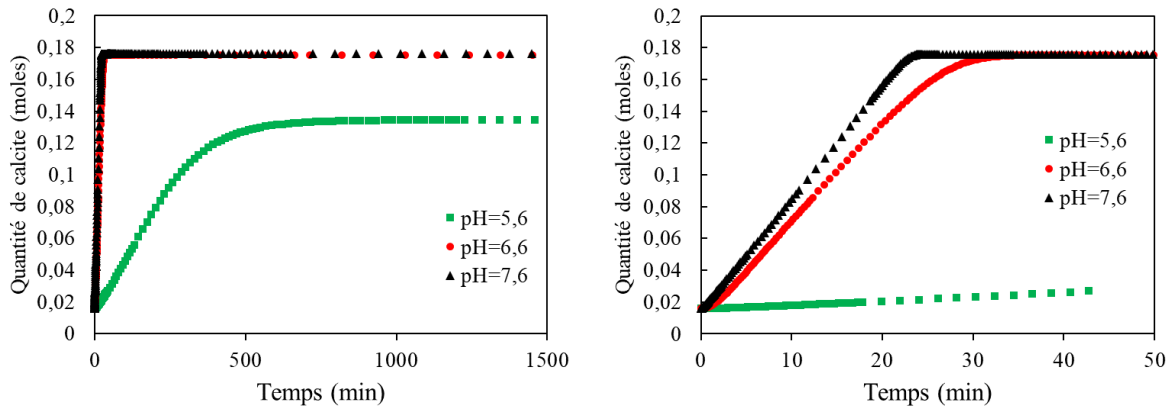


Figure 5-36 : Evolution temporelle du nombre de moles de calcite en fonction du pH (avec zoom à temps court). T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, P_{CO2} = 1 bar, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

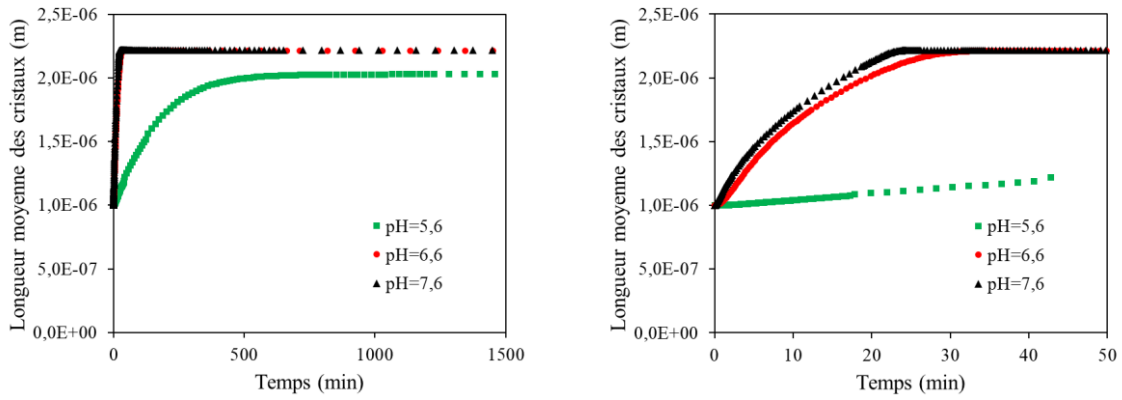


Figure 5-37 : Evolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux en fonction du pH (avec zoom à temps court). T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, P_{CO2} = 1 bar, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

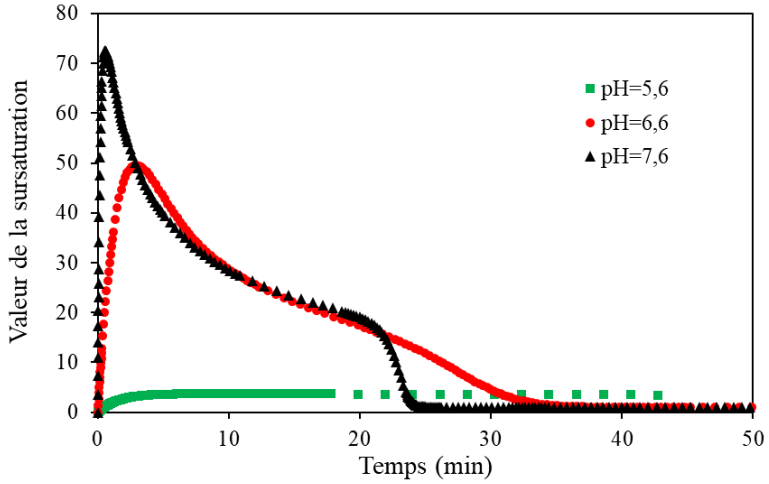


Figure 5-38 : Evolution temporelle de la sursaturation de la calcite en fonction du pH.
T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, P_{CO2} = 1 bar, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

Sur la Figure 5-38, on peut aussi noter que la valeur initiale de la sursaturation est proche de 0 car il n'y a quasiment pas de carbone dissous à t = 0. La dissolution de $CO_{2(g)}$ (dictée par k_La) fait rapidement croître Ω à pH favorable, conduisant à la précipitation de la calcite.

Lorsqu'on augmente P_{CO2} à 5 bar, l'effet de la nucléation devient nettement visible pour une solution dont le pH est maintenu à 7,6, puisque la longueur des cristaux obtenus est 5 fois inférieure à celle des semences (Figure 5-40). La Figure 5-41 montre en effet que dans ce cas la sursaturation monte jusqu'à une valeur très proche de Ω*.

On voit également une très légère influence de la nucléation dès pH = 6,6. En effet, la taille moyenne des cristaux est un peu plus faible que pour le cas pH = 5,6, alors que le rendement de précipitation est meilleur (cf. Figure 5-39). Le tracé du moment d'ordre 0 (qui n'est pas montré ici) confirme que le nombre de particules a augmenté de près de 20% à pH = 6,6. La valeur de la sursaturation dépasse alors 150, mais reste quand même bien inférieur à Ω* qui ne doit donc pas être vu comme une limite stricte.

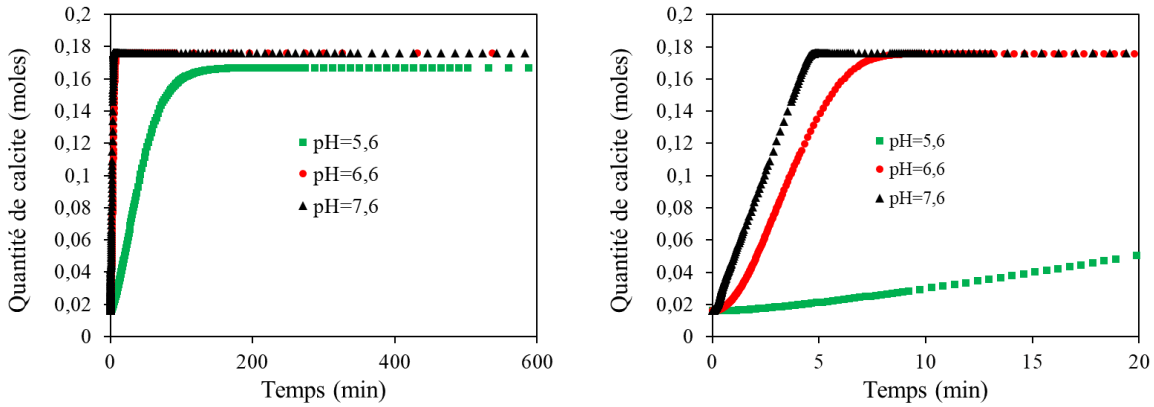


Figure 5-39 : Evolution temporelle du nombre de moles de calcite en fonction du pH (avec zoom à temps court).
T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, P_{CO2} = 5 bar, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

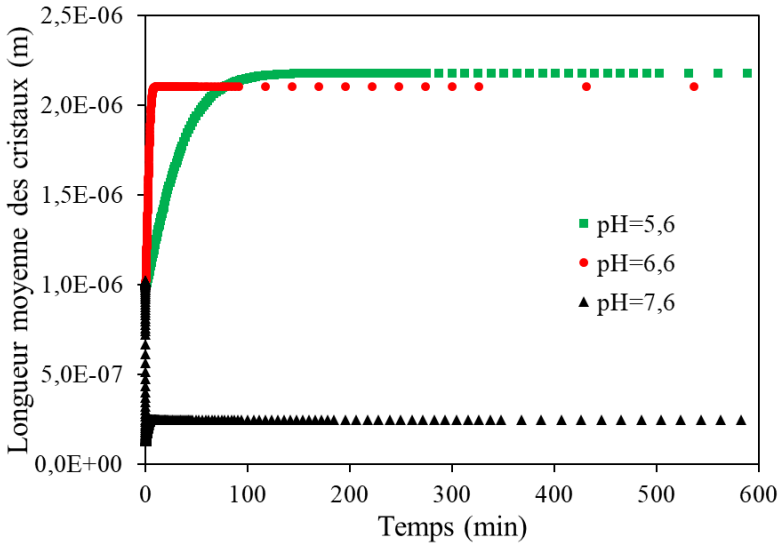


Figure 5-40 : Evolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux en fonction du pH.
T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, P_{CO2} = 5 bar, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

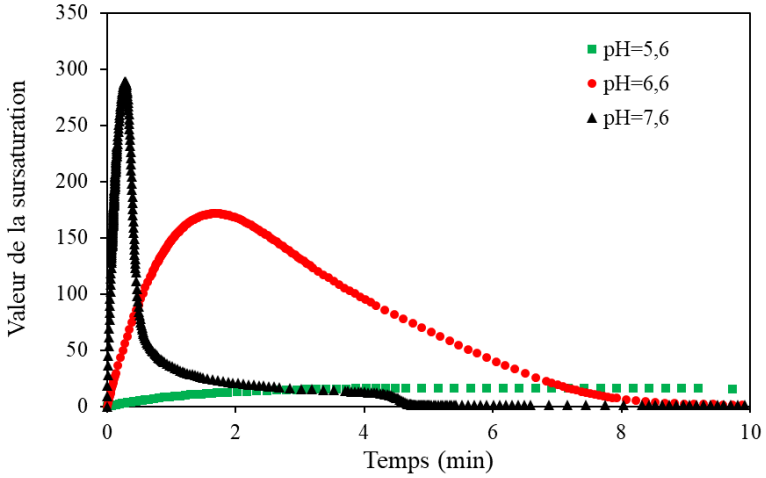


Figure 5-41 : Evolution temporelle de la sursaturation de la calcite en fonction du pH.
T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, P_{CO2} = 5 bar, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

V.3.2. Effet de la pression de CO_2

L'impact de P_{CO2} a été enfin examiné pour la plus faible valeur de pH (la plus susceptible d'être rencontrée lors du couplage entre précipitation et extraction). Les mêmes types de courbes que pour les études précédentes sont proposées ci-dessous.

En accord avec le diagramme de prédominance de la calcite (Figure 5-29), l'augmentation de la pression de CO_2 est bénéfique sur le rendement de précipitation, qui dépasse 85% dès 5 bar (Figure 5-42). L'effet est encore plus visible sur la cinétique, l'équilibre étant atteint en moins de 3 h (contre plus de 13 h à 1 bar).

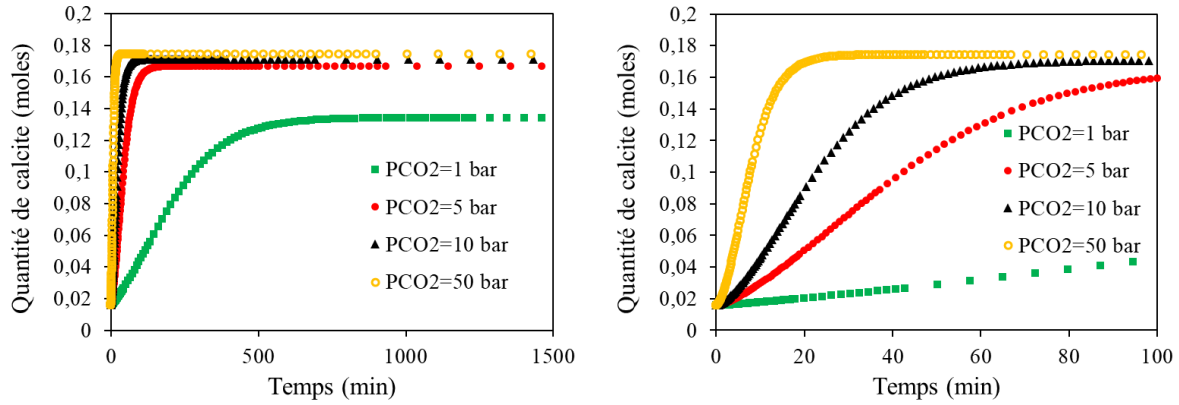


Figure 5-42 : Evolution temporelle du nombre de moles de calcite en fonction de la pression de CO_2 (avec zoom à temps court). T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, pH = 5,6, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

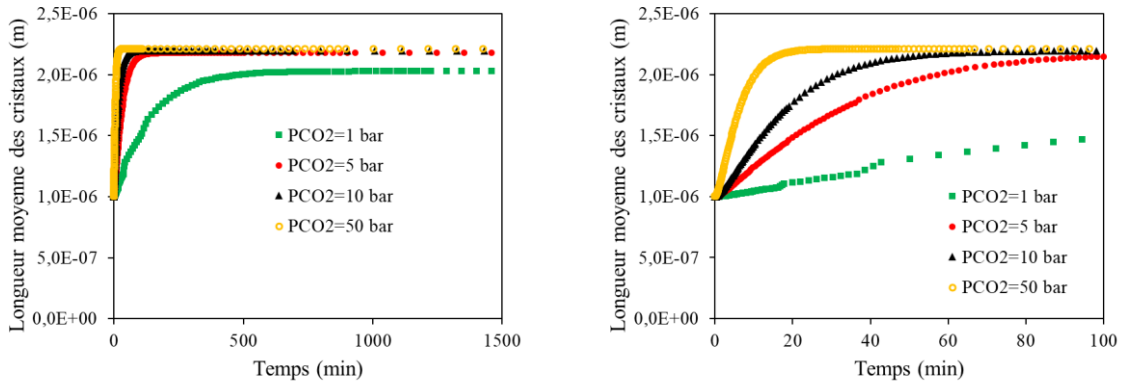


Figure 5-43 : Evolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux en fonction de la pression de CO_2 (avec zoom à temps court).
T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, pH = 5,6, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

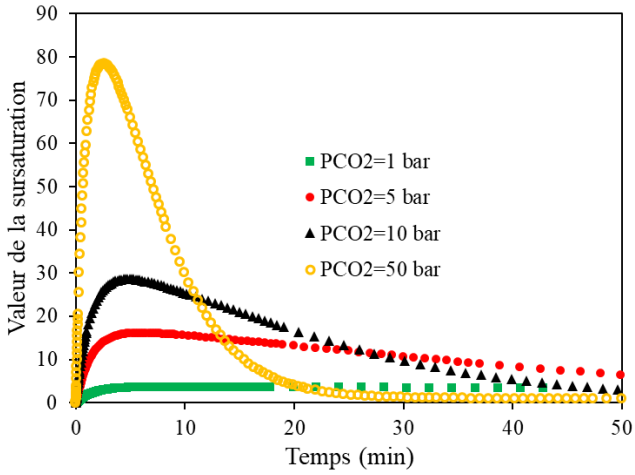


Figure 5-44 : Evolution temporelle de la sursaturation de la calcite en fonction de la pression de CO_2. T = 25°C, n_{seeds} = 0,016 mol, L_{seeds} = 1 µm, V_{aq} = 245 mL, pH = 5,6, γ = 0,097 J.m^{-2}, k_La = 0,02 s^{-1}

Pour l'ensemble des pressions étudiées, il n'y a pas ici d'effet perceptible de la nucléation à cette valeur de pH : la taille des cristaux croît au cours du temps et elle est maximale pour la plus forte valeur de pression (Figure 5-43), tandis que la valeur de la sursaturation reste inférieure à 100 (Figure 5-44).

V.3.3. Conclusions de l'étude paramétrique

Pour conclure cette étude de la précipitation de la calcite, le Tableau 5-15 distingue (en vert) les conditions pour lesquelles la précipitation ensemencée est essentiellement pilotée par la croissance cristalline.

T = 25°C	**pH = 5,6**	**pH = 6,6**	**pH = 7,6**
P_{CO2} = 1 bar	nucléation négligeable $\Omega_{max} = 4 \ll \Omega^*$	nucléation négligeable $\Omega_{max} = 50 \ll \Omega^*$	nucléation négligeable $\Omega_{max} = 73 < \Omega^*$
P_{CO2} = 5 bar	nucléation négligeable $\Omega_{max} = 17 \ll \Omega^*$	croissance dominante, mais légère augmentation de m_0 $\Omega_{max} = 172 < \Omega^*$	effet notable de la nucléation $\Omega_{max} = 289 \sim \Omega^*$
P_{CO2} = 10 bar	nucléation négligeable $\Omega_{max} = 29 \ll \Omega^*$	non étudié mais $\Omega_{max} \sim \Omega^*$	non étudié mais $\Omega_{max} > \Omega^*$
P_{CO2} = 50 bar	nucléation négligeable $\Omega_{max} = 78 < \Omega^*$	non étudié mais $\Omega_{max} > \Omega^*$	non étudié mais $\Omega_{max} > \Omega^*$

Tableau 5-15 : Tableau résumant les différents cas de figures rencontrés précédemment en termes de contribution de la nucléation pour la précipitation ensemencée de la calcite

Cette analyse permet donc de mettre en évidence les cas pour lesquels le modèle de précipitation peut être simplifié en négligeant l'effet de la nucléation. C'est en particulier le cas pour les valeurs de pH ≤ 5,6 jusqu'à 50 bar de pression de CO_2, ainsi que pour $P_{CO2} \leq 1$ bar. Son domaine de validité ayant été défini, le modèle décrit à la section V.2.5 (équation V.32) a été ensuite utilisé en remplacement de la PBE pour examiner le couplage entre la précipitation de la calcite et l'extraction de HCl.

VI. Couplage entre carbonatation et extraction réactive

VI.1. Stratégie développée pour la modélisation des phénomènes couplés

On combine donc ici les modèles précédemment développés pour l'étude des phénomènes séparés de façon à évaluer dans quelles conditions on peut précipiter le carbonate de calcium (PCC) à partir de la solution de $CaCl_2$ obtenue après extractions successives de l'acide, lorsque le pH de la solution aqueuse n'est plus maintenu constant (par addition de soude), mais contrôlé simultanément par la dissolution de CO_2, la formation de la calcite et l'extraction de HCl par l'amine lipophile. On est donc en présence d'un réacteur comportant jusqu'à quatre phases (phase aqueuse, phase organique, gaz et solide précipité).

La description du transfert de CO_2 au sein de la phase aqueuse pour un tel système polyphasique est en réalité complexe. En référence aux conditions précédemment étudiées pour l'extraction, on se place dans un système où la phase organique reste la phase liquide continue et donc le transfert du CO_2 au sein de la phase aqueuse se fait via cette phase. On suppose pour simplifier qu'un régime pseudo-permanent existe pour le CO_2 contenu en phase organique (autrement dit qu'il n'y a pas d'accumulation de ce composé au sein de cette phase), si bien que le coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide précédemment défini dans le cas de la carbonatation de la phase aqueuse seule devient ici un coefficient global combinant les résistances en série « gaz-liquide » et « liquide-liquide ». Par ailleurs, de façon à réaliser une comparaison avec le cas précédent (à pH constant), on conserve dans un premier temps pour ce coefficient (nommé ci-après $(k_La)_{GLL}$) la valeur de 0,02 s^{-1}.

Les études réalisées pour l'extraction de l'acide d'une part et la carbonatation du calcium d'autre part ont aussi permis de simplifier la représentation de chacun de ces processus :

- pour l'extraction réactive, via un modèle « bulk » utilisant l'approche de Onda et coll. (Onda et al., 1970) pour estimer le facteur d'accélération du transfert de l'acide et le flux transporté au sein de la phase organique mélangée,
- pour la précipitation ensemencée, via un modèle ne tenant compte que de la croissance cristalline de la calcite (tant que le pH et/ou la pression de CO_2 restent suffisamment faibles).

Cela nous amène à résoudre ici un système à 6 équations différentielles (équations de bilan sur le chlore, le carbone en solution aqueuse, sur HCl moléculaire, la TOA et le complexe HCl-TOA en phase organique, et sur la calcite formée) auxquelles s'ajoute l'équation algébrique pour calculer le facteur d'accélération ϕ. Ce système est résolu grâce à la fonction ode15s de MATLAB. Des appels à PHREEQC à chaque pas de temps d'intégration permettent de

renseigner les caractéristiques de la phase aqueuse (pH, V_{aq}, spéciation) et donc la sursaturation de la calcite. Ces calculs thermodynamiques utilisent la base de données Thermoddem complétée de paramètres d'interaction binaire de type SIT (pour (H^+/Cl^-) et (Ca^{2+}/Cl^-)) et incluant également les paramètres de Peng-Robinson pour $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(g)}$.

Les paramètres des modèles d'extraction et de carbonatation ont été fixés à des valeurs issues de la littérature ou estimées à partir d'expériences réalisées dans des conditions approchantes.

On reprend donc les valeurs : $K_{complexation} = 1{,}425\ (\text{mol.m}^{-3})^{-\frac{5}{3}}$, $k_1 = 0{,}0004\ m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ (pour $\log_{10}(K_{diss}) = 0{,}7$), $d_{gouttes} = 1{,}5$ mm et $k_{org} = 10^{-4}\ m.s^{-1}$ pour l'extraction d'acide, la loi de Nancollas et Reddy (équation V.26) avec $k'_G = 3{,}95 \cdot 10^{-7}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$ pour la cinétique de croissance de la précipitation ensemencée.

VI.2. Prédictions du modèle de procédé hybride et comparaison aux résultats de la précipitation à pH fixé

Au vu des résultats de la section V.3, on se place dans les conditions opératoires de référence suivantes : T = 25°C, $n_{seeds} = 0{,}016$ mol, $L_{seeds} = 1$ µm, $V_{aq} = 245$ mL (avec $n_{CaCl2} = 0{,}16$ mol), $V_{org} = 980$ mL ($V_{org} = 4 \cdot V_{aq}$ pour avoir avec un excès stœchiométrique (40%) de TOA par rapport à HCl avec le mélange à 20% de TOA dans la MIBK), et $P_{CO2} = 50$ bar (il faudra donc s'assurer que le pH reste suffisamment faible pour pouvoir négliger la nucléation).

L'évolution de la fraction de calcium précipitée au cours temps est représentée sur la Figure 5-45, ainsi que celle du pH de la phase aqueuse.

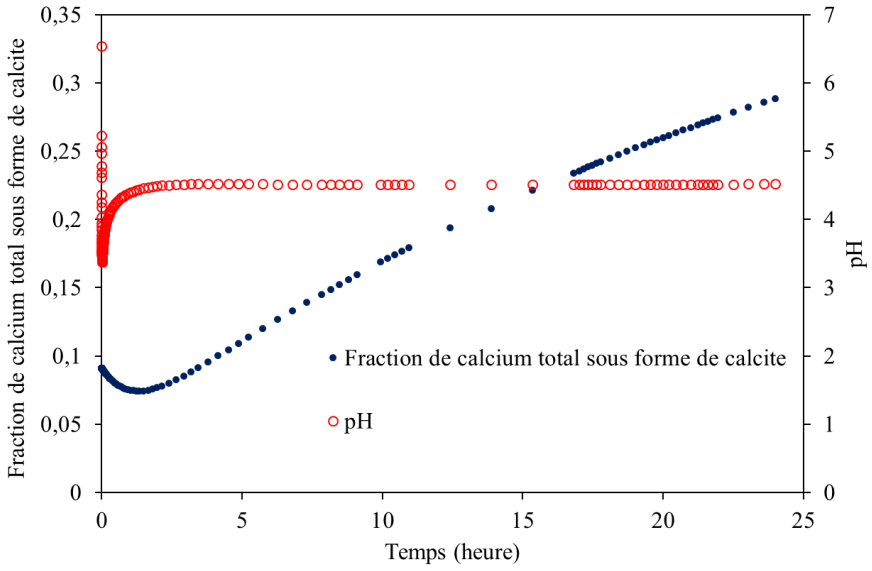


Figure 5-45 : Evolution temporelle de la fraction de calcium total sous forme de calcite et du pH résultant du couplage entre dissolution de $CO_{2(g)}$, extraction de HCl et précipitation de la calcite (cf. conditions ci-dessus)

On constate que, dans un premier temps, le nombre de moles de calcite diminue. Cette destruction partielle des semences (20% de ces dernières se dissolvent) s'explique par une dissolution rapide de $CO_{2(g)}$, faisant chuter le pH de la solution aqueuse à 3,3, donc en deçà de

la zone de stabilité du carbonate. Puis, l'extraction réactive parvient à faire remonter le pH à une valeur proche de 4,5 (entre 4,52 et 4,54 après 3 h), autorisant la précipitation de la calcite. Ainsi, au bout de 24 h, 30% du calcium initialement en solution a précipité. Les faibles valeurs de pH observées (< 5) justifient ici l'utilisation du modèle de croissance seule pour la calcite.

Il est aussi intéressant de comparer cette dynamique de précipitation de la calcite en présence d'extraction concomitante aux résultats obtenus au paragraphe V.3 où la carbonatation était réalisée à pH fixé (sans extraction d'acide). En effet, comme on peut le constater sur la Figure 5-45, le pH se stabilise rapidement autour de 4,5 environ. La Figure 5-46 réalise cette comparaison à même P_{CO2} (50 bar) et pH analogue fixés à 4,52 & 4,54, dans laquelle les résultats du modèle à un pH constant reposent sur la résolution du bilan de population. On peut observer sur cette figure que la courbe obtenue avec le couplage rattrape au bout de quelques heures celle correspondant à pH = 4,52, mais reste inférieure à celle à pH = 4,54. La dynamique lente de précipitation observée s'explique donc par ce faible pH. Le processus global apparaît ainsi limité par la dynamique d'extraction de HCl.

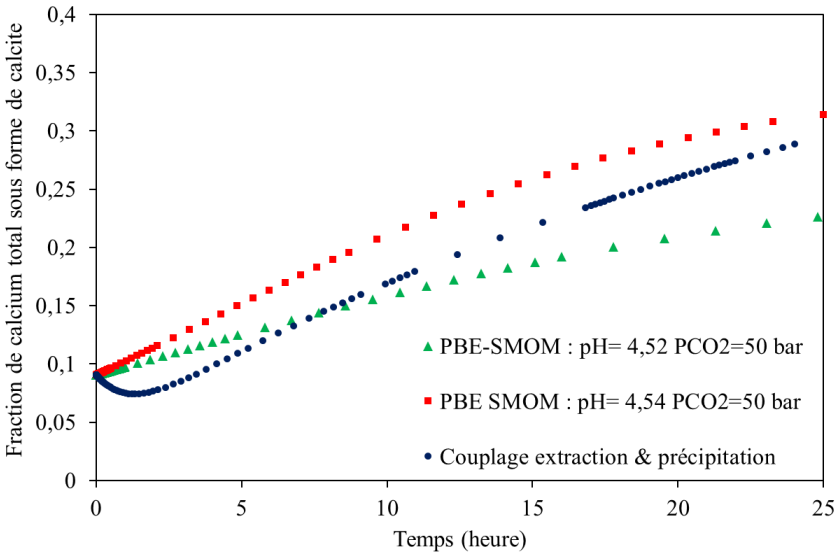


Figure 5-46 : Comparaison de l'évolution temporelle de la fraction de calcium totale sous forme de calcite obtenue lors du couplage entre extraction et précipitation et à pH fixé (sans extraction)

On peut dès lors réaliser une analyse paramétrique afin d'évaluer l'effet des conditions opératoires et des paramètres clés du modèle sur le rendement en calcite.

VI.3. Analyse paramétrique du couplage entre extraction de l'acide et précipitation de la calcite

VI.3.1. Influence des conditions opératoires

La température étant fixée (25°C) et le pH dicté par le couplage des différents processus en présence, nous avons ici fait varier la pression de CO_2 et le rapport du volume des phases V_{org}/V_{aq}.

VI.3.1.a. Effet de la pression de CO_2

Une augmentation de P_{CO2} a ici deux effets antagonistes vis-à-vis de la sursaturation de la calcite : elle contribue en effet à diminuer le pH de la solution - comme cela peut être observé à la Figure 5-47, où le pH baisse de 4,97 à 4,53 lorsque P_{CO2} passe de 5 à 50 bar, mais elle augmente aussi la concentration en carbone dissous. C'est ce dernier effet qui l'emporte puisqu'une montée de pression reste bénéfique à la production de PCC, Figure 5-48.

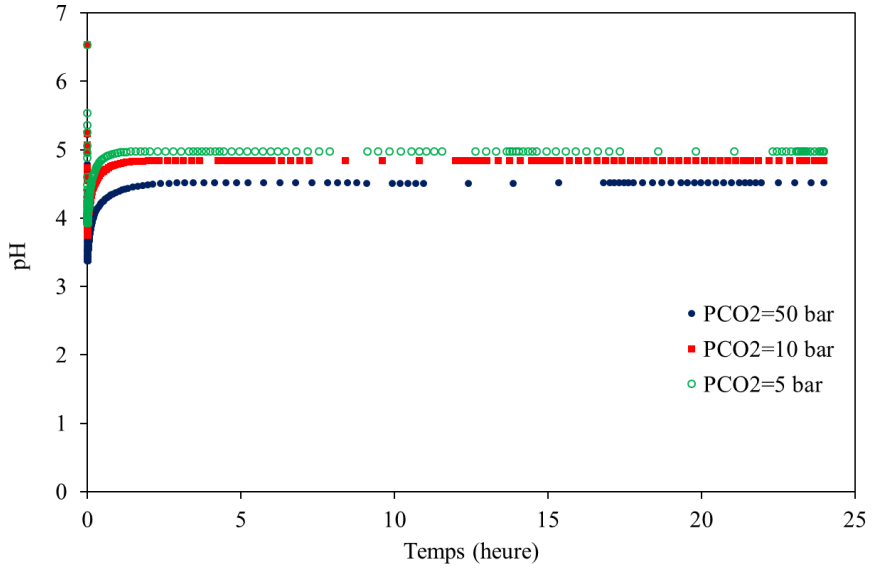


Figure 5-47 : Evolution temporelle du pH résultant du couplage entre dissolution de $CO_{2(g)}$, extraction de HCl et précipitation de la calcite, en fonction de la valeur de P_{CO2} (les autres conditions étant fixées à celles du § VI.2)

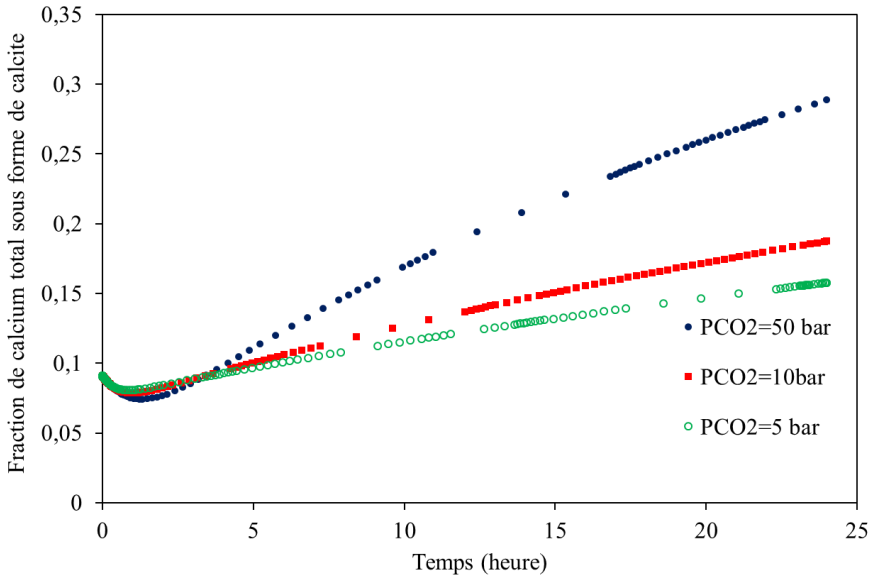


Figure 5-48 : Evolution temporelle de la fraction de calcium total sous forme de calcite pour le procédé couplé en fonction de la valeur de P_{CO2} (les autres conditions étant fixées à celles indiquées au § VI.2)

VI.3.1.b. Effet du rapport de volume des phases (V_{org} / V_{aq})

Par ailleurs, en réduisant d'un facteur 4 le volume de la phase extractante (à même concentration de TOA), l'amine devient en défaut, réduisant la quantité de HCl extraite et donc de calcite formée. La formation de PCC reste néanmoins possible, mais avec un rendement de précipitation du carbonate (défini comme la quantité de PCC formée à partir des semences sur la quantité de calcium initialement en solution) passant de 22% à 6% (correspondant à une fraction du calcium total sous forme de PCC de 0,15 après 24 h, Figure 5-49).

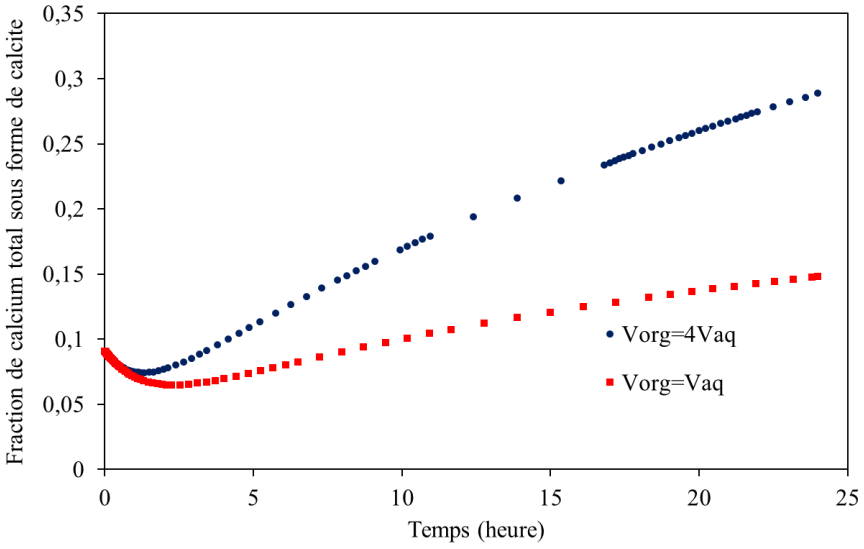


Figure 5-49 : Evolution temporelle de la fraction de calcium total sous forme de calcite pour le procédé couplé en fonction de la valeur de V_{org}/V_{aq} (les autres conditions étant fixées à celles indiquées au § VI.2)

.

VI.3.2. Influence des paramètres du modèle

- ***Transfert de matière du CO_2 au sein de la phase aqueuse***

Tout d'abord, la Figure 5-50 confirme que la dissolution de CO_2 dans la phase aqueuse n'est pas un phénomène limitant, puisque la dynamique du processus couplé carbonatation-extraction reste inchangée lorsque le coefficient volumétrique global $(k_La)_{GLL}$ est multiplié ou divisé par un facteur 10 par rapport à la valeur de référence (cf. § VI.1).

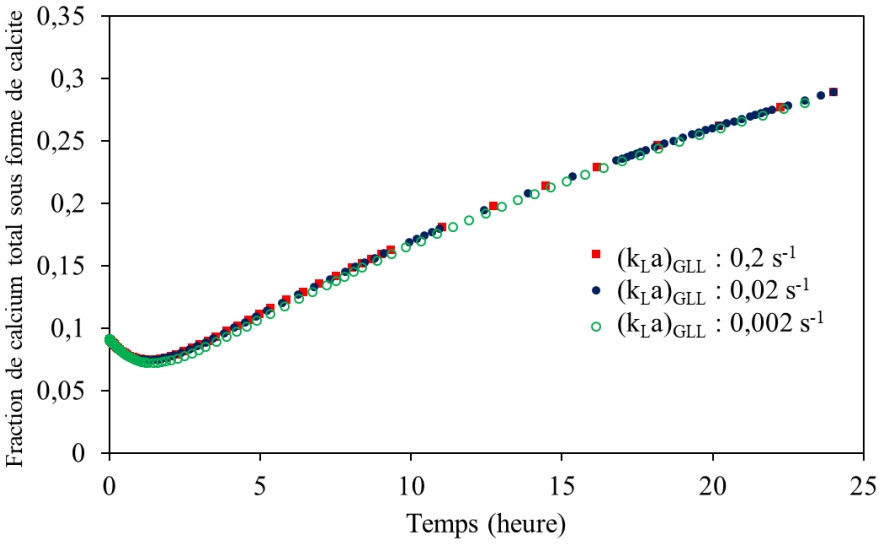


Figure 5-50 : Evolution temporelle de la fraction de calcium total sous forme de calcite prédite par le modèle couplé pour différentes valeurs de $(k_La)_{GLL}$ à T = 25°C, P_{CO2} = 50 bar et V_{org} / V_{aq} = 4 (les autres paramètres étant fixés aux valeurs indiquées au § VI.1)

- ***Transfert de HCl au sein de la phase organique***

La dynamique de cette précipitation est donc bien dictée par la vitesse d'extraction de l'acide, comme la preuve en est encore faite à Figure 5-51 et Figure 5-52 où sont examinés respectivement les effets du diamètre des gouttes de phase dispersée (phase aqueuse ici) et de la constante de vitesse de précipitation.

Ainsi, une augmentation du diamètre de gouttes de 1,5 à 2,5 mm réduit le rendement de précipitation du PCC au bout de 24 h de 22% à 18%.

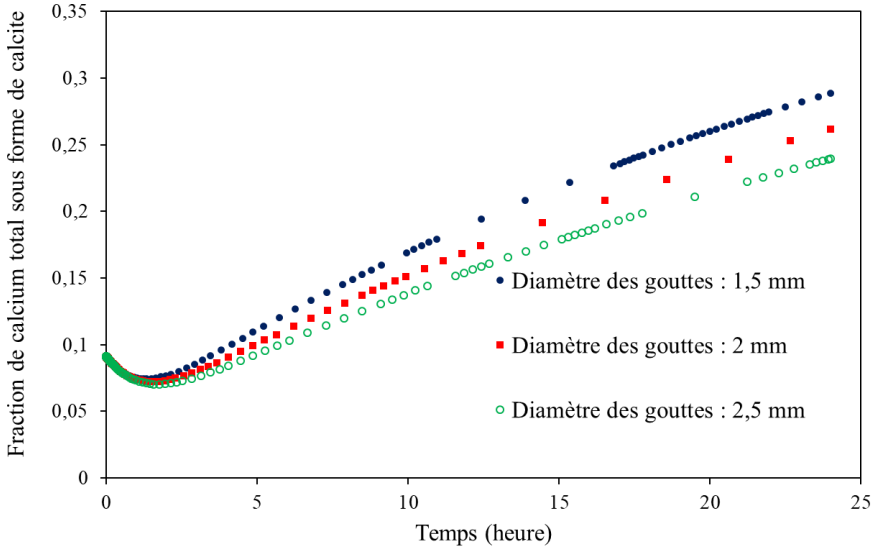


Figure 5-51 : Evolution temporelle de la fraction de calcium total sous forme de calcite prédite par le modèle couplé pour différentes valeurs de $d_{gouttes}$ à T = 25°C, P_{CO2} = 50 bar et V_{org} / V_{aq} = 4 (les autres paramètres étant fixés aux valeurs indiquées au § VI.1)

Lorsque l'on varie la constante de la vitesse de précipitation k_1 dans la gamme qui avait été étudiée au paragraphe IV.2.4.a, soit entre 0,0004 (valeur de référence) et 0,4 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$, la fraction du calcium total sous forme de carbonate obtenue en 24 h passe de 29% à 50%.

Le facteur d'accélération ϕ associé vaut ici jusqu'à 9 lorsque k_1 = 0,4 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$, et il décroît progressivement au cours de l'extraction (cf. annexe A5.6). La concentration de HCl moléculaire étant ici bien plus faible que pour le cas de l'extraction préliminaire vue au § IV.2.4.a, on retrouve ici dès le début un régime de pseudo-premier ordre (où E = Ha).

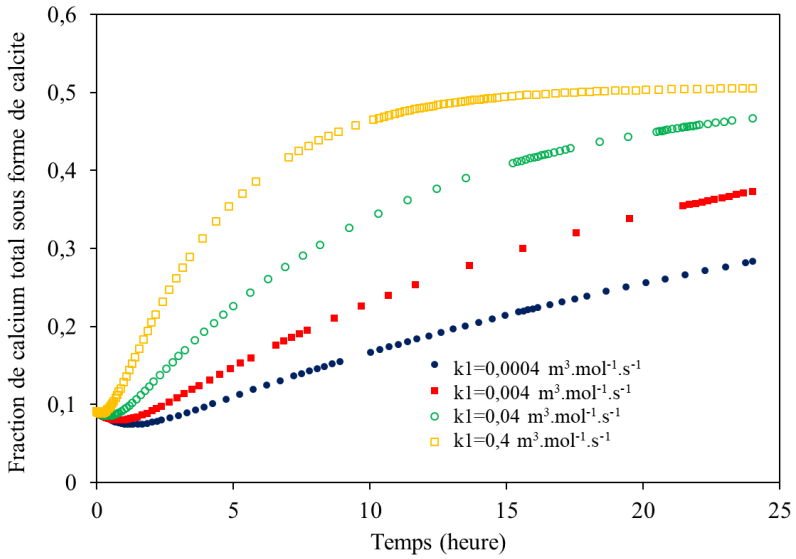


Figure 5-52 : Evolution temporelle de la fraction de calcium totale sous forme de calcite prédite par le modèle couplé pour différentes valeurs de k_1 (constante de vitesse de complexation entre HCl et la TOA) à T = 25°C, P_{CO2} = 50 bar et V_{org} / V_{aq} = 4 (les autres paramètres étant fixés aux valeurs indiquées au § VI.1)

- ***Constante de dissociation de HCl***

Enfin, au début de ce chapitre (§ IV.1.2), nous avions évoqué les incertitudes sur la valeur de la constante de dissociation K_{diss}, et son impact sur les valeurs de $K_{complexation}$ (constante d'équilibre de complexation entre HCl et la TOA en phase organique) et de k_1 (constante de vitesse de cette réaction) qu'il faut réévaluer pour garder la même efficacité d'extraction que celle mesurée par Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a) et une dynamique du même ordre de grandeur (cf. § IV.2.4.b).

Nous avons ainsi cherché à savoir si le fait d'avoir choisi une constante de dissociation de HCl plutôt qu'une autre avait influé sur la faisabilité de la précipitation de la calcite que prévoit le modèle couplé. Nous avons donc ici fait varier la valeur de k_1 de façon à conserver la même dynamique de transfert de l'acide que dans le cas de référence, conduisant aux valeurs indiquées dans le Tableau 5-16. De ce fait, elles peuvent être un peu différentes de celles qui avaient été proposées au § IV.2.4.b (où seulement un ordre de grandeur du temps d'équilibre de l'extraction avait été recherché). Ce tableau rappelle également les valeurs de $K_{complexation}$ associées.

$\log_{10}(K_{diss})$	$K_{complexation}$ $(mol.m^{-3})^{-5/3}$	k_1 $(m^3.mol^{-1}.s^{-1})$
0,7	1,425	0,0004
2	22,5	1,2
4	2250	8000
6,23	$3{,}82 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^8$

Tableau 5-16 : Valeurs des constantes d'équilibre ($K_{complexation}$) et de vitesse (k_1) de complexation entre HCl et la TOA en phase organique, permettant de conserver les mêmes efficacité et dynamique d'extraction de l'acide pour différentes valeurs de la constante de dissociation de HCl (K_{diss}) envisagées

On montre sur la Figure 5-53 que le modèle peut prédire des comportements tout à fait similaires peu importe la valeur de K_{diss}. Cependant, une valeur très grande de cette constante de dissociation entraîne, pour garder des dynamiques d'extraction de l'acide suffisamment rapides, des valeurs de k_1 aussi extrêmement élevées.

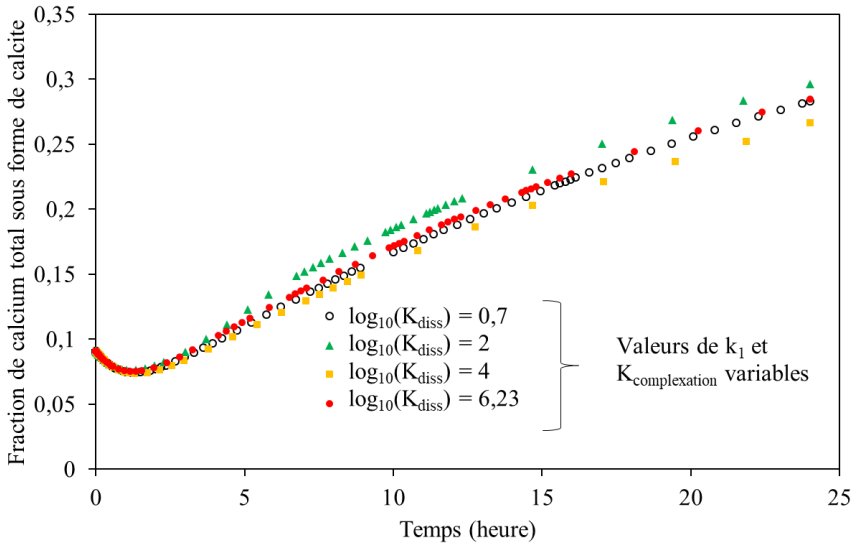


Figure 5-53 : Evolution temporelle de la fraction de calcium total sous forme de calcite prédite par le modèle couplé pour différentes valeurs de $\log_{10}(K_{diss})$ associées aux valeurs de $K_{complexation}$ et k_1 du Tableau 5-16. T = 25°C, P_{CO2} = 50 bar et V_{org} / V_{aq} = 4 (les autres paramètres étant fixés aux valeurs indiquées au § VI.1)

VII. Comparaison des prédictions du modèle couplé aux tendances des essais réalisés à l'IFE

Aux termes de cette étude théorique, il apparaît intéressant d'évaluer les prédictions du modèle hybride au regard de résultats expérimentaux de précipitation de $CaCO_{3(s)}$ avec extraction couplée. Ces essais ont été conduits à l'IFE en utilisant la TOA comme extractant de HCl, mais

dilué à hauteur de 50% en vol. dans un mélange de 1-décanol et d'asol. Même si la phase organique est différente (et appliquée dans un rapport 1:1 en volume par rapport à la phase aqueuse), le complexe HCl-TOA formé semble analogue et nous avons pu réconcilier les dynamiques d'extraction de HCl prédites par le modèle de transfert réactif et celles mesurées avec ce système (cf. § IV.2.5). De plus, les expériences de carbonatation ont été réalisées dans des conditions opératoires assez similaires : T = 25°C, P_{CO2} ~ 50 bar, $[CaCl_2]_{(aq)}$ = 0,5 M (contre 0,65 M dans les conditions de référence du § VI.2) et excès stœchiométrique pour la TOA par rapport au chlore.

Tout d'abord, en accord avec l'hypothèse faite sur le type de PCC pour la modélisation, ces essais ont essentiellement conduit à de la calcite (comme confirmé par l'analyse DRX du précipité, cf. annexe A5.7). Que ce soit sans ensemencement ou en utilisant des germes de calcite (ici sous forme d'agrégats préalablement produits), le rendement de précipitation n'a pas excédé 65% et a même diminué au cours du temps, ce qui confirme aussi que l'extraction d'acide limite bien le processus global. Une différence principale réside dans la dynamique de formation de ces cristaux puisque, selon les conditions, le maximum de rendement est obtenu entre 1 h et 3 h, comme l'illustre la Figure 5-54 pour le cas d'une précipitation non ensemencée. Il convient cependant de rappeler que dans la zone proche de la limite de saturation de la calcite, le rendement et la vitesse de précipitation sont très sensibles à de faibles écarts de pH, comme cela a pu être vu à la Figure 5-46 par exemple. Les particules formées dans ce milieu complexe sont constituées de cristaux arrondis aux arêtes émoussées, probablement le résultat de leur redissolution partielle (cf. annexe A5.7). Les phénomènes d'agglomération et/ou de nucléation secondaire devraient donc être aussi pris en compte dans le modèle.

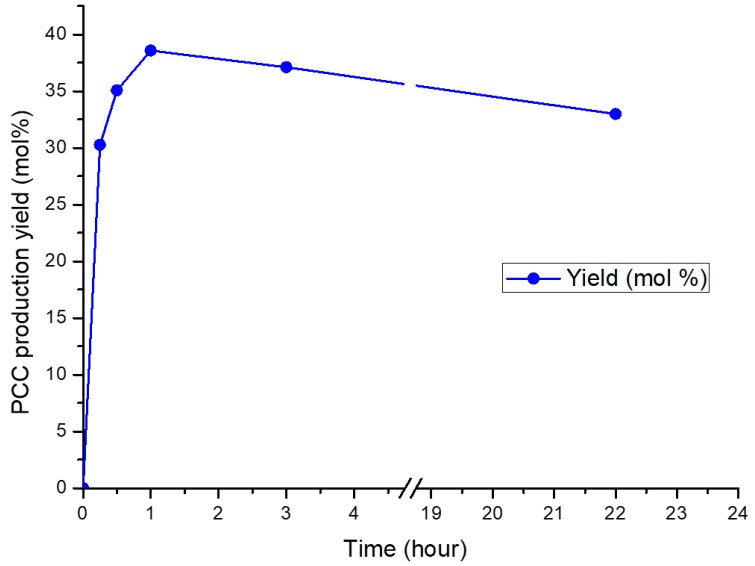


Figure 5-54. Evolution du rendement de production de PCC en fonction du temps mesurée expérimentalement à l'IFE (T = 25°C, P_{CO2} = 50 barg, V_{org}/V_{aq} = 1, phase organique comprenant 50% vol. de TOA dans un mélange asol/décanol, $[CaCl_2]_{aq}$ = 0,5 M, pas d'ensemencement)

VIII. Conclusion

L'objectif de cette étude était d'évaluer, dans un premier temps, les modalités de récupération du chlorure d'hydrogène, précédemment utilisé pour la lixiviation de l'anorthosite et la séparation de l'aluminium sous forme de chlorure précipité. Compte-tenu de la forte teneur de la solution en HCl à l'issue de cette seconde étape, une distillation préliminaire s'avère judicieuse. Nous avons pu en fixer les conditions d'opération pour assurer une récupération élevée de HCl en tête et de l'eau en pied, en tenant compte de l'existence d'un azéotrope HCl-H_2O modifié par la présence de sels ($CaCl_2$ ici). En particulier, cette distillation doit être préférentiellement opérée à 20 bar pour abaisser la teneur en HCl de l'azéotrope autour de 10% en masse. L'élimination de l'aluminium résiduel en solution a aussi été discutée, de façon à éviter une gélification du système lors de l'extraction de l'acide.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la modélisation de l'extraction du chlorure d'hydrogène résiduel par une amine tertiaire lipophile, la trioctylamine (TOA). L'étude bibliographique ayant montré l'importance du diluant sur l'efficacité de cette extraction, nous avons choisi la méthylisobutylcétone (MIBK) comme solvant de la phase organique, pour lequel un unique complexe est formé sur une plage étendue de concentration d'acide (sous la forme d'un trimère hydraté renfermant 1 mole de HCl par mole de TOA) et des données d'équilibre détaillées sont disponibles dans la littérature (Schunk and Maurer, 2003a). Pour le modèle dynamique, nous avons considéré, selon une représentation classique en génie des procédés, que la réaction de complexation entre HCl et la TOA s'effectuait en phase organique après transfert de HCl sous forme moléculaire. Le développement de ce modèle de transfert réactif a nécessité d'évaluer la constante d'équilibre de la réaction en phase homogène considérée (à partir des données de Schunk et Maurer) et de déterminer « ϕ », le facteur d'accélération du transfert, et « F_{LL} », le rapport entre le flux d'acide transféré au sein de la phase organique (« bulk ») et celui transféré à l'interface liquide-liquide. L'expression de ce dernier facteur n'étant pas explicitée dans la littérature pour le cas d'une réaction équilibrée, nous sommes repartis de l'approche mathématique proposée par Onda et coll. (Onda et al., 1970) - basée sur une linéarisation des équations de bilan matière dans le film de transfert - pour l'établir. Le modèle d'extraction proposé se compose ainsi d'un système d'équations algébro-différentielles, décrivant les bilans de matière dans la phase aqueuse et la phase organique « bulk » et incluant le calcul de ϕ et F_{LL}. Il est résolu à l'aide de l'outil MATLAB en réalisant à chaque pas d'intégration un appel au logiciel PHREEQC pour le calcul des propriétés de la phase aqueuse (notamment de la dissociation de l'acide). Les expressions approchées de ϕ et F_{LL} ont pu être validées par comparaison à un modèle développé avec COMSOL Multiphysics, se basant sur la résolution « exacte » des équations de diffusion-réaction dans le film de transfert entre les phases. Ce dernier a permis en outre de renseigner les profils de concentration dans l'épaisseur du film et d'expliciter l'évolution de ϕ prédite. Une fois le modèle de transfert réactif validé, une étude de sensibilité de la dynamique d'extraction aux conditions opératoires et à plusieurs facteurs clés a été réalisée, mettant en particulier en évidence l'influence de la constante de vitesse de complexation (k_1) et de la constante d'équilibre de dissociation de HCl. En ajustant la valeur de k_1, nous avons pu retrouver une cinétique globale compatible avec celle mesurée expérimentalement. Le modèle a aussi montré que des extractions successives sont

nécessaires pour augmenter le pH à une valeur autorisant la carbonatation du $CaCl_2$ en solution. Pour pallier l'acidification du milieu dû à la dissolution de $CO_{2(g)}$, la possibilité d'utiliser une extraction de HCl concomitante a été alors étudiée.

Avant d'aborder ce couplage, nous avons analysé les caractéristiques d'une précipitation ensemencée de la calcite, à pression de CO_2 et pH fixés. Nous avons en particulier évalué les contributions respectives de la nucléation primaire homogène et de la croissance à l'aide d'un bilan de population résolu de manière analogue au chapitre précédent. A pH légèrement acide ($pH \leq 5,6$), la croissance prédomine sur une large gamme de P_{CO2} (jusqu'à 50 bar), permettant de simplifier le modèle de précipitation en négligeant les effets de la nucléation. Ces conditions correspondent en effet à des valeurs de sursaturation très inférieures à la sursaturation critique où les vitesses des deux phénomènes sont comparables.

La dernière partie de chapitre a concerné les simulations de la carbonatation de $CaCl_2$ avec extraction de HCl, en utilisant la combinaison des modèles précédemment développés. Ces résultats concluent bien à une faisabilité du procédé couplé, qui reste favorisé par une augmentation de P_{CO2}. Cependant, il s'avère limité par la dynamique d'extraction, conduisant à des valeurs de pH proches de la limite de saturation de la calcite, donc à une précipitation lente et partielle du calcium. Expérimentalement, une dynamique un peu différente a pu être observée, suggérant que des phénomènes supplémentaires doivent être pris en compte dans le modèle (qui seront détaillés dans les perspectives de ce travail).

Conclusion générale

Cette thèse, inscrite dans le cadre du projet européen AlSiCal, visait à en analyser les étapes clés. Le rôle du LGC était d'apporter au projet son expertise en modélisation de procédés pour concevoir des outils de simulation de ces étapes. Il s'agissait ainsi non seulement d'expliciter et reproduire les résultats des essais expérimentaux réalisés par le partenaire IFE pour nourrir l'étude techno-économique globale du procédé, mais aussi de proposer des voies d'amélioration dans l'objectif d'optimiser la pureté et le rendement des différents produits (silice, alumine, $CaCO_3$). Dans cette optique, l'objectif de cette thèse était de modéliser les différents réacteurs polyphasiques (liquide-solide, gaz-liquide-solide, puis liquide-liquide et gaz-liquide-liquide-solide) après avoir calculé les propriétés des milieux et identifié les phénomènes limitants.

Le premier chapitre du manuscrit, consacré à l'état de l'art, a d'abord re-situé le contexte du projet et de la thèse, en décrivant les caractéristiques et applications de ce métal, les problématiques liées à son mode de production actuelle et les alternatives possibles au procédé Bayer d'extraction de l'aluminium à partir de la bauxite. L'accent a ensuite été porté sur la description des différentes étapes de l'un de ces procédés en rupture - le procédé Aranda-Mastin, à la genèse du projet AlSiCal - et des modèles permettant de décrire les différents phénomènes qui y sont rencontrés. Tout d'abord, dans ce procédé hydrométallurgique, l'acidité et donc la force ionique de la solution aqueuse varient au fil des traitements, nécessitant l'application de modèles de coefficients d'activité adaptés, dont les principaux types ont été présentés. Son caractère polyphasique nécessite aussi de décrire les équilibres et dynamiques de transfert entre phases, en plus des réactions de dissolution, précipitation ou complexation. Les mécanismes et modèles de chacun de ces processus élémentaires ont été décrits, incluant les modèles à cœur (ou à grain) rétrécissant, l'équation de bilan de population pour déterminer l'évolution des cristaux par nucléation, croissance, rupture et agglomération, ainsi que l'effet de la réaction chimique sur le transfert fluide-fluide. Un dernier focus a été fait sur le cas particulier de l'extraction réactive d'acide par le biais d'une amine en phase organique, qui est l'une des méthodes proposées pour récupérer et recycler le chlorure d'hydrogène introduit.

Le second chapitre de ce manuscrit a permis de familiariser le lecteur avec les différents logiciels utilisés au cours de ce travail. Face à la complexité des milieux étudiés et au manque de données expérimentales d'équilibre pour les systèmes les plus complets, la stratégie d'étude a consisté à confronter et analyser les résultats de plusieurs logiciels de spéciation, tels que OLI Studio, PHREEQC et PhreeSCALE. En outre, la résolution des bilans de matière impliqués dans les différents modèles phénoménologiques a aussi fait appel à des environnements de calcul avancé, comme Matlab ou COMSOL Multiphysics (pour les résolutions multi-échelles), ou à des logiciels plus spécialisés, comme OLI Flowsheet.

Sur la base de modèles pertinents identifiés dans la littérature et de ces outils de calcul, des codes de simulation ont été développés pour chacune des trois étapes étudiées, permettant de d'évaluer l'effet des conditions opératoires et de faire des préconisations sur la mise en œuvre des procédés. La démarche d'étude a d'abord considéré la thermodynamique des systèmes impliqués, puis s'est attachée à identifier les phénomènes dominants, pour proposer une modélisation thermo-cinétique des processus, centrée sur ces mécanismes clés et basée sur le couplage de plusieurs logiciels. Cela a permis de restreindre le nombre de paramètres des modèles, pour lesquels une optimisation (lorsque des données existantes étaient disponibles) ou à défaut une étude de sensibilité ont été réalisées. Lorsque cela a été possible, les prédictions

des modèles ont été aussi comparées aux résultats des essais menés dans le cadre du projet. Avant d'examiner plus en détail leur séquençage et intégration, les étapes du procédé ont été examinées séparément dans les trois chapitres de résultats du manuscrit et les paragraphes ci-dessous récapitulent les enseignements majeurs qui ont pu en être tirés.

Le chapitre 3 a ainsi été consacré à l'étude de la lixiviation de l'anorthosite de Gudvangen ($Ca_{0,65}Na_{0,35}$) par l'acide chlorhydrique. L'analyse thermodynamique préliminaire a mis en évidence la variété d'aluminosilicates pouvant se former suite à la dissolution de la roche et a permis de définir une première plage opératoire pour obtenir la silice amorphe comme unique produit solide : rapport solide-liquide dans le réacteur allant jusqu'à 25% massique, concentration azéotropique de HCl et température entre 20°C et 150°C pour limiter l'évaporation de l'acide. Les résultats du projet antérieur Anortal ont permis de conclure à un mécanisme à cœur rétrécissant opérant en régime chimique (c'est-à-dire sans limitation par la diffusion dans la couche de « cendres » ni par le transfert externe) pour ce type de roche et les paramètres de la loi de réaction de surface (issue de la littérature géochimique) ont pu être identifiés. Le modèle développé a permis de préciser le domaine de température et de granulométrie du minerai à privilégier pour convertir l'anorthosite en quelques heures : des températures entre 105°C et 150°C et un diamètre d_{90} compris entre 100 et 500 µm (la borne inférieure assurant une filtration aisée de la silice). Les récents résultats expérimentaux obtenus par l'IFE dans cette gamme d'étude ont pu être retrouvés par le modèle, sans aucun ajustement de ses paramètres, avec un écart inférieur à 10%. Enfin, une transposition des résultats obtenus en « batch » à différentes configurations de réacteurs opérant à co-courant ou contre-courant des phases a laissé entrevoir des gains de performance possibles pour le procédé continu.

Le chapitre 4 a été dédié à la précipitation de l'aluminium sous forme de chlorure hydraté $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ à partir du lixiviat acide. Comme précédemment, l'analyse thermodynamique a guidé les conditions de fonctionnement, en proposant un procédé de précipitation multi-étapes permettant de réaliser une précipitation séparée de $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ du fait d'un effet différencié de la température sur leurs courbes de solubilité en fonction de la concentration de HCl. Nous avons pu montrer que l'introduction de ce réactif devait être réalisée en phase gaz et que le transfert gaz-liquide n'était pas limitant. En opérant une première étape de réaction à 20°C, suivie d'une filtration de $NaCl_{(s)}$, puis une deuxième étape de réaction à 80°C, des rendements en $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ supérieurs à 80% avec une pureté dépassant 99% ont pu être obtenus, en accord avec les résultats expérimentaux de l'IFE. La résolution d'un bilan de population a aussi permis de prédire l'évolution des propriétés du précipité de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ au cours de la réaction. La caractérisation au microscope électronique de la chloraluminite synthétisée à l'IFE a conduit à prendre en compte le phénomène de nucléation secondaire, en plus de la nucléation primaire homogène et de la croissance des cristaux. Des dimensions finales de particules de l'ordre de quelques centaines de microns, compatibles avec celles mesurées, ont été obtenues par le modèle de précipitation.

Le chapitre 5 a enfin abordé la récupération de HCl et la précipitation du carbonate de calcium. La forte acidité du lixiviat à l'issue de la précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ - alors que la précipitation de $CaCO_{3(s)}$ nécessite un pH supérieur à 4,5 - a conduit à introduire une étape intermédiaire de distillation pour séparer une grande partie du réactif acide, dont les conditions ont été optimisées à l'aide du logiciel OLI Flowsheet.
Pour l'extraction réactive, une réaction homogène de complexation entre l'amine sélectionnée – la trioctylamine (TOA) dissoute dans le méthylisobutylcétone (MIBK) – et HCl sous forme

moléculaire a été considérée, qui accélère le transfert de ce dernier depuis la phase aqueuse. Pour cette réaction équilibrée, les expressions pseudo-analytiques du facteur d'accélération et du flux de HCl transféré dans la phase organique ont été validées par comparaison à la résolution des équations de diffusion-réaction dans le film. Le modèle a montré que plusieurs extractions étaient nécessaires pour se rapprocher des conditions de pH visées et que la présence de calcium pouvait améliorer l'efficacité de l'extraction en modifiant la dissociation de l'acide, conduisant à un pH autour de 6 après deux extractions seulement.
Avant d'examiner la dernière étape du procédé où $CaCO_{3(s)}$ est précipité à partir de $CaCl_2$ dissous et $CO_{2(g)}$ avec extraction concomitante de HCl formé, nous nous sommes intéressés à la précipitation de la calcite (polymorphe le plus stable) à pression partielle de CO_2 (P_{CO2}) et pH fixés, en présence de germes (représentant 10% en masse du précipité). Le bilan de population décrivant la nucléation primaire homogène et la croissance des cristaux a permis de préciser l'effet de P_{CO2} et du pH sur le rendement de précipitation (et la taille des cristaux), et les contributions relatives des phénomènes en présence. Ainsi, pour un $pH \leq 5,6$, la précipitation ensemencée de la calcite est essentiellement dominée par la croissance cristalline sur une gamme étendue de P_{CO2}, jusqu'à 50 bar. L'effet de la nucléation a été alors ignoré dans le modèle couplé, où le pH de la phase aqueuse est contrôlé à la fois par l'absorption de $CO_{2(g)}$, l'extraction de HCl par l'amine lipophile et la précipitation de la calcite, conduisant à des valeurs comprises entre 4,5 et 5. Dans ces conditions, la précipitation de la calcite apparaît faisable mais limitée, sa cinétique se trouvant dictée par celle de l'extraction de l'acide, tandis que l'augmentation de P_{CO2} reste favorable, même si elle contribue à réduire le pH de la phase aqueuse. Ces conclusions sont en accord avec les résultats expérimentaux de l'IFE pour un système analogue utilisant la TOA dissoute dans un mélange d'ASOL et de décanol, même s'ils n'ont pu ici être reproduits de façon quantitative.

Les résultats obtenus au cours de ce manuscrit sont récapitulés au travers d'un schéma du procédé, indiquant les fenêtres opératoires et temps caractéristiques des différentes étapes étudiées. Ce schéma prend en compte les différentes améliorations proposées au cours de ce travail, notamment une lixiviation de l'anorthosite opérant à contre-courant des phases, la mise en place d'un procédé de précipitation multi-étapes pour la précipitation de $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ ou encore l'application d'une distillation suivie d'extractions successives avant de réaliser la carbonatation du $CaCl_2$ en solution (en présence de semences).

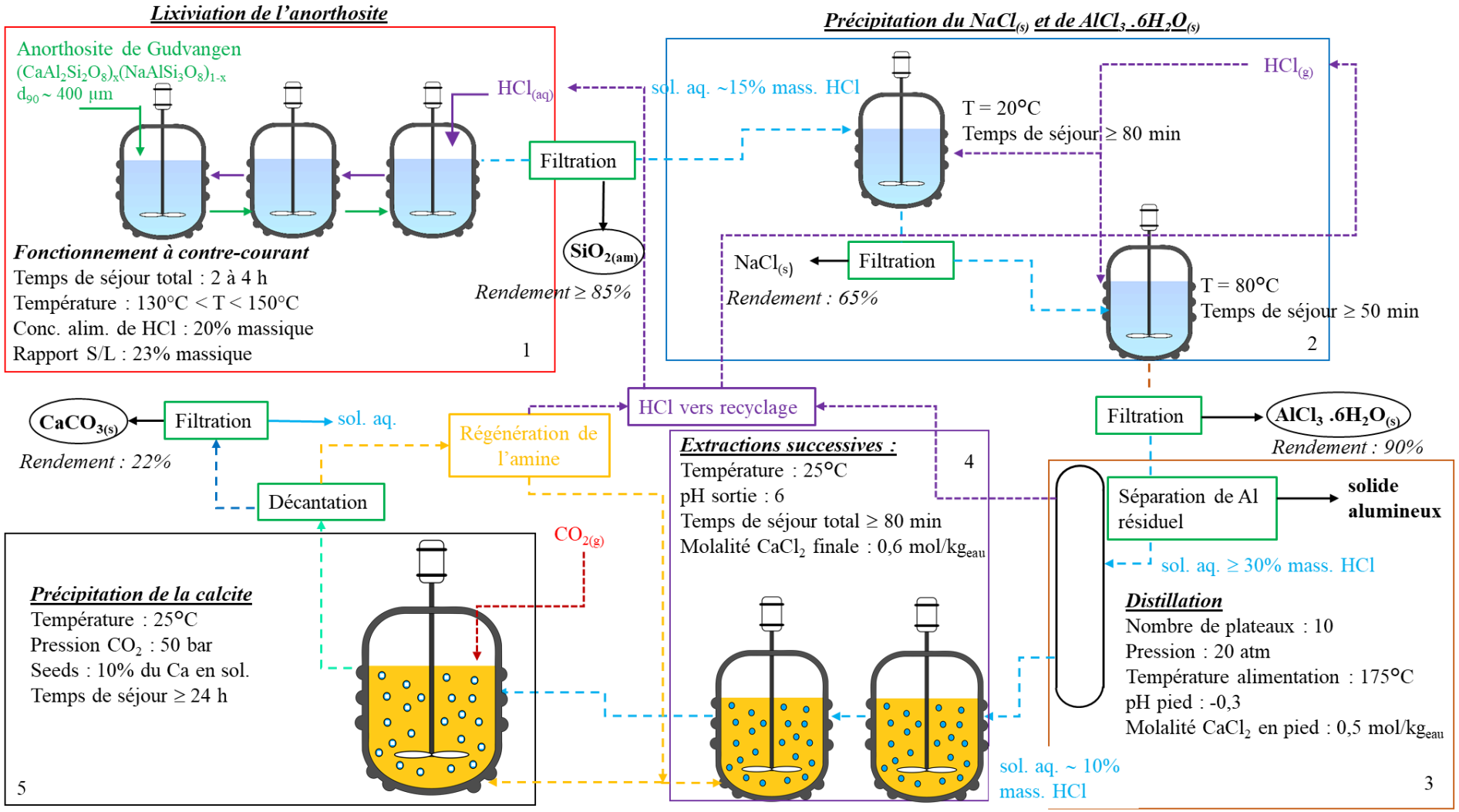


Figure 5-55 Schéma simplifié des étapes hydrométallurgiques clés du « procédé AlSiCal »

Perspectives

Les modèles développés au cours de cette thèse ont permis de mieux comprendre l'interaction entre les différents processus impliqués dans les étapes de dissolution, d'extraction et de précipitation du « procédé AlSiCal », en évaluant les phénomènes limitants et en analysant les paramètres sensibles. Ils ont ainsi permis de guider l'étude expérimentale réalisée à l'IFE pour obtenir les produits d'intérêt. Néanmoins, on peut proposer de nombreuses pistes d'amélioration ou d'extension de ces modèles. Une première perspective commune concerne l'intégration des bilans thermiques, les réacteurs ayant été considérés comme isothermes dans l'ensemble de ce travail.

Concernant plus particulièrement l'étape de la dissolution de la roche qui était aussi la plus mature au démarrage du projet, le modèle pourrait être étendu à d'autres types d'anorthosite, variant de par leur ratio anorthite/albite ou leur degré d'altération hydrothermale (correspondant à leur transformation en phases minérales hydroxylées), ces deux paramètres affectant également la vitesse de dissolution. Il faudrait ainsi réviser les lois de vitesse de réaction de surface et peut-être aussi vérifier l'hypothèse d'une dissolution s'opérant en régime chimique. Vis-à-vis de l'industrialisation du procédé, il serait intéressant de vérifier les gains observés pour le procédé continu à contre-courant et de poursuivre l'optimisation des conditions opératoires sur la base d'une étude techno-économique complète intégrant la valorisation de la silice amorphe.

Les techniques de caractérisation mises en œuvre sur le précipité de chloraluminite n'ont pas permis d'élucider totalement la structuration des particules, conduisant à avancer deux scénarios possibles en termes de taille des cristaux élémentaires. L'observation au microscope électronique à transmission de coupes de particules pourrait apporter des informations complémentaires, à condition de pouvoir réaliser ces coupes sans dissoudre les particules. Un suivi de l'évolution de la masse de précipité et de sa granulométrie au cours de la réaction (en particulier à temps court) permettrait de préciser les variables sensibles du modèle comme la valeur de la tension interfaciale solide-liquide. Cela pourrait être réalisé en couplant un échantillonnage du liquide et la mesure par XRF (ou ICP/AES) de la quantité d'aluminium résiduelle avec une analyse en ligne de la taille des particules par diffraction laser. On pourrait penser aussi réaliser une précipitation ensemencée de la chloraluminite vis-à-vis des paramètres de la loi de croissance, en utilisant une solution suffisamment concentrée en HCl pour se placer à la limite de saturation et éviter de dissoudre les germes. Même si ce solide ne sera pas a priori valorisé, les paramètres de nucléation et croissance pour la précipitation de $NaCl_{(s)}$ pourraient être aussi vérifiés ou modifiés sur la base d'essais dédiés.

Le dernier modèle associant l'absorption de CO_2, l'extraction de HCl et la précipitation du carbonate de calcium est le plus complexe, et nécessiterait une étude expérimentale approfondie pour en valider les hypothèses. Cela inclut tout d'abord des suivis cinétiques de l'extraction seule dans des contacteurs dont l'aire interfaciale est maîtrisée et connue (de type cellule de Nitsch, contacteur membranaire ou millicanal à écoulement de Taylor par exemple). En faisant varier notamment le rapport des phases aqueuse/organique, les concentrations de HCl et de la trioctylamine, ainsi que celle de calcium dans la solution aqueuse, on pourrait vérifier les prédictions du modèle de transfert réactif développé vis-à-vis de l'efficacité et du temps

caractéristique d'extraction et ajuster si possible ses paramètres. Par rapport au procédé couplé d'extraction-précipitation, il serait important de pouvoir suivre l'évolution du pH dans la phase aqueuse, en plus de la concentration de calcium en solution et de la taille des cristaux (comme proposé pour la chloraluminite). On pourrait ainsi essayer de reproduire ces conditions de pH pour le système $CO_{2(g)}$-solution aqueuse de $CaCl_2$-calcite de façon à évaluer par comparaison un possible effet de la présence de la phase organique sur la précipitation de cette phase solide. Différents mécanismes mériteraient ainsi d'être examinés et éventuellement intégrés dans le modèle, parmi lesquels on peut citer la possibilité de réactions interfaciales entre $H^+/Cl^-_{(aq)}$ et l'amine lipophile (comme proposé par (Bart, 2010)) et/ou entre les ions $Ca^{2+}_{(aq)}$ et le CO_2 dissous dans la phase organique, une complexation du calcium par l'amine, une dissolution partielle de cette dernière dans la phase aqueuse affectant directement le pH, ou encore la formation de polymorphes de la calcite négligés jusqu'à présent et qui ont pu être observés dans certains essais de l'IFE. Il faudrait donc croiser différentes techniques analytiques pour déterminer la spéciation des éléments (Ca, C, Cl) dans les différentes phases, ainsi que les caractéristiques des cristaux formés (nature, taille, morphologie) pour confirmer ou infirmer la présence de ces phénomènes. Il faudrait aussi examiner plus en détail la structure des phases liquides pour voir si elles ne renferment pas des émulsions micellaires (Simonin, 2005) ou de type Pickering. Le carbonate de calcium étant amené à être valorisé, il serait enfin important de guider les conditions expérimentales vis-à-vis des propriétés recherchées.

Par ailleurs, le choix du système TOA/MIBK pour l'extraction de HCl a été ici motivé par l'existence d'une base de données étendue donnant accès à la stœchiométrie et la constante d'équilibre de la réaction de complexation. Ce travail de modélisation thermodynamique et cinétique devrait être repris pour d'autres systèmes amine(s)/solvant(s), permettant à la fois d'augmenter le rendement et la cinétique d'extraction de l'acide et de réduire la pénalité énergétique liée au traitement thermique de l'amine chargée.

ANNEXES DU CHAPITRE 3

A3.1. Comparaison des prédictions du modèle de lixiviation de l'anorthosite de Gudvangen à des données expérimentales issues du brevet de Aranda et Mastin (Aranda and Mastin, 2015)

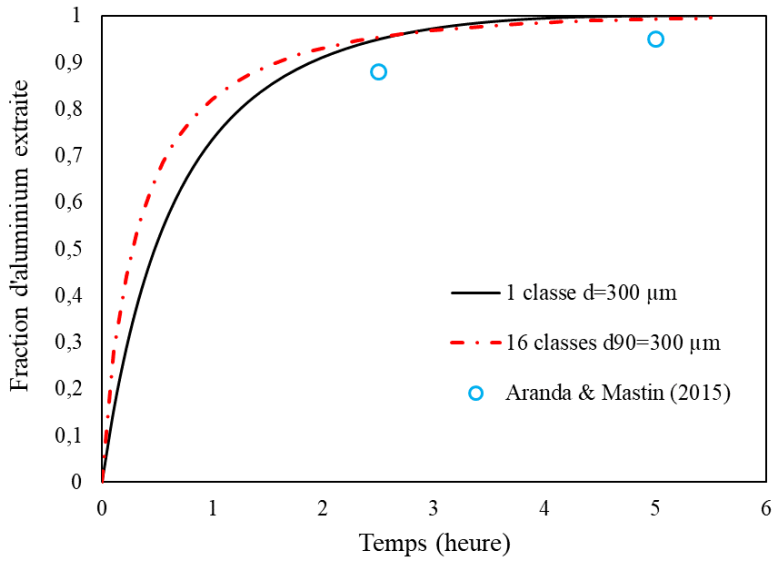


Figure A3. 1: Fraction d'aluminium extraite – expérimentale (points) et prédite (lignes) - pour une anorthosite $Ca_{0,65}Na_{0,35}$ broyée à 300 µm et traitée à 140°C avec une solution de HCl à 20% massique et un rapport S/L de 21,5% en masse (données expérimentales issues de (Aranda and Mastin, 2015))

ANNEXES DU CHAPITRE 4

A4.1. Comparaison des molalités des ions Cl^- et H^+ en équilibre avec $HCl_{(g)}$ calculées à 80°C par OLI/MSE et PhreeSCALE/Pitzer/Thermoddem pour différentes pressions partielles de HCl

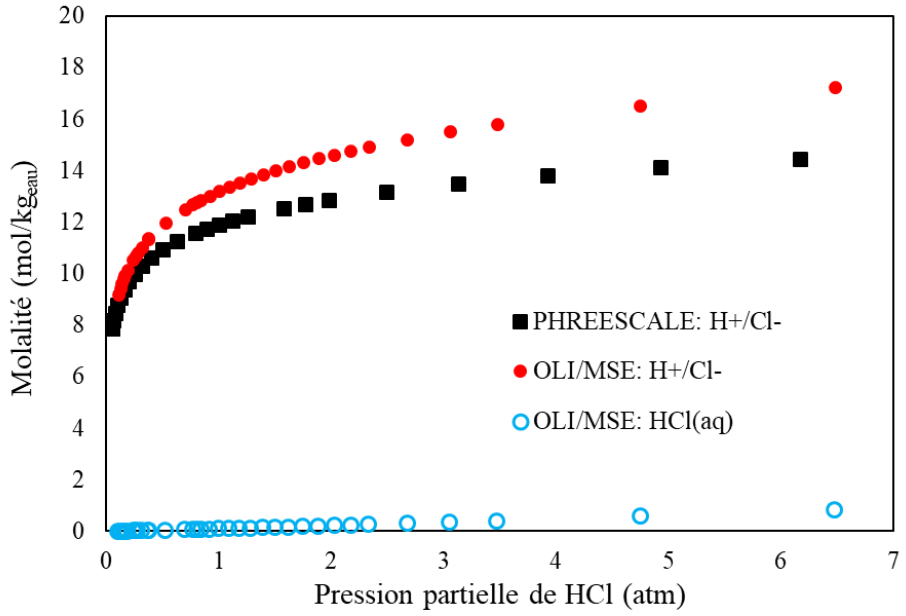


Figure A4. 1 : Molalités des ions Cl^- et H^+ (et de $HCl_{(aq)}$) en fonction de la pression partielle de $HCl_{(g)}$ d'après OLI/MSE et PhreeSCALE/Pitzer/Thermoddem (T = 80°C)

A4.2. Comparaison des masses de précipité formées telles qu'obtenues avec les modèles PhreeSCALE/Pitzer et OLI/MSE pour le cas d'une solution sans calcium

- *Sans prise en compte de l'équilibre avec la phase gaz*

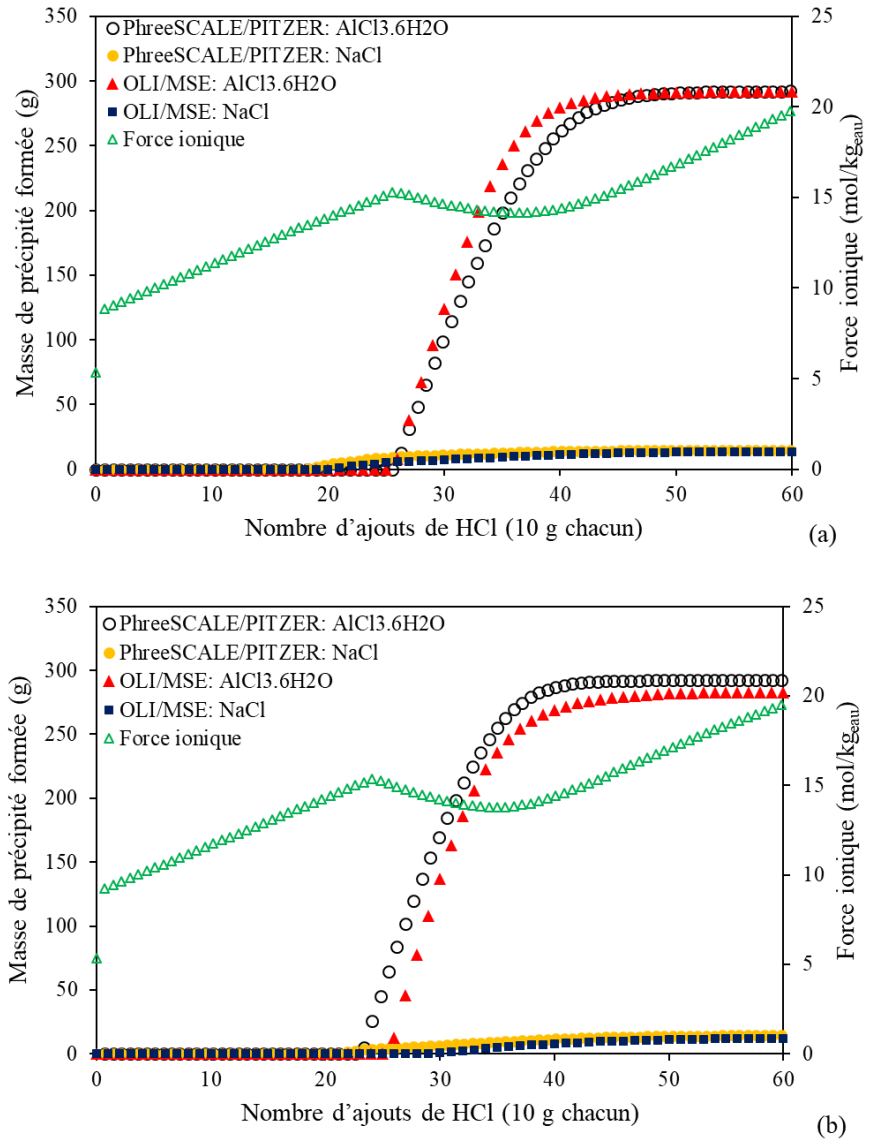


Figure A4. 2 : Masses de précipités ($AlCl_3.6H_2O$(s) et NaCl(s)) prédites par OLI/MSE et PhreeSCALE/Pitzer en fonction de la quantité de HCl ajoutée au lixiviat du Tableau 4-4 en l'absence de calcium, à (a) T = 40°C et (b) T = 80°C. La force ionique est obtenue en utilisant PhreeSCALE

- *Avec prise en compte de la vaporisation de HCl*

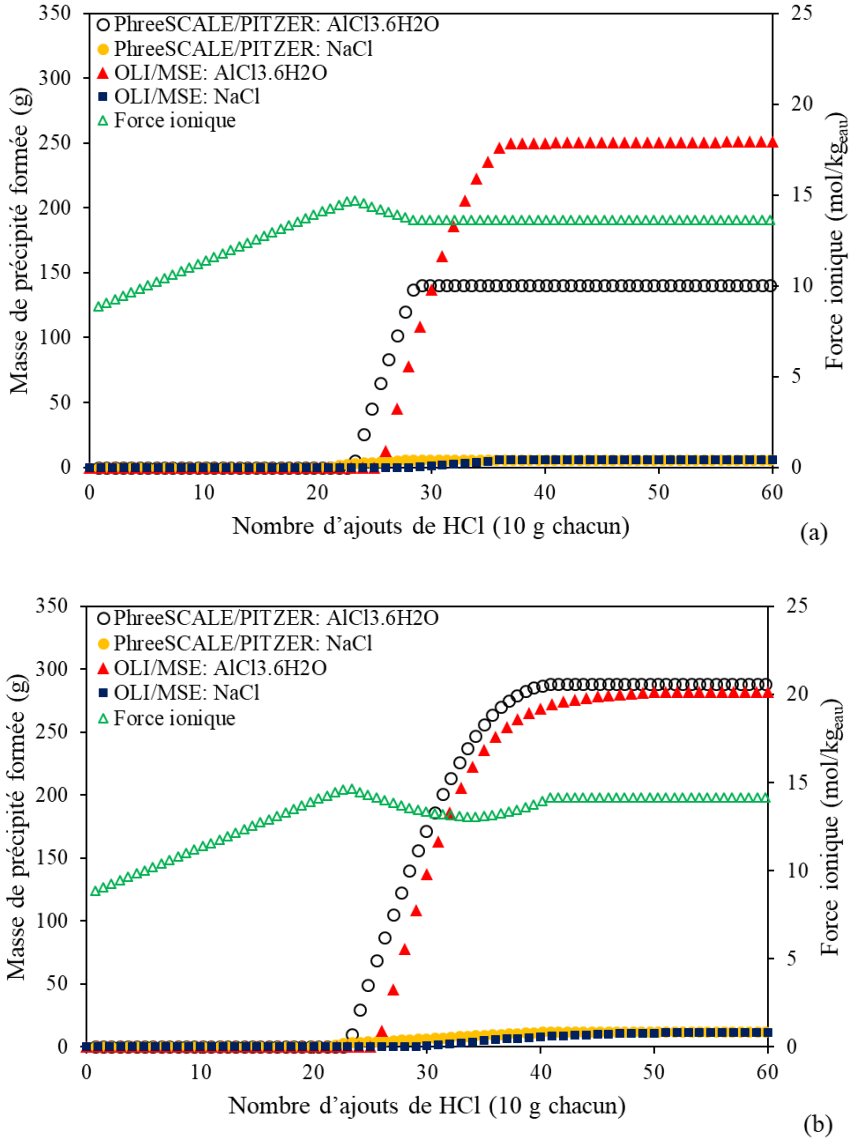


Figure A4. 3 : Masses de précipités ($AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ et $NaCl_{(s)}$) prédites par OLI/MSE et PhreeSCALE/Pitzer à 80°C, en fonction de la quantité de HCl ajoutée au lixiviat du Tableau 4-4 en l'absence de calcium sous (a) 1 atm et (b) 5 atm. La force ionique est obtenue en utilisant PhreeSCALE

A4.3. Estimation de la valeur du coefficient de transfert gaz-liquide pour le réacteur agité à dispersion de gaz utilisé à l'IFE pour la précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$

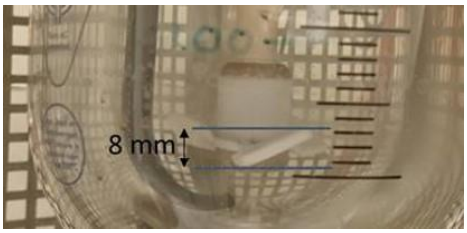
Caractéristiques du réacteur agité avec dispersion de gaz utilisé à l'IFE		
Diamètre du réacteur	82 mm	
Diamètre de l'agitateur	50 mm	
Vitesse de rotation de l'agitateur	20 $tr.s^{-1}$	
Puissance d'agitation mesurée en l'absence de gaz	7 W	
Volume de liquide	443 mL	
Débit de gaz injecté	0,5 $NL.min^{-1}$	
Estimation des caractéristiques d'agitation		
Vitesse de rotation minimale pour une dispersion complète	5,63 $tr.s^{-1}$	d'après (Rewatkar et al., 1993) pour une turbine à 6 pales inclinées
Puissance consommée en présence de gaz	6,02 W	d'après (Cui et al., 1996) pour une turbine de Rushton
Estimation de la valeur de k_La		
Solution aqueuse	0,08 s^{-1} (±35%)	(Henzler, 1982; Kapic and Heindel, 2006; Kiełbus-Rąpała et al., 2011; Linek et al., 1987; Van't Riet, 1979; Yawalkar et al., 2002; Zhu et al., 2001)
Milieu inhibiteur de coalescence	0,6 s^{-1} (±70%)	(Henzler, 1982; Kiełbus-Rąpała et al., 2011; Linek et al., 1987; Van't Riet, 1979)
Suspension à 5% massique de solide	0,3 s^{-1}	(Oguz et al., 1987)

Tableau A4. 4: Conditions de fonctionnement du réacteur agité à dispersion de gaz de l'IFE et estimation du coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide k_La sur la base de corrélations de la littérature

A4.4. Validation des modifications apportées au programme de Andalibi (Andalibi et al., 2018) pour le cas de la précipitation de C-S-H

Comme mentionné dans le chapitre 4, le programme de précipitation de $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ s'est basé sur un code MATLAB existant développé par Andalibi (Andalibi et al., 2018), qui réalise la résolution d'un bilan de population en présence de nucléation primaire homogène, nucléation secondaire et croissance pour le cas d'un silicate de calcium hydraté synthétique (C-S-H).

L'équation bilan de la réaction est la suivante :

$$Ca(OH)^+ + \frac{1}{2}HSiO_3^- + \frac{1}{2}OH^- + \frac{1}{2}H_2O = (CaO)(SiO_2)_{0,5}\,(H_2O)_{1,5\,(s)}$$

et la spéciation des éléments dans la phase aqueuse est calculée par PHREEQC.

La précipitation du C-S-H est provoquée par l'introduction à débit fixé d'un mélange de $Na_2SiO_3.5H_2O$ et NaOH en solution aqueuse dans un réacteur refermant initialement une solution de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$.

Dans le code originel, l'équation de bilan de population (PBE) est résolue par la méthode directe de quadrature des moments (ou DQMOM), décrite au chapitre 1 (§ III.3.6.c).

Outre le changement de système et de logiciel de spéciation (PhreeSCALE au lieu de PHREEQC), les modifications apportées au programme ont été les suivantes :

- Utilisation de la méthode standard des moments (ou SMOM) qui se justifie pour les cas considérés (précipitation des chlorures au chapitre 4, puis de la calcite au chapitre 5) par le fait que les lois de croissance utilisées ne dépendent pas de la taille des cristaux. Cette méthode, plus simple à résoudre, facilite notamment l'initialisation de la PBE pour la cristallisation ensemencée ;
- Introduction d'un mode de fonctionnement en « séquence de batchs » (cf. chapitre 4, § III.2.4) en remplacement de la coulée de co-réactifs (ou mode « semi-batch »). Il doit tendre vers le même résultat pour un nombre suffisamment élevé d'additions séquentielles discrètes du co-réactif (ici 50 incréments utilisés).

Les figures ci-après comparent les résultats de ces modifications à ceux du programme originel pour validation. Elles représentent ainsi l'évolution au cours du temps des différents moments résolus, de la longueur moyenne des cristaux et des particules, et de la masse de précipité obtenue. Dans ces figures, la ligne bleue en pointillés correspond aux résultats du modèle originel de Andalibi, la ligne rouge au mode « séquence de batchs » utilisant la méthode DQMOM et les symboles noirs à ce même mode de fonctionnement mais résolu avec la méthode SMOM. Des résultats identiques sont bien obtenus quelle que soit la méthode de résolution appliquée, tandis que le mode « séquence de batchs » peut très légèrement modifier les tailles caractéristiques du précipité du fait d'une nucléation un peu plus précoce comme vu également pour la précipitation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ (cf. chapitre 4, § III.2.5.b).

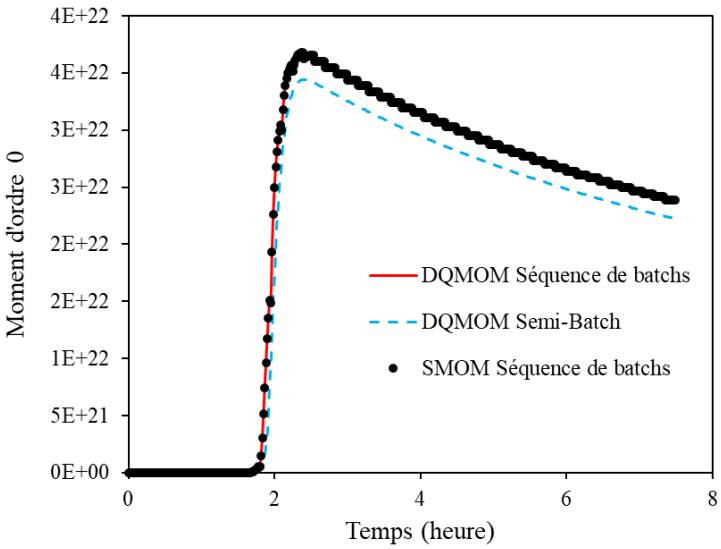


Figure A4. 5: Comparaison de l'évolution temporelle du moment d'ordre 0 lors de la précipitation de C-S-H

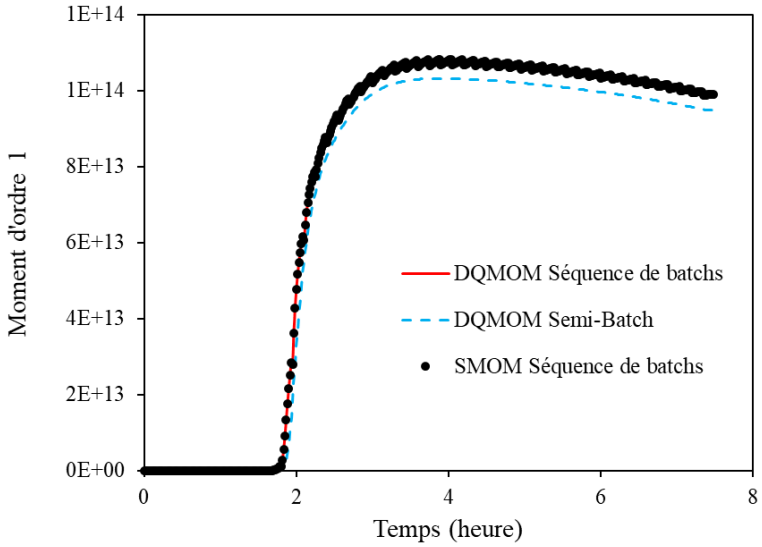


Figure A4. 6 : Comparaison l'évolution temporelle du moment d'ordre 1 lors de la précipitation de C-S-H

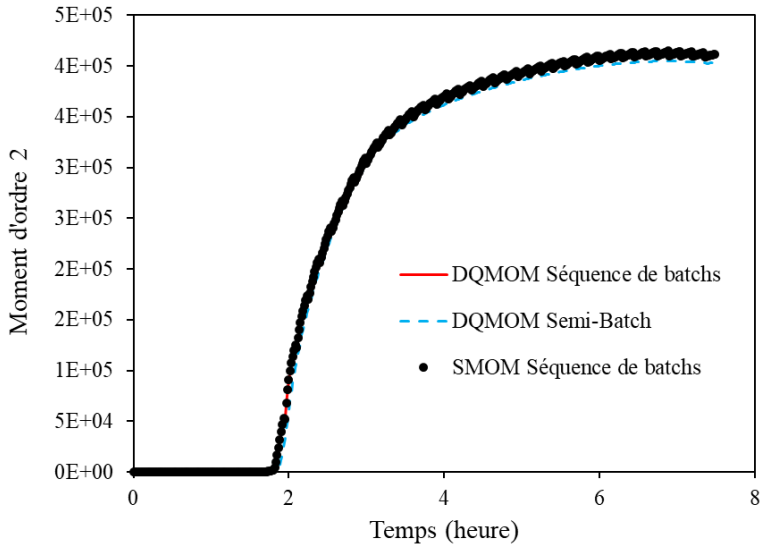


Figure A4. 7 : Comparaison de l'évolution temporelle du moment d'ordre 2 lors de la précipitation de C-S-H

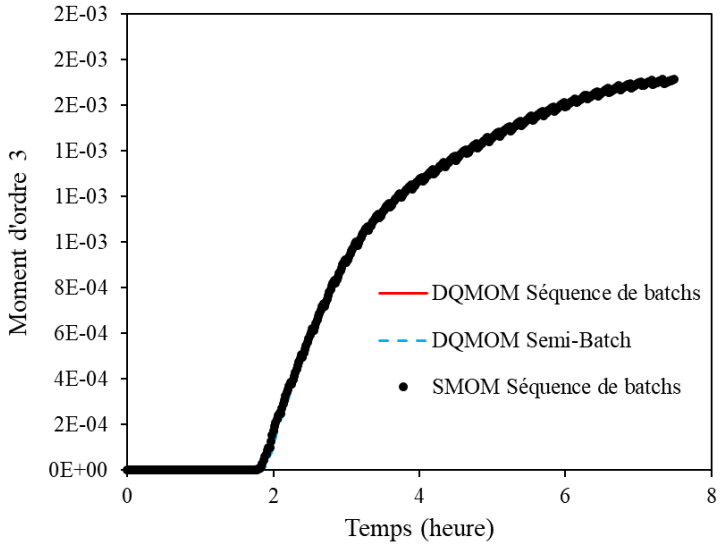


Figure A4. 8 : Comparaison de l'évolution temporelle du moment d'ordre 3 lors de la précipitation de C-S-H

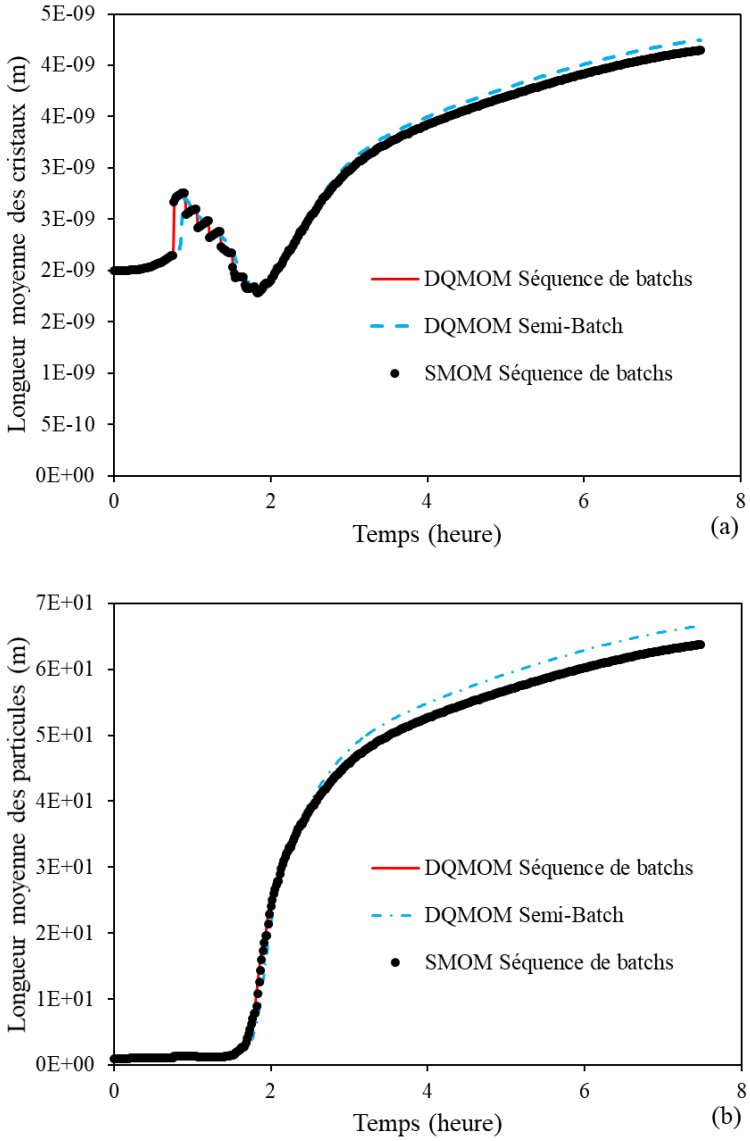


Figure A4. 9: Comparaison de l'évolution temporelle des longueurs moyennes (a) des cristaux et (b) des particules lors de la précipitation de C-S-H

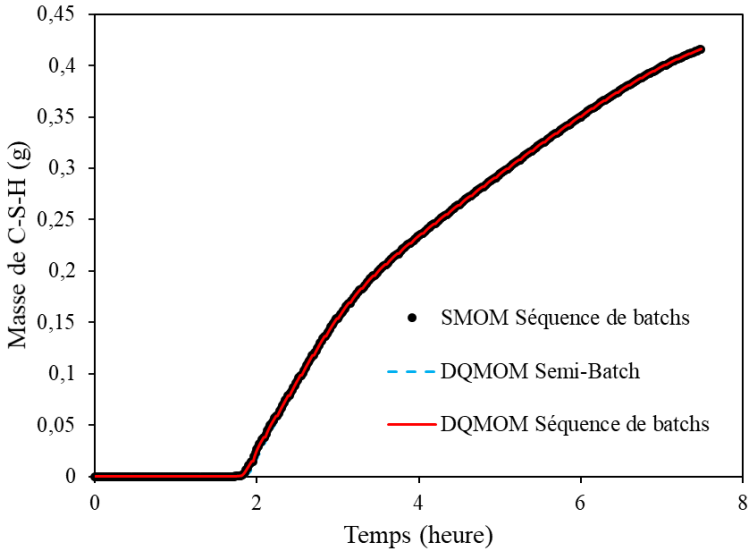
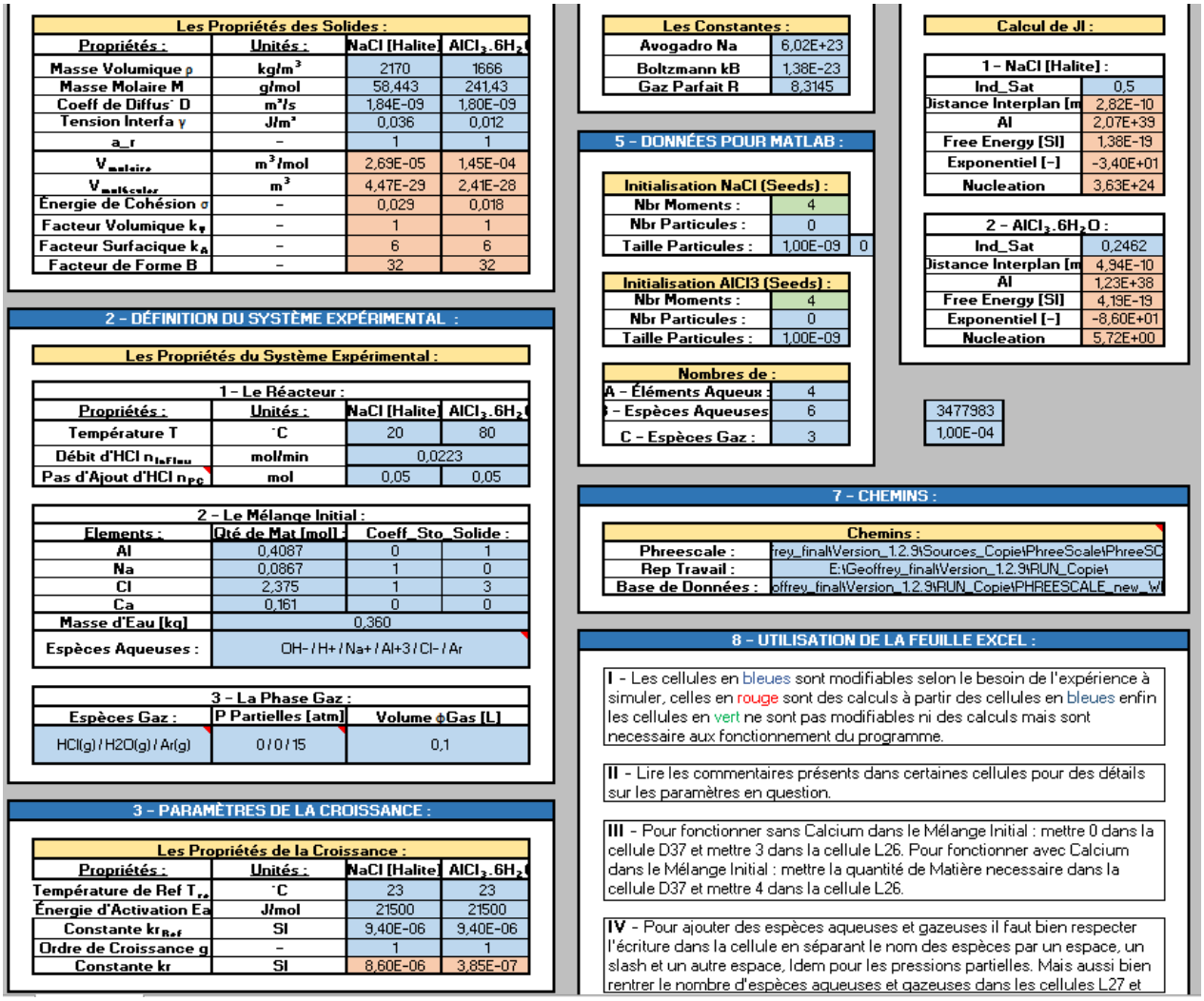


Figure A4. 10 : Comparaison de l'évolution temporelle de la masse de C-S-H précipitée

A4.5. Interface Excel de l'outil de simulation de la précipitation de $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$



Les Propriétés des Solides :

Propriétés :	Unités :	NaCl [Halite]	$AlCl_3.6H_2$
Masse Volumique ρ	kg/m³	2170	1666
Masse Molaire M	g/mol	58,443	241,43
Coeff de Diffus° D	m²/s	1,84E-09	1,80E-09
Tension Interfa γ	J/m²	0,036	0,012
a_r	-	1	1
$V_{molaire}$	m³/mol	2,69E-05	1,45E-04
$V_{molécule}$	m³	4,47E-29	2,41E-28
Énergie de Cohésion σ	-	0,029	0,018
Facteur Volumique k_v	-	1	1
Facteur Surfacique k_A	-	6	6
Facteur de Forme B	-	32	32

2 - DÉFINITION DU SYSTÈME EXPÉRIMENTAL :

Les Propriétés du Système Expérimental :

1 - Le Réacteur :

Propriétés :	Unités :	NaCl [Halite]	$AlCl_3.6H_2$
Température T	°C	20	80
Débit d'HCl n_{InFlux}	mol/min	0,0223	
Pas d'Ajout d'HCl n_{pc}	mol	0,05	0,05

2 - Le Mélange Initial :

Elements :	Qté de Mat [mol] :	Coeff_Sto_Solide :	
Al	0,4087	0	1
Na	0,0867	1	0
Cl	2,375	1	3
Ca	0,161	0	0
Masse d'Eau [kg]	0,360		
Espèces Aqueuses :	OH- / H+ / Na+ / Al+3 / Cl- / Ar		

3 - La Phase Gaz :

Espèces Gaz :	P Partielles [atm]	Volume ϕGas [L]
HCl(g) / H2O(g) / Ar(g)	0 / 0 / 15	0,1

3 - PARAMÈTRES DE LA CROISSANCE :

Les Propriétés de la Croissance :

Propriétés :	Unités :	NaCl [Halite]	$AlCl_3.6H_2$
Température de Ref T_{ref}	°C	23	23
Énergie d'Activation Ea	J/mol	21500	21500
Constante kr_{Ref}	SI	9,40E-06	9,40E-06
Ordre de Croissance g	-	1	1
Constante kr	SI	8,60E-06	3,85E-07

Les Constantes :

Avogadro Na	6,02E+23
Boltzmann kB	1,38E-23
Gaz Parfait R	8,3145

5 - DONNÉES POUR MATLAB :

Initialisation NaCl (Seeds) :

Nbr Moments :	4	
Nbr Particules :	0	
Taille Particules :	1,00E-09	0

Initialisation AlCl3 (Seeds) :

Nbr Moments :	4
Nbr Particules :	0
Taille Particules :	1,00E-09

Nombres de :

A - Éléments Aqueux :	4
B - Espèces Aqueuses :	6
C - Espèces Gaz :	3

Calcul de JI :

1 - NaCl [Halite] :

Ind_Sat	0,5
Distance Interplan [m	2,82E-10
AI	2,07E+39
Free Energy [SI]	1,38E-19
Exponentiel [-]	-3,40E+01
Nucleation	3,63E+24

2 - $AlCl_3.6H_2O$:

Ind_Sat	0,2462
Distance Interplan [m	4,94E-10
AI	1,23E+38
Free Energy [SI]	4,19E-19
Exponentiel [-]	-8,60E+01
Nucleation	5,72E+00

3477983

1,00E-04

7 - CHEMINS :

Chemins :

Phreescale :	frey_final\Version_1.2.9\Sources_Copie\PhreeScale\PhreeSC
Rep Travail :	E:\Geoffrey_final\Version_1.2.9\RUN_Copie\
Base de Données :	offrey_final\Version_1.2.9\RUN_Copie\PHREESCALE_new_W

8 - UTILISATION DE LA FEUILLE EXCEL :

I - Les cellules en bleues sont modifiables selon le besoin de l'expérience à simuler, celles en rouge sont des calculs à partir des cellules en bleues enfin les cellules en vert ne sont pas modifiables ni des calculs mais sont necessaire aux fonctionnement du programme.

II - Lire les commentaires présents dans certaines cellules pour des détails sur les paramètres en question.

III - Pour fonctionner sans Calcium dans le Mélange Initial : mettre 0 dans la cellule D37 et mettre 3 dans la cellule L26. Pour fonctionner avec Calcium dans le Mélange Initial : mettre la quantité de Matière necessaire dans la cellule D37 et mettre 4 dans la cellule L26.

IV - Pour ajouter des espèces aqueuses et gazeuses il faut bien respecter l'écriture dans la cellule en séparant le nom des espèces par un espace, un slash et un autre espace, Idem pour les pressions partielles. Mais aussi bien rentrer le nombre d'espèces aqueuses et gazeuses dans les cellules L27 et

Figure A4. 11: Tableau Excel regroupant les propriétés des solides, la composition de la solution de départ et les conditions opératoires des deux étapes de précipitation, ainsi que les paramètres des lois de croissance et nucléation

A4.6. Organigramme du programme de simulation de la cristallisation de $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$

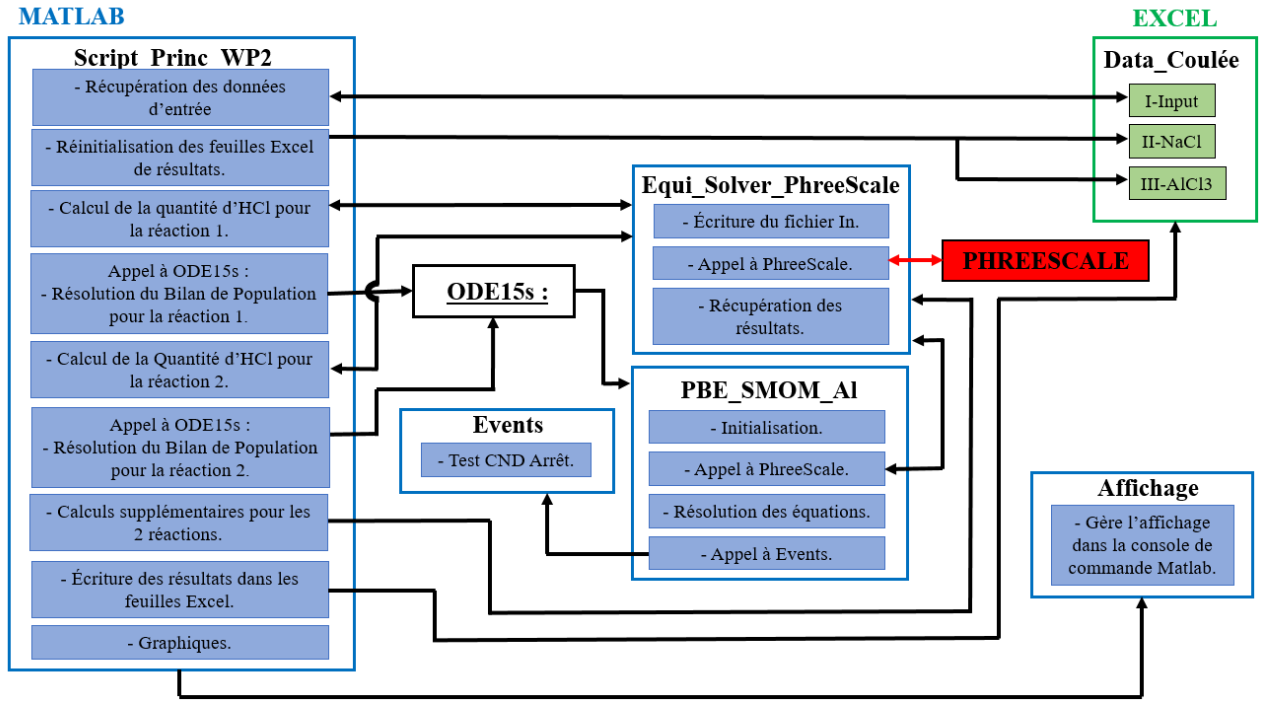


Figure A4. 12: : Organigramme du programme de simulation de la cristallisation de $NaCl_{(s)}$ et $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$

A4.7. Evolution de l'indice de saturation de $AlCl_3.6H_2O_{(s)}$ au cours du temps pour l'étude de sensibilité réalisée en l'absence de nucléation secondaire (cf. § III.2.5.c et III.2.5.d)

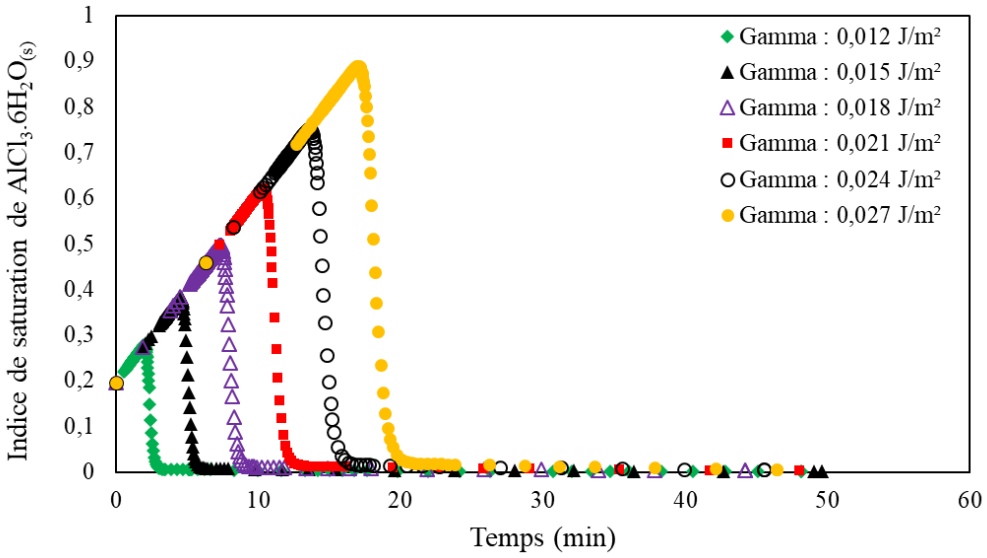


Figure A4. 13 : Évolution temporelle de l'indice de saturation de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl), en fonction de la valeur de la tension interfaciale solide-liquide γ (les autres paramètres étant fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

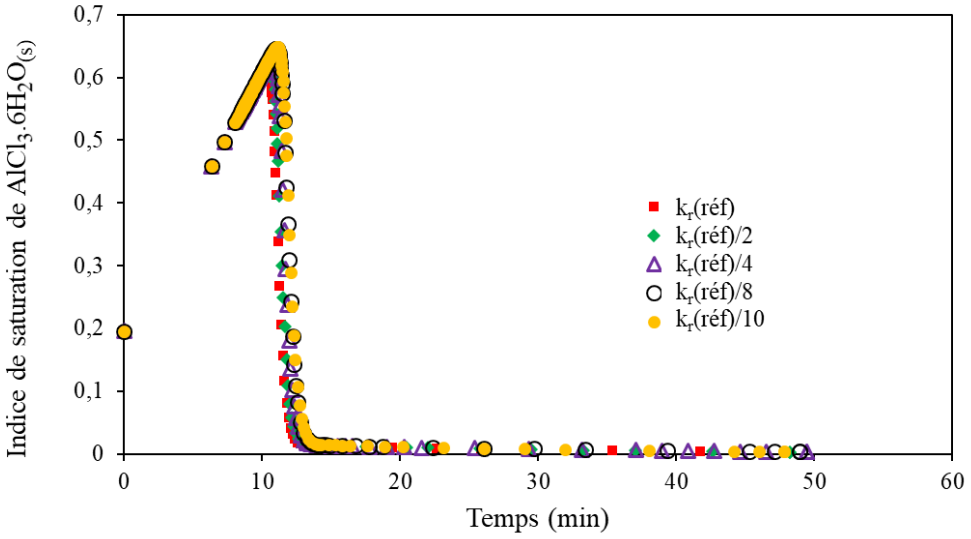


Figure A4. 14 : Évolution temporelle de l'indice de saturation de $AlCl_3{\cdot}6H_2O_{(s)}$ dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la valeur de la constante de vitesse de croissance k_r (les autres paramètres étant fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

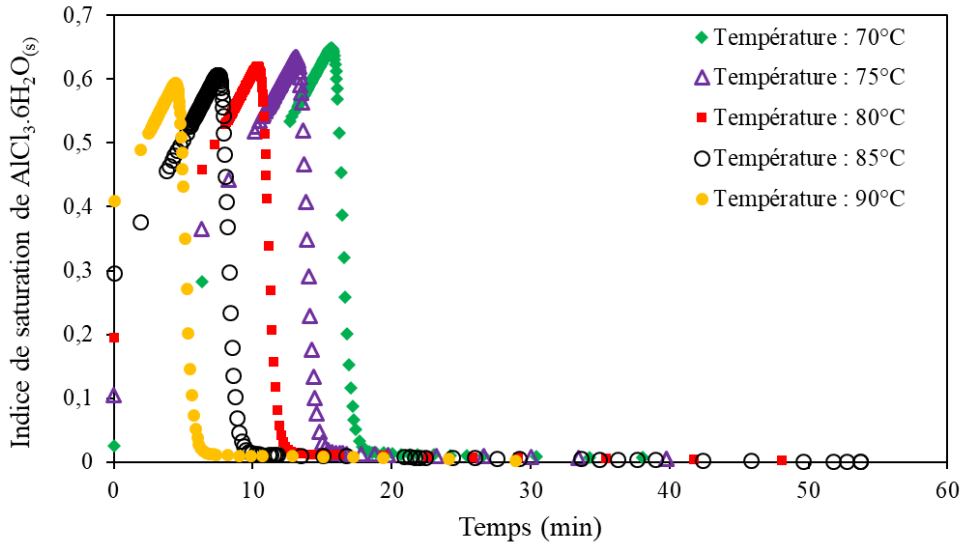


Figure A4. 15 : Évolution temporelle de l'indice de saturation de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la température (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

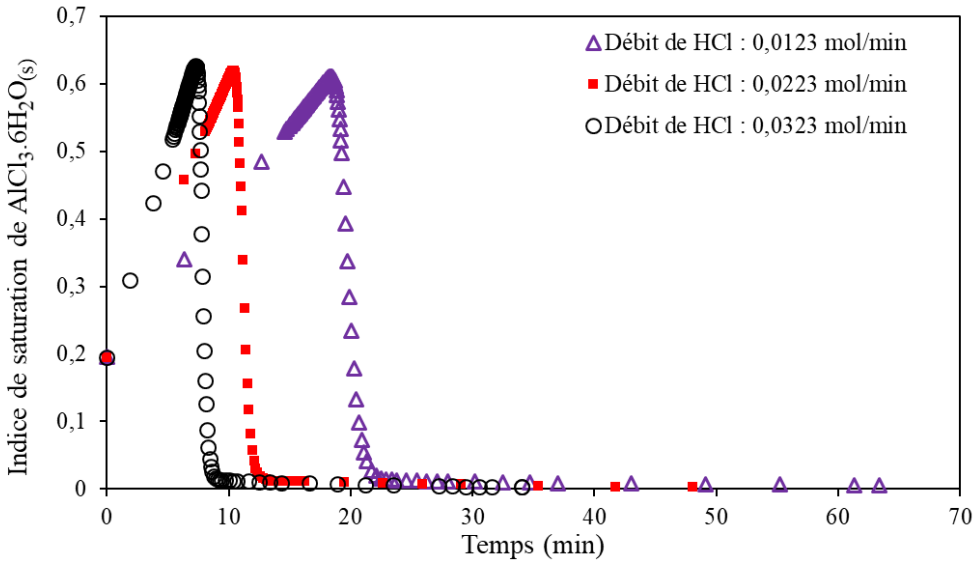


Figure A4. 16 : Évolution temporelle de l'indice de saturation de $AlCl_3 \cdot 6H_2O_{(s)}$ dans la seconde étape (avec une alimentation continue de HCl) en fonction de la vitesse d'ajout de HCl (paramètres de cristallisation fixés aux valeurs du Tableau 4-7)

ANNEXES DU CHAPITRE 5

A5.1 Températures des 10 plateaux de la colonne de distillation utilisée pour la récupération préliminaire de HCl

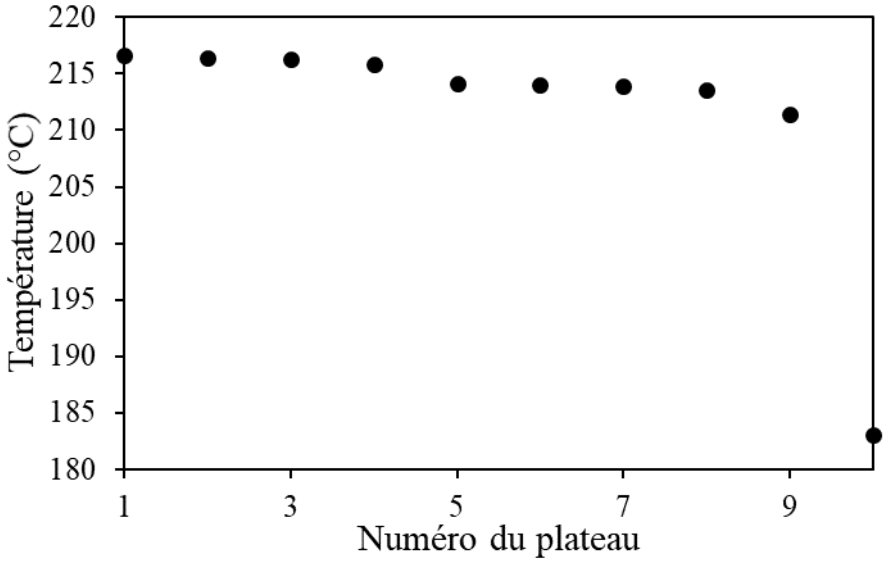


Figure A5. 1 : Evolution de la température le long de la colonne de distillation d'une solution aqueuse renfermant HCl et des sels, fonctionnant dans les conditions listées dans le chapitre 5 (cf. Tableau 5-5). NB : le plateau 1 est le bouilleur

A5.2 Détermination de la constante d'équilibre de complexation de HCl avec la TOA en phase organique pour le système TOA-MIBK

A partir de leurs données d'équilibre pour le système HCl-H2O-TOA-MIBK, Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a) ont déterminé la constante d'équilibre de complexation de HCl avec la TOA, K_c (à 25°C) correspondant à la réaction suivante :

$$3\ H_3O^+_{(aq)} + 3\ Cl^-_{(aq)} + 3\ TOA_{(org)} + 6\ H_2O = [(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]_{(org)} \qquad (A5.1)$$

soit

$$K_c = \frac{\left(a_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]}\right)_{(org)}}{\left(a_{H_3O^+}\right)^3_{(aq)} \cdot \left(a_{Cl^-}\right)^3_{(aq)} \cdot \left(a_{TOA}\right)^3_{(org)} \cdot \left(a_{H_2O}\right)^6_{(aq)}} \qquad (A5.2)$$

Le modèle de transfert réactif de l'acide présenté au chapitre 5 suppose quant à lui que la réaction de complexation entre HCl et l'amine est une réaction homogène en phase organique qui fait intervenir HCl sous sa forme moléculaire comme intermédiaire réactionnel.

Pour simplifier le problème, nous avons d'abord considéré que $\left(a_{H_2O}\right)_{(aq)} \sim 1$ et que le transfert de l'eau en phase organique n'est pas limitant. Dans ces conditions, la présence d'eau dans le complexe n'est considérée qu'au travers d'un simple bilan de masse traduisant sa consommation. On fait donc abstraction de sa présence pour la détermination de la constante d'équilibre selon l'équation :

$$(HCl_{mol})_{(org)} + TOA_{(org)}\ (+3\ H_2O) = \frac{1}{3}\ ((HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9)_{(org)} \qquad (A5.3)$$

« $(HCl_{mol})_{(org)}$ » désignant l'espèce moléculaire de HCl dissoute dans la phase organique.

Par ailleurs, l'écriture des bilans de matière en phase organique fait appel à des concentrations. On cherche donc à exprimer la constante d'équilibre de complexation pour la réaction précédente selon :

$$K_{complexation} = \frac{\left(C_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]}\right)^{\frac{1}{3}}_{(org)}}{\left(C_{HCl,mol}\right)_{(org)} \cdot \left(C_{TOA}\right)_{(org)}} \qquad (A5.4)$$

Pour ce faire, nous sommes donc repartis des molalités à l'équilibre mesurées par Schunk et Maurer soit $\tilde{m}^{aq}_{HCl,tot}$, $\tilde{m}^{org}_{HCl,tot}$ et $\tilde{m}^{org}_{TOA,tot}$ désignant respectivement la molalité totale de HCl en phase aqueuse et en phase organique, et la molalité totale de la TOA en phase organique (libre et complexée). Il est à noter que la molalité en phase organique est exprimée par masse de solvant, donc de MIBK.

Nous avons ici exploité leurs données pour le mélange à 20% massique de TOA dans la MIBK, mis en contact avec des solutions aqueuses dont la concentration en HCl varie entre 0,01 et 5,02% massique.

Les bases de données des logiciels thermodynamiques PHREEQC et OLI System permettent d'obtenir :

- **La constante de dissociation de HCl dans l'eau selon :**

$$HCl_{(aq)} = H^{+}{}_{(aq)} + Cl^{-}{}_{(aq)} \quad (A5.5)$$

$$K_{diss} = \frac{(a_{H^+})_{aq} \cdot (a_{Cl^-})_{aq}}{(a_{HCl})_{aq}} \quad (A5.6)$$

- **Les coefficients d'activités** de HCl et de H^+ et Cl^- en phase aqueuse

- **Le « coefficient de partition physique » K_P de HCl moléculaire entre phase organique et phase aqueuse**, traduisant l'équilibre thermodynamique entre les deux phases, pour cette espèce, **en l'absence de réaction** :

$$HCl_{mol(aq)} = HCl_{mol(org)} \quad (A5.7)$$

et défini en molalités :

$$K_p^{(m)} = \frac{(m_{HCl,mol})_{(org)}}{(m_{HCl,mol})_{(aq)}} \quad (A5.8)$$

La démarche de calcul adoptée a alors été la suivante :

1. A partir de $\tilde{m}^{aq}_{HCl,tot}$ fourni par les auteurs, et du calcul d'équilibre de dissociation réalisé par PHREEQC/Thermoddem, on détermine la molalité de HCl moléculaire en phase aqueuse correspondante $(m_{HCl,mol})_{(aq)}$.

2. Le coefficient de partition $K_p^{(m)}$ obtenu à partir de calculs d'équilibre réalisés avec le logiciel OLI System permet de déduire la molalité de cette espèce moléculaire dans la phase organique : $(m_{HCl,mol})_{(org)}$.

3. Afin de déterminer la molalité du complexe dans la phase organique à l'équilibre, $(m_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]})_{(org)}$, on utilise la relation bilan suivante :

$$\tilde{m}^{org}_{HCl,tot} = (m_{HCl,mol})_{(org)} + 3 \cdot (m_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]})_{(org)} \quad (A5.9)$$

(le coefficient 3 pour le complexe provient ici de la stœchiométrie de la réaction de complexation)

4. A partir de $\tilde{m}^{org}_{TOA,tot}$ et $(m_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]})_{(org)}$, on déduit la molalité de la TOA libre dans la phase organique $(m_{TOA})_{(org)}$ puisque :

$$\tilde{m}^{org}_{TOA,tot} = (m_{TOA})_{(org)} + 3 \cdot (m_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9}})_{(org)} \quad (A5.10)$$

5. En faisant également l'hypothèse que le rapport des coefficients d'activité en phase organique est égal à 1, on peut donc calculer, pour chaque condition d'équilibre fourni par les auteurs, la constante d'équilibre de la réaction (A5.3) exprimée en molalités :

$$K'_{complexation} = \frac{\left(m_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]}\right)^{\frac{1}{3}}_{(org)}}{\left(m_{HCl,mol}\right)_{(org)}.\left(m_{TOA}\right)_{(org)}} \qquad (A5.11)$$

La réaction, décrite en (A5.3) et associée aux constantes d'équilibre $K_{complexation}$ (exprimée en concentrations) et $K'_{complexation}$ (exprimée en molalités), suppose, comme l'ont conclu Schunk et Maurer, que le complexe formé est un trimère. Cela peut compliquer par contre l'estimation du facteur d'accélération du transfert de HCl (à cause du facteur 1/3) ; c'est pourquoi nous avons aussi examiné s'il était possible, sans trop d'erreur, de considérer la formation d'un monomère selon :

$$(HCl_{mol})_{(org)} + TOA_{(org)}\ (+3\ H_2O) = ((HCl).(TOA).(H_2O)_3)_{(org)} \qquad (A5.12)$$

Le cas échéant, la valeur de la constante de complexation associée, estimée à partir des données d'équilibre des auteurs, doit pouvoir être considérée comme une constante dans la plage de concentrations de HCl considérée. Une démarche analogue à celle précédemment décrite, mais appliquée à la stoechiométrie de la réaction décrite en (A5.12), a donc été aussi appliquée pour le cas du monomère. La Figure A5. 2 représente les valeurs de la « constante » d'équilibre de complexation calculées à partir des données d'équilibre de Schunk et Maurer pour les deux cas considérés : monomère et trimère.

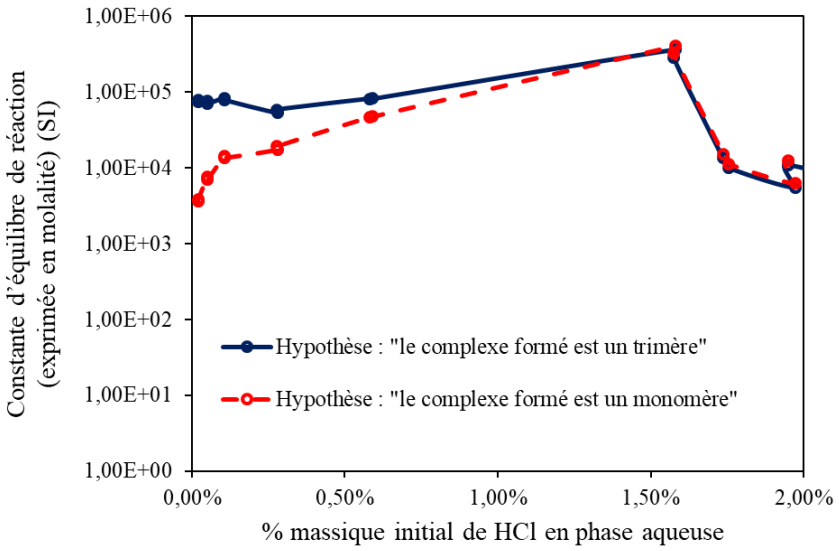


Figure A5. 2 : Influence de la stoechiométrie du complexe sur la valeur de la « constante » d'équilibre de complexation en phase organique, calculée d'après les mesures de Schunk et (Schunk and Maurer, 2003a) pour le mélange à 20% massique de TOA dans la MIBK (T = 25°C)

On constate sur cette figure qu'on obtient une valeur de K'$_{complexation}$ relativement stable sur les premiers points lorsque l'on suppose que le complexe formé est un trimère, contrairement à l'hypothèse du monomère. Le complexe ne peut donc pas être considéré comme un monomère.

Cependant, à partir d'une concentration massique initiale de HCl en phase aqueuse de 1% environ, la valeur de K'$_{complexation}$ varie aussi fortement pour le cas du trimère. Cela vient du fait qu'à partir de ce point, avec les conditions d'extraction appliquées par les auteurs, l'amine devient entièrement chargée par l'acide et la quantité totale de HCl en phase organique à l'équilibre n'augmente plus lorsqu'on ajoute HCl au système. Cela se traduit par une stagnation, puis une chute du coefficient de partage (ou d'extraction réactive) de HCl, défini par $\tilde{m}^{org}_{HCl,tot} / \tilde{m}^{aq}_{HCl,tot}$, ce que l'on retrouve bien sur la Figure A5. 3.

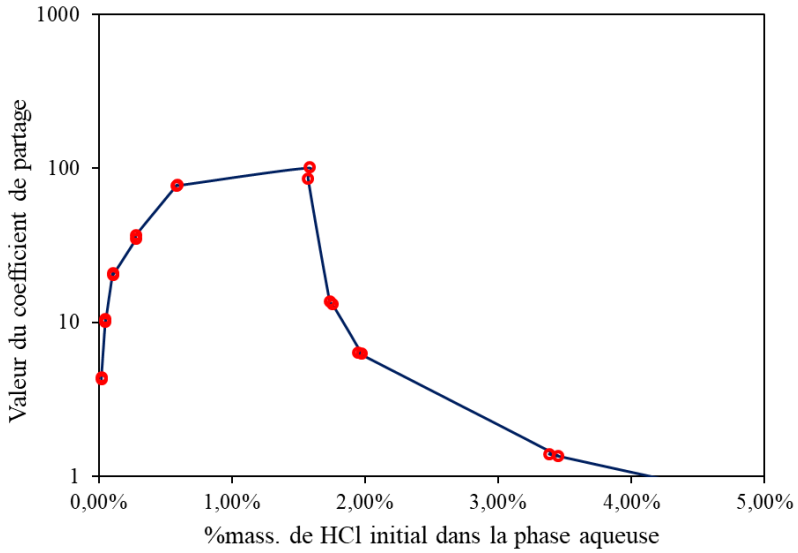


Figure A5. 3 : Influence de l'acidité initiale en phase aqueuse sur la valeur du coefficient de partage de HCl entre phase organique (20% massique de TOA dans la MIBK) et phase aqueuse $\frac{\tilde{m}^{org}_{HCl,tot}}{\tilde{m}^{aq}_{HCl,tot}}$, d'après les expériences de Schunk et Maurer (Schunk and Maurer, 2003a). T = 25°C

Connaissant la concentration massique de la MIBK dans la phase organique pour le mélange considéré (20% en masse de TOA dans la MIBK), nous avons donc obtenu la valeur de la constante de complexation recherchée, exprimée en termes de concentrations :

$$K_{complexation} = \frac{\left(C_{[(HCl)_3.(TOA)_3.(H_2O)_9]}\right)^{\frac{1}{3}}_{(org)}}{\left(C_{HCl,mol}\right)_{(org)}.\left(C_{TOA}\right)_{(org)}} \sim 1{,}425\ (\text{mol.m}^{-3})^{-\frac{5}{3}} \quad \text{à } 25°C \qquad (A5.13)$$

NB : Cette valeur est directement liée à la valeur de la constante de dissociation de HCl sélectionnée (ici celle de la base Thermoddem de PHREEQC, avec $\log_{10}(K_{diss}) = 0{,}7$).

A5.3 Démonstration des expressions du facteur d'accélération du transfert ϕ et du rapport F_{LL} du flux molaire transféré au sein de la phase organique à celui transféré à l'interface pour une réaction équilibrée, d'après Onda et coll. (1970)

Comme mentionné dans le chapitre 5, Onda et coll. (Onda et al., 1970) ont déterminé une expression générale du facteur d'accélération du transfert ϕ, dans le cas de la théorie du film, pour une réaction équilibrée du type :

$$\gamma_A A + \gamma_B B \leftrightharpoons \gamma_E E + \gamma_F F \qquad (A5.14)$$

A est l'espèce transférée et B est le co-réactif n'existant que dans la phase réactive où A est transféré, E et F sont les produits formés qui ne sont également présents que dans la phase réactive.

La loi de vitesse de réaction correspondante s'écrit :

$$R = k_1 C_A^m C_B^n - k_2 C_E^p C_F^q \qquad (A5.15)$$

On rappelle que le facteur ϕ est obtenu à partir de la densité de flux de l'espèce A à l'interface $\left(N_A = -D_A.(\frac{dC_A}{dx})_{x=0}\right)$ selon :

$$\phi = -\frac{D_A}{k_L C_{L,A,i}} \cdot (\frac{dC_A}{dx})_{x=0} \qquad (A5.16)$$

avec D_A le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce A dans la phase réactive, k_L son coefficient de transfert, $C_{L,A,i}$ la concentration de A dans la phase réactive à l'interface, x_L l'épaisseur du film de transfert physique, et $0 \leq x \leq x_L$.

Cette annexe détaille la démonstration de l'expression du facteur d'accélération du transfert fournie par Onda et coll. (Onda et al., 1970) et généralise l'approche à la détermination du rapport F_{LL} défini par :

$$F_{LL} = \frac{(N_A)_{x=x_L}}{(N_A)_{x=0}} = \frac{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=x_L}}{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=0}} \qquad (A5.17)$$

En supposant un régime quasi-stationnaire dans le film de transfert (stagnant), les bilans de matière sur les différentes espèces s'écrivent :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = \gamma_A (k_1 \cdot {C_A}^m \cdot {C_B}^n - k_2 \cdot {C_E}^p \cdot {C_F}^q) \qquad (A5.18)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = \gamma_B (k_1 \cdot {C_A}^m \cdot {C_B}^n - k_2 \cdot {C_E}^p \cdot {C_F}^q) \qquad (A5.19)$$

$$D_E \frac{d^2 C_E}{dx^2} = -\gamma_E (k_1 \cdot {C_A}^m \cdot {C_B}^n - k_2 \cdot {C_E}^p \cdot {C_F}^q) \quad (A5.20)$$

$$D_F \frac{d^2 C_F}{dx^2} = -\gamma_F (k_1 \cdot {C_A}^m \cdot {C_B}^n - k_2 \cdot {C_E}^p \cdot {C_F}^q) \quad (A5.21)$$

avec $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_E$ et γ_F les coefficients stœchiométriques (en valeur absolue).

La combinaison de (A5.18) et (A5.20) conduit à :

$$\frac{D_E}{\gamma_E} \frac{d^2 C_E}{dx^2} + \frac{D_A}{\gamma_A} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad (A5.22)$$

Ces équations sont associées aux conditions aux limites suivantes :

- en x=0 (interface liquide-liquide pour notre cas), $C_A=C_{L,A,i}$, $C_B=C_{L,B,i}$, $C_E=C_{L,E,i}$ et $C_F=C_{L,F,i}$, ainsi que $\frac{dC_B}{dx} = 0$, $\frac{dC_E}{dx} = 0$ et $\frac{dC_F}{dx} = 0$
- en $x=x_L$ (extrémité du film côté phase organique ici), $C_A=C_{L,A}$, $C_B=C_{L,B}$,$C_E=C_{L,E}$ et $C_F=C_{L,F}$.

On pose $q_A = \frac{C_{L,A}}{C_{LA,i}}$, $q_B = \frac{C_{L,B}}{C_{L,A,i}}$, $q_E = \frac{C_{L,E}}{C_{L,A,i}}$ $\nu_E = \frac{\gamma_E}{\gamma_A}$, et $r_E = \frac{D_E}{D_A}$

La résolution de l'équation (A5.22) grâce aux conditions aux limites conduit à :

$$C_E = \alpha - \beta \cdot x - \frac{\nu_E}{r_E} C_A \quad (A5.23)$$

Où $\frac{\alpha}{C_{L,A,i}} = q_E + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot q_A + \frac{\nu_E}{D_E} \cdot \frac{N_A}{C_{L,A,i}} \cdot x_L$

et $\frac{\beta}{C_{L,A,i}} = \frac{N_A}{C_{L,A,i}} \cdot \frac{\nu_E}{D_E}$

(puisque $k_L = D_A / x_L$) cela donne $\frac{\alpha}{C_{L,A,i}} = q_E + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot q_A + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot \phi$ et $\frac{\beta}{C_{L,A,i}} = \frac{\phi}{x_L} \cdot \frac{\nu_E}{r_E}$

Onda et coll. proposent de linéariser l'équation (A5.18) selon :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{2}{m+1} \gamma_A \cdot k_1 \cdot {C_{L,A,i}}^{m-1} \cdot {C_{L,B,i}}^n \cdot C_A - \frac{2}{p+1} \gamma_A \cdot k_2 \cdot {C_{L,E,i}}^{p-1} \cdot {C_{L,F,i}}^q \cdot C_E \quad (A5.24)$$

En combinant (A5.23) et (A5.24), on obtient une équation différentielle en C_A :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{2}{m+1} \gamma_A \cdot k_1 \cdot {C_{L,A,i}}^{m-1} \cdot {C_{L,B,i}}^n \cdot C_A - \frac{2}{p+1} \gamma_A \cdot k_2 \cdot {C_{L,E,i}}^{p-1} \cdot {C_{L,F,i}}^p \cdot (\alpha - \beta \cdot x - \frac{\nu_E}{r_E} \cdot C_A) \quad (A5.25)$$

On pose :

$$M = \frac{2}{m+1} \frac{\gamma_A \cdot k_1 \cdot {C_{L,A,i}}^{m-1} \cdot {C_{L,B}}^n}{D_A} \cdot x_L^2 \; ; \; M_2 = M \left(\frac{C_{L,B,i}}{C_{L,A,i} \cdot q_B} \right)^n \cdot (1 + \frac{m+1}{p+1} \frac{\nu_E}{r_E} T) \; ; \; T = \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{C_{L,E,i}^{p-1} \cdot C_{L,F,i}^q}{C_{L,B,i}^n \cdot C_{L,A,i}^{m-1}} \right)$$

et $\mu = \frac{\frac{m+1}{p+1} \cdot T}{1 + \frac{m+1}{p+1} \cdot \frac{\nu_E}{r_E} \cdot T}$

L'équation (A5.25) devient alors :

$$\frac{d^2C_A}{dz^2} = M_2 \cdot C_A + M_2 \cdot \mu \cdot (\beta \cdot x_L \cdot z - \alpha) \qquad (A5.26)$$

où $z = \frac{x}{x_L}$

L'équation (A5.26) est une équation différentielle du second degré avec un second membre.

On détermine la solution de l'équation homogène correspondante (sans second membre) et une solution particulière, ce qui conduit à :

$$\frac{C_A}{C_{L,A,i}} = A_1 \sinh\left(\sqrt{M_2}z\right) + A_2 \sinh\left(\sqrt{M_2}(1-z)\right) + \mu \cdot \left(-\frac{\beta \cdot x_L \cdot z}{C_{L,A,i}} + \frac{\alpha}{C_{L,A,i}}\right) \qquad (A5.27)$$

où $\frac{\alpha}{C_{L,A,i}} = q_E + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot q_A + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot \phi$ et $\frac{\beta \cdot x_L}{C_{L,A,i}} = \phi \cdot \frac{\nu_E}{r_E}$

En z = 0, on a :

$$\frac{C_A}{C_{L,A,i}} = A_2 \sinh\left(\sqrt{M_2}\right) + \mu \cdot \left(q_E + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot q_A + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot \phi\right) = 1 \qquad (A5.28)$$

En z = 1, on a :

$$\frac{C_A}{C_{L,A,i}} = A_1 \sinh\left(\sqrt{M_2}\right) + \mu \cdot \left(q_E + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot q_A\right) = q_A \qquad (A5.29)$$

On en déduit les expressions de A_1 et A_2 :

$$A_1 = \frac{q_A - \mu \cdot \left(q_E + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot q_A\right)}{\sinh\left(\sqrt{M_2}\right)} \text{ et } A_2 = \frac{1 - \mu \cdot \left(q_E + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot q_A + \frac{\nu_E}{r_E} \cdot \phi\right)}{\sinh\left(\sqrt{M_2}\right)} \qquad (A5.30)$$

Dès lors, on peut obtenir les expressions de ϕ et de F_{LL} d'après leurs définitions respectives :

$$\phi = -\frac{D_A}{k_L \cdot C_{L,A,i}}\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{1}{C_{L,A,i}}\left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{z=0}$$

$$\boldsymbol{\phi = -\left(\sqrt{M_2}A_1 - \sqrt{M_2}A_2 \cosh\left(\sqrt{M_2}\right)\right) + \mu \cdot \frac{\nu_E}{r_E} \cdot \phi} \qquad (A5.31)$$

et

$$\boldsymbol{F_{LL} = \frac{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=x_L}}{\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{x=0}} = \frac{-\frac{1}{C_{L,A,i}} \cdot \left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{z=1}}{\phi} = \frac{-\left(\sqrt{M_2}A_1 \cosh\left(\sqrt{M_2}\right) - \sqrt{M_2}A_2\right) + \mu \cdot \frac{\nu_E}{r_E} \cdot \phi}{\phi}} \qquad (A5.32)$$

L'équation (A5.31) permet, après développement, de retrouver l'expression de ϕ donnée par Onda et coll. (Onda et al., 1970) :

$$\phi = \frac{(1 - q_A)\left(1 + \frac{p+1}{m+1}\frac{r_E}{\nu_E \cdot T}\right) + \frac{r_E}{\nu_E}\left(\frac{p+1}{m+1}\frac{q_A}{T} - q_E\right)\left(1 - \operatorname{sech}\left(\sqrt{M_2}\right)\right)}{1 + \frac{p+1}{m+1}\frac{r_E}{\nu_E \cdot T}\frac{\tanh\left(\sqrt{M_2}\right)}{\left(\sqrt{M_2}\right)}}$$

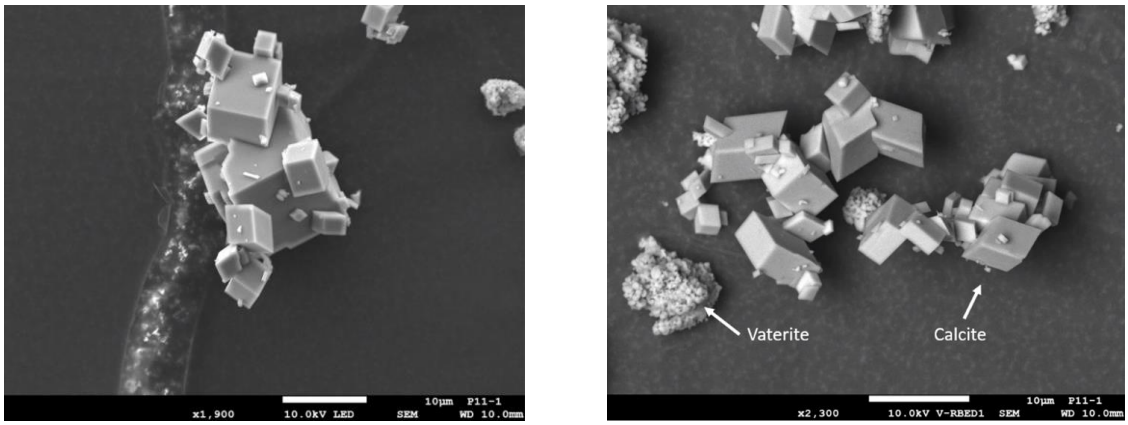
A5.4 Evolution des concentrations de calcium total en solution pour les expériences de Inskeep et Bloom (1985)

Numéro de l'expérience	Temps (min)	$[Ca]_{tot}$ en solution ($mmol.L^{-1}$)
6	0	1,07
	6	0,60
	18,5	0,28
	31	0,19
	47,5	0,13
	75	0,11
11	0	2,14
	4	1,62
	11	1,15
	22,5	0,83
	50	0,46
	110	0,28
54	0	1,07
	4	0,87
	11	0,62
	27	0,32
	56	0,22
	115	0,16
67	0	1,45
	5	1,29
	19	0,98
	44,5	0,71
	84,5	0,51

Tableau A5. 4 : Evolution de la concentration totale du calcium en solution au cours des expériences réalisées par Inskeep et Bloom (Inskeep and Bloom, 1985) pour les conditions du Tableau 5-14 (T = 25°C)

A5.5 Comparaison de la taille des cristaux de calcite prédite par le modèle de précipitation et obtenue expérimentalement à P_{CO2} et pH fixes

Un essai de carbonatation d'une solution aqueuse de $CaCl_2$ (à 0,5 M) a été réalisé à l'IFE dans les conditions suivantes : T = 25°C, P_{CO2} = 1 atm (bullage), pH contrôlé autour de 7 (avec NaOH). Les images MEB des cristaux de carbonate de calcium ainsi obtenus sont montrées à la Figure A5. 5. Elles font apparaître des cristaux rhomboédriques (d'apparence cubique) de calcite (polyphorme majoritaire) et quelques framboïdes de vatérite (comme confirmé par l'analyse DRX, Figure A5. 6). Les cristaux de calcite ont une longueur de l'ordre de 1 à 10 µm et forment de petits aggrégats.



(a) (b)

Figure A5. 5 : Images MEB des cristaux de PCC produits à l'IFE à P_{CO2} et pH fixes (sans ensemensement), dans les conditions décrites ci-dessus (©IFE). Grossissements x1900 (a) et x2300 (b)

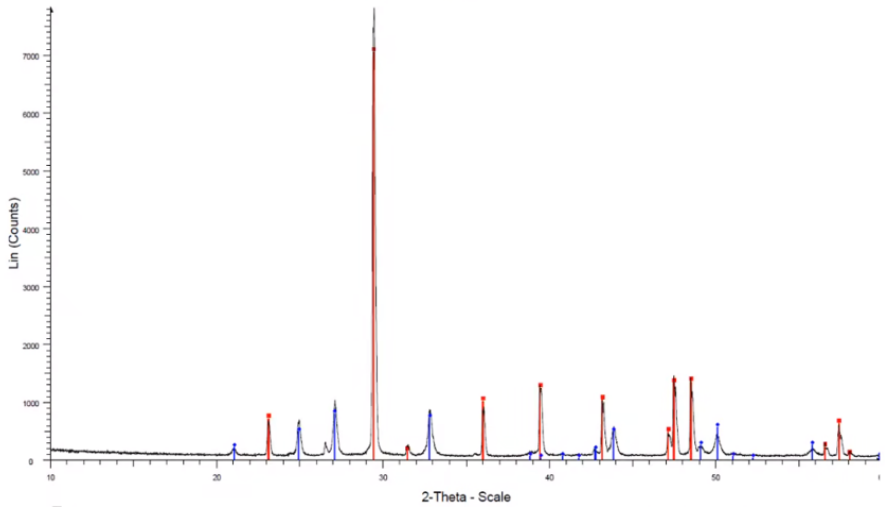


Figure A5. 6 : Diffractogramme des cristaux de PCC produits à l'IFE à P_{CO2} et pH fixes (sans ensemencement), dans les conditions décrites ci-dessus (©IFE). Les raies rouges sont celles de la calcite et les raies bleues celles de la vatérite

Nous avons cherché ici à comparer la taille prédite par le modèle de PBE présenté au paragraphe V du chapitre 5 pour des conditions opératoires voisines (donc en particulier sans ensemencement). La loi de Nancollas et Reddy ayant été sélectionnée pour la croissance cristalline, nous avons fait varier la tension interfaciale solide-liquide autour de la valeur choisie d'après (Söhnel and Garside, 1993) : $\gamma = 0{,}097$ J.m^{-2}.
La Figure A5. 7 montre l'évolution de la longueur moyenne des cristaux pour ces différentes valeurs de γ (entre 0,09 et 0,115 J.m^{-2}).

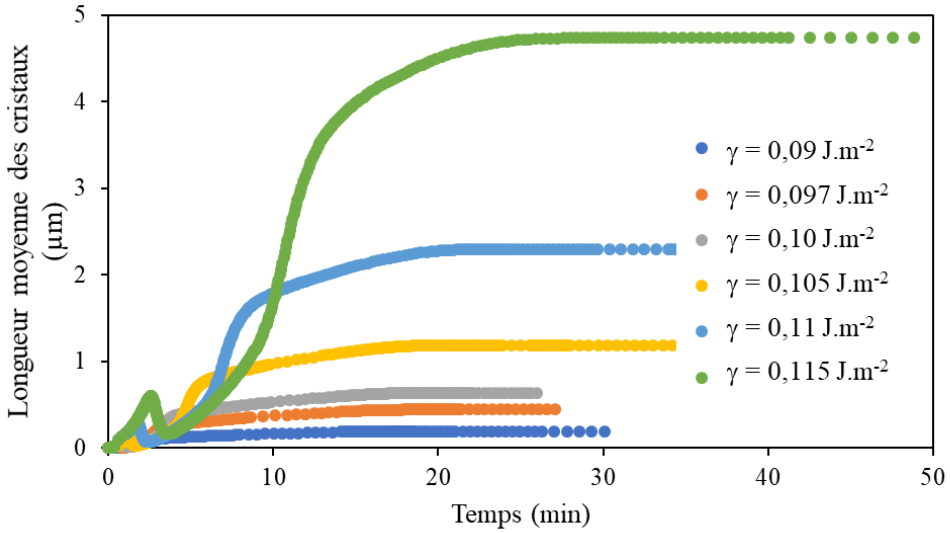


Figure A5. 7 : Evolution temporelle de la longueur moyenne des cristaux en fonction de γ.
T = 25°C, $[CaCl_2]_{(aq)}$ = 0,5 mol.L^{-1}, pH = 7,0, P_{CO2} = 1 bar, k_La = 0,02 s^{-1}

Les longueurs moyennes des cristaux de calcite prédites par le modèle sont comparables à celles observées à la Figure A5-5, entre 1 µm et 10 µm. Même si elle conduit peut-être à une taille un peu sous-estimée, nous avons - compte-tenu de possibles incertitudes sur les conditions fournies au modèle - conservé la valeur de 0,097 J.m^{-2}, la plus élevée parmi celles indiquées dans (Söhnel and Garside, 1993).

A5.6 Evolution du facteur d'accélération calculé dans le modèle couplant carbonatation de $CaCl_2$ et extraction de HCl

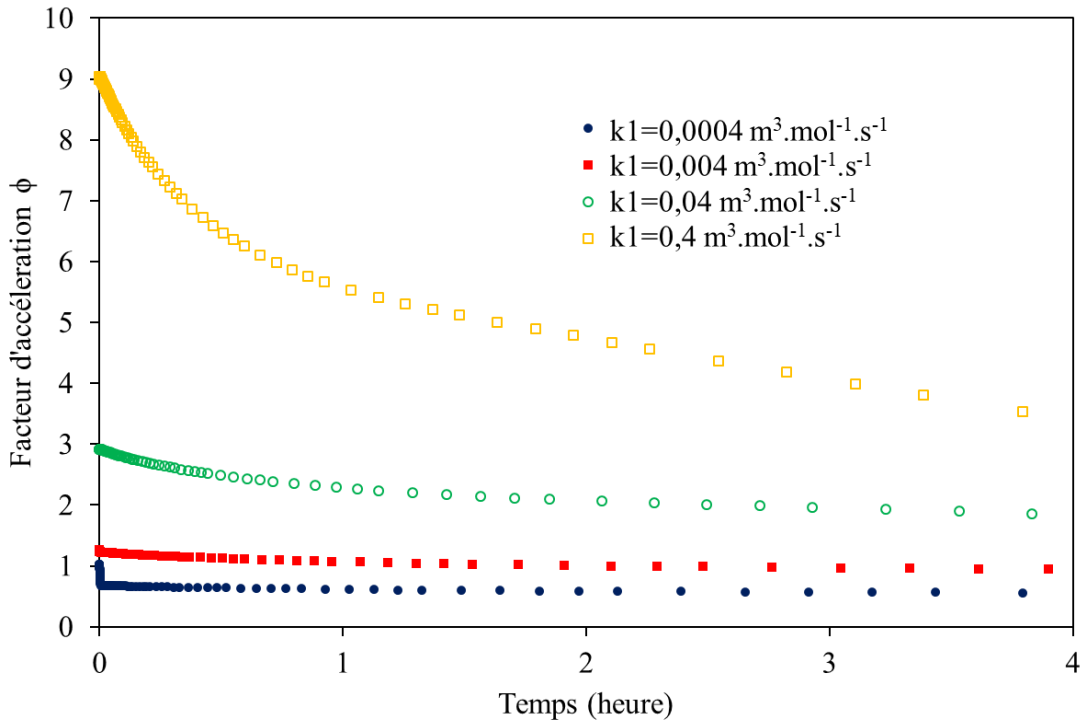
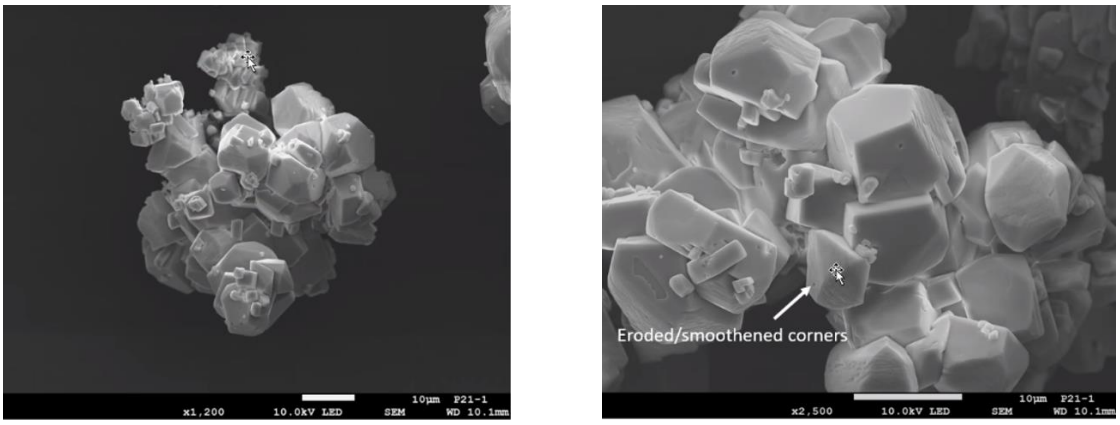


Figure A5. 8 : Evolution temporelle du facteur d'accélération ϕ calculé dans le modèle couplé pour différentes valeurs de k_1 (constante de vitesse de complexation entre HCl et la TOA) à T = 25°C, P_{CO2} = 50 bar et V_{org} / V_{aq} = 4 (les autres paramètres étant fixés aux valeurs indiquées au § VI.1 du chapitre 5)

A5.7 Caractéristiques des cristaux de carbonate de calcium produits à l'IFE à partir d'une solution de $CaCl_2$ mise en contact avec $CO_{2(g)}$ et un mélange TOA-asol/décanol

Les figures ci-dessous montrent les caractéristiques des cristaux de PCC produits par l'IFE dans les conditions opératoires suivantes : T = 25°C, P_{CO2} = 50 barg (bullage), $[CaCl_2]_{(aq)}$ = 0,5 M, V_{org}/V_{aq} = 1, phase organique renfermant 50% en vol. de TOA dans un mélange de 1-décanol et d'asol.

Le carbonate de calcium produit est donc composé ici uniquement de calcite. Les particules formées se présentent sous la forme d'aggrégats de plusieurs dizaines de cristaux. Ceux-ci se distinguent de ceux produits à pH contrôlé avec NaOH (cf. Figure A5-5) de par leur forme arrondie et leurs arêtes émoussées.



(a) (b)

Figure A5. 9 : Images MEB des cristaux de PCC produits à l'IFE sans ensemencement et avec extraction concomittante, dans les conditions décrites ci-dessus (©IFE). Grossissements x1200 (a) et x2500 (b)

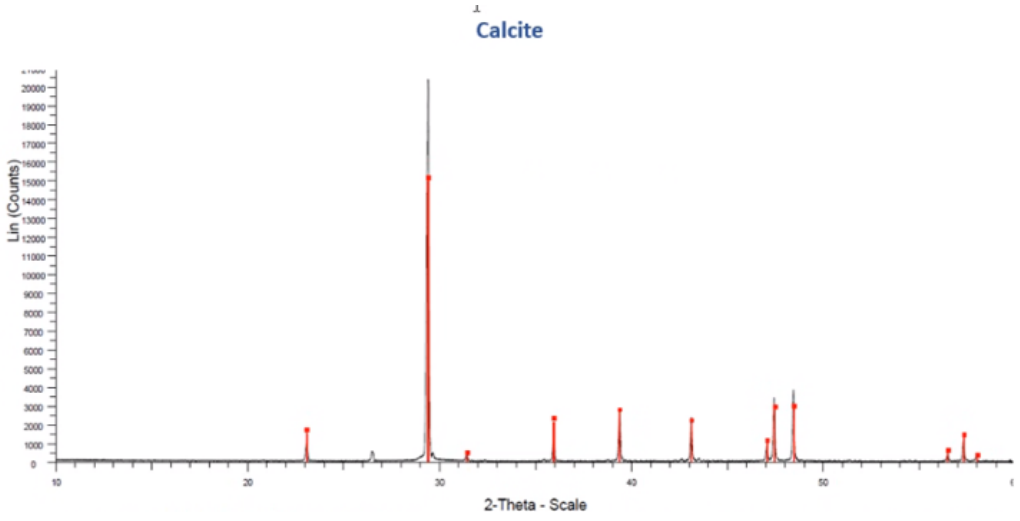


Figure A5. 10 : Diffractogramme des cristaux de PCC produits à l'IFE sans ensemencement et avec extraction concomittante, dans les conditions décrites ci-dessus (©IFE). Les raies rouges sont celles de la calcite

Aamir, E., 2010. Population balance model-based optimal control of batch crystallisation processes for systematic crystal size distribution design (thesis). Loughborough University.
Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. AIChE J. 21, 116–128. https://doi.org/10.1002/aic.690210115
Agrawal, A., Kumari, S., Sahu, K.K., 2008. Liquid–liquid extraction of sulphuric acid from zinc bleed stream. Hydrometallurgy 92, 42–47. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.01.008
Agrawal, S., Dhawan, N., 2021. Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review. Minerals Engineering 171, 107084. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107084
Ahmed, N., Matthies, G., Tobiska, L., 2011. Finite element methods of an operator splitting applied to population balance equations. Journal of Computational and Applied Mathematics 236, 1604–1621. https://doi.org/10.1016/j.cam.2011.09.025
Alkan, G., Xakalashe, B., Yagmurlu, B., Kaußen, F., Friedrich, B., 2017. Conditioning of Red Mud for Subsequent Titanium and Scandium Recovery - A Conceptual Design Study. World of Metallurgy - ERZMETALL 70, 84–91.
Aluminum - 2022 Data - 1989-2021 [WWW Document], n.d. . tradingeconomics. URL https://tradingeconomics.com/commodity/aluminum (accessed 8.24.22).
Andalibi, M.R., 2019. From Experiment to Kinetic and Thermodynamic Modelling of Precipitation: Examples of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) and Gold Nanoparticles. EPFL, Lausanne. https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-7534
Andalibi, M.R., Bowen, P., Carino, A., Testino, A., 2020. Global uncertainty-sensitivity analysis on mechanistic kinetic models: From model assessment to theory-driven design of nanoparticles. Computers & Chemical Engineering 140, 106971. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106971
Andalibi, M.R., Kumar, A., Srinivasan, B., Bowen, P., Scrivener, K., Ludwig, C., Testino, A., 2018. On the mesoscale mechanism of synthetic calcium–silicate–hydrate precipitation: a population balance modeling approach. J. Mater. Chem. A 6, 363–373. https://doi.org/10.1039/C7TA08784E
Anderko, A., Wang, P., Rafal, M., 2002. Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. Fluid Phase Equilibria, Proceedings of the Ninth International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design 194–197, 123–142. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00645-8
André, L., Lassin, A., Lach, A., 2020. A thermodynamic database for the PhreeSCALE software. Version 1.0. DOI: 10.18144/xy83-6848 [WWW Document]. URL http://ressource.brgm.fr/data/data/e99ff46d-5725-4301-a102-b3f1baf5f93c (accessed 5.16.23).
Aranda, A., Mastin, J., 2015. Alumina and carbonate production method from al-rich materials with integrated CO2 utilization. WO2015137823A1.
Arthur, R.C., Savage, D., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M., 2000. Compilation of kinetic data for geochemical calculations (No. JNC-TN--8400-2000-005). Japan Nuclear Cycle Development Inst.
Astarita, G., Savage, D.W., 1980. Theory of chemical desorption. Chemical Engineering Science 35, 649–656. https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80015-7
Azmi, A., 2009. NUMERICAL SOLUTION FOR HEAT EQUATION. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12082.50882
Bale, J.S., Masters, G.J., Hodkinson, I.D., Awmack, C., Bezemer, T.M., Brown, V.K., Butterfield, J., Buse, A., Coulson, J.C., Farrar, J., Good, J.E.G., Harrington, R., Hartley, S., Jones, T.H., Lindroth, R.L., Press, M.C., Symrnioudis, I., Watt, A.D., Whittaker, J.B., 2002. Herbivory in global climate change research: direct effects of rising temperature on insect herbivores. Global Change Biology 8, 1–16. https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2002.00451.x
Balomenos, E., Panias, D., Paspaliaris, I., Friedrich, B., Jaroni, B., Steinfeld, A., Guglielmini, E., Halmann, M., Epstein, M., Vishnevetsky, I., 2011. Carbothermic reduction of alumina: A review of developed processes and novel concepts. Presented at the Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011.

Banda, R.M.G., Nguyễn, T.H., Lee, M.S., 2013. RECOVERY OF HCL FROM CHLORIDE LEACH SOLUTION OF SPENT HDS CATALYST BY SOLVENT EXTRACTION. https://doi.org/10.2478/cpe-2013-0013
Bart, H.-J., 2010. Reactive Extraction, Softcover reprint of the original 1st ed. 2001 édition. ed. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K.
Bayer, 1894. Karl joseph bayer. US515895A.
Bayer, 1888. Process of obtaining alumina. US382505A.
Becker, R., Döring, W., 1935. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. Annalen der Physik 416, 719–752. https://doi.org/10.1002/andp.19354160806
Beiron, J., Normann, F., Kristoferson, L., Strömberg, L., Gardarsdòttir, S.Ò., Johnsson, F., 2019. Enhancement of CO2 Absorption in Water through pH Control and Carbonic Anhydrase–A Technical Assessment. Ind. Eng. Chem. Res. 58, 14275–14283. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02688
Benet, J., MacDowell, L.G., Sanz, E., 2015. Interfacial free energy of the NaCl crystal-melt interface from capillary wave fluctuations. J. Chem. Phys. 142, 134706. https://doi.org/10.1063/1.4916398
Berthelot, D., 1899. Sur une méthode purement physique pour la détermination des poids moléculaires des gaz et des poids atomiques de leurs éléments. J. Phys. Theor. Appl. 8, 263–274. https://doi.org/10.1051/jphystap:018990080026300
Bertilorenzi, M., Mioche, P., 2013. Between Strategy and Diplomacy. History of Alumina Alternative Technologies (1900s-1980s). Cahiers d'histoire de l'aluminium 51, 42–63. https://doi.org/10.3917/cha.051.0042
Bethke, C.M., 2007. Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling, 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge. https://doi.org/10.1017/CBO9780511619670
Biard, P.-F., Couvert, A., 2013. Overview of mass transfer enhancement factor determination for acidic and basic compounds absorption in water. Chemical Engineering Journal 222, 444–453. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.071
Biscans, B., 2015. Cristallisation en solution - Procédés et types d'appareils. Médicaments et produits pharmaceutiques. https://doi.org/10.51257/a-v2-j2788
Biswas, R.K., Karmakar, A., Mottakin, 2016. Solvent Extraction of V(V) from Nitrate Medium by Tri-n- Octylamine Dissolved in Kerosene.
Bízek, V., Horáček, J., Koušová, M., 1993. Amine extraction of citric acid: effect of diluent. Chemical Engineering Science 48, 1447–1457. https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80051-Q
Biźek, V., Horáček, J., Koušová, M., Heyberger, A., Procházka, J., 1992. Mathematical model of extraction of citric acid with amine. Chemical Engineering Science 47, 1433–1440. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80288-N
Blanc, P., 2017. BRGMRP-66811-FR Final report. Final report.
Blanc, Ph., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. Applied Geochemistry 27, 2107–2116. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002
Blengini, G., Latunussa, C., Eynard, U., Matos, C., Georgitzikis, K., Pavel, C., Carrara, S., Mancini, L., Unguru, M., Blagoeva, D., Mathieux, F., Pennington, D., 2020. Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report. https://doi.org/10.2873/11619
Bonomi, C., Alexandri, A., Vind, J., Panagiotopoulou, A., Tsakiridis, P., Panias, D., 2018. Scandium and Titanium Recovery from Bauxite Residue by Direct Leaching with a Brønsted Acidic Ionic Liquid. Metals 8, 834. https://doi.org/10.3390/met8100834
Borra, C.R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2015. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). Minerals Engineering, Sustainable Minerals 76, 20–27. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.005
Botsaris, G.D., 1976. Secondary Nucleation — A Review, in: Industrial Crystallization. Springer, Boston, MA, pp. 3–22. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7258-9_1
Bottoms, R.R., 1930. Process for separating acidic gases. US1783901A.

Bourdon, E., Julcour, C., Billet, A.-M., Rouzineau, D., Volpi, C., Cadours, R., 2023. Experimental and numerical investigation of gas-side mass transfer in Taylor flow. Separation and Purification Technology 315, 123599. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123599
Bourgade, J.-P., Filbet, F., 2008. Convergence of a finite volume scheme for coagulation-fragmentation equations. Math. Comp. 77, 851–882. https://doi.org/10.1090/S0025-5718-07-02054-6
Braaten, O., 1991. The Anortal project in retrospect. Presented at the Ketil Motzfeldt Symposium, The Norwegian Institute of Technology, University of Trondheim, Norway, pp. 175–198.
Bremner, P.R., Eisele, J.A., Bauer, D.J., 1982. Aluminum extraction from anorthosite bu leaching with hydrochloric acid and fluoride, Report of investigations. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Pgh., Pa.
Bretti, C., Foti, C., Sammartano, S., 2004. A new approach in the use of SIT in determining the dependence on ionic strength of activity coefficients. Application to some chloride salts of interest in the speciation of natural fluids. Chemical Speciation & Bioavailability 16, 105–110. https://doi.org/10.3184/095422904782775036
Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. AIChE Journal 19, 313–320. https://doi.org/10.1002/aic.690190216
Brönsted, 1922. STUDIES ON SOLUBILITY. IV. THE PRINCIPLE OF THE SPECIFIC INTERACTION OF IONS | Journal of the American Chemical Society [WWW Document]. URL https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01426a001 (accessed 1.28.21).
Brown, R.R., Daut, G.E., Mrazek, R.V., Gokcen, N.A., 1979. Solubility and Activity of Aluminum Chloride in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions. (No. PB80123128). Bureau of Mines, Albany, OR. Albany Metallurgy Research Center.
Bru, K., D'Hugues, P., Michel, P., Save, M., 2014. Usine d'alumines de spécialités d'ALTEO Gardanne (13) Tierce expertise sur le Dossier de Demande d'Autorisation d'Exploiter (DDAE) visant à supprimer les rejets de boues rouges en maintenant un rejet d'effluent liquide résiduel (No. BRGM/ RP-64161-FR).
Cassayre, L., 2006. Production d'aluminium par électrolyse. Revue de l'électricité et de l'électronique et des technologies de l'information et de la communication 1, 89–96.
Cement Concrete & Aggregates Australia, 2018. Amorphous Silica Properties, Characterisation and Uses.
Chang, C.S., Rochelle, G.T., 1982. Mass transfer enhanced by equilibrium reactions. Ind. Eng. Chem. Fund. 21, 379–385. https://doi.org/10.1021/i100008a011
Christov, C., Dickson, A.G., Moller, N., 2007. Thermodynamic Modeling of Aqueous Aluminum Chemistry and Solid-Liquid Equilibria to High Solution Concentration and Temperature. I. The Acidic H-Al-Na-K-Cl-H2O System from 0 to 100 °C. J Solution Chem 36, 1495–1523. https://doi.org/10.1007/s10953-007-9191-9
Christov, C., Moller, N., 2004. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO4-SO4-H2O system to high concentration and temperature11Associate editor: D. J. Wesolowski. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 1309–1331. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.017
Cianetti, C., Danesi, P.R., 1983. Kinetics and mechanism of the interfacial mass transfer of Zn2+ , Co2+, Ni2+, in the system: Bis(2-ethylexyl)phosphoric acid, n-Dodécane -KNO3 Water. Solvent Extraction and Ion Exchange 1, 9–26. https://doi.org/10.1080/07366298308918390
Clausius, R., 1880. Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur. Annalen der Physik 245, 337–357. https://doi.org/10.1002/andp.18802450302
Cohen, Hindmarsh, 1996. CVODE, A Stiff/Nonstiff ODE Solver in C: Computers in Physics: Vol 10, No 2 [WWW Document]. URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4822377 (accessed 3.15.23).
Crundwell, F.K., 2014. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz. Hydrometallurgy 149, 265–275. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.07.003
Cui, Y.Q., van der Lans, R.G.J.M., Luyben, K.Ch.A.M., 1996. Local power uptake in gas-liquid systems with single and multiple rushton turbines. Chemical Engineering Science, Chemical

Reaction Engineering: From Fundamentals to Commercial Plants and Products 51, 2631–2636. https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00128-5
Czapla, C., Bart, H.-J., 2000. Characterization and Modeling of the Extraction Kinetics of Organic Acids Considering Boundary Layer Charge Effects. Chemical Engineering & Technology 23, 1058–1062. https://doi.org/10.1002/1521-4125(200012)23:12<1058::AID-CEAT1058>3.0.CO;2-9
Danckwerts, P.V., 1971. Gas-liquid reactions, P. V. Danckwerts, McGraw-Hill Book Co., New York (1970). 276 pages. $11.50. AIChE Journal 17, 509–510. https://doi.org/10.1002/aic.690170204
Danesi, Chiarizia, R., Coleman, C.F., 1980a. The Kinetics of Metal Solvent Extraction. C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry 10, 1–126. https://doi.org/10.1080/10408348008542724
Danesi, Vandegrift, G.F., Horwitz, E.P., Chiarizia, R., 1980b. Simulation of interfacial two-step consecutive reactions by diffusion in the mass-transfer kinetics of liquid-liquid extraction of metal cations. J. Phys. Chem. 84, 3582–3587. https://doi.org/10.1021/j100463a017
Das, D., Juvekar, V.A., Roy, S.B., Bhattacharya, R., 2014. Comparative studies on co-extraction of uranium(VI) and different mineral acid from aqueous feed solutions using TBP, TOPO and TOA. J Radioanal Nucl Chem 300, 333–343. https://doi.org/10.1007/s10967-014-2932-5
Datta, D., Kumar, S., Uslu, H., 2015. Status of the Reactive Extraction as a Method of Separation [WWW Document]. Journal of Chemistry. https://doi.org/10.1155/2015/853789
Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO2. Chemical Geology 284, 193–209. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.021
Davies, C.W., 1962. Ion association, First Edition. ed. Butterworths.
Davies, C.W., Jones, A.L., 1955. The precipitation of silver chloride from aqueous solutions. Part 2.—Kinetics of growth of seed crystals. Trans. Faraday Soc. 51, 812–817. https://doi.org/10.1039/TF9555100812
Davis, J.R., 1999. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International.
Davydov, I.V., Kuznetzov, A.A., Belikov, E.A., Kuzmin, N.A., Lazarev, V.G., Strjakhov, V.V., 2002. Method of processing aluminate solution in production of alumina from nepheline. RU2184703C2.
Debry, E., Sportisse, B., Jourdain, B., 2003. A stochastic approach for the numerical simulation of the general dynamics equation for aerosols. Journal of Computational Physics 184, 649–669. https://doi.org/10.1016/S0021-9991(02)00041-4
Debye, P., Hückel, E., 1923. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. (Debye & Hückel, 1923).
Declercq, J., Oelkers, E.H., 2014. CarbFix Report: PHREEQC Mineral Dissolution Kinetics Database.
Dedek, J., 1966. Le carbonate de chaux. Librairie Universitaire, Louvain.
Deldrève, V., Metin, J., 2019. Quels cadres d'action collective contre les boues et poussières rouges d'Altéo-Gardanne? VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement. https://doi.org/10.4000/vertigo.23996
Desarnaud, J., Derluyn, H., Carmeliet, J., Bonn, D., Shahidzadeh, N., 2018. Hopper Growth of Salt Crystals. J. Phys. Chem. Lett. 9, 2961–2966. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01082
Dick, J.M., 2019. CHNOSZ: Thermodynamic Calculations and Diagrams for Geochemistry. Frontiers in Earth Science 7.
Dorao, C.A., Jakobsen, H.A., 2008. hp-adaptive least squares spectral element method for population balance equations. Applied Numerical Mathematics 58, 563–576. https://doi.org/10.1016/j.apnum.2006.12.005
Efendiev, Y., Zachariah, M.R., 2002. Hybrid Monte Carlo Method for Simulation of Two-Component Aerosol Coagulation and Phase Segregation. Journal of Colloid and Interface Science 249, 30–43. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8114
Eriksson, G., Hack, K., 1990. ChemSage—A computer program for the calculation of complex chemical equilibria. MTB 21, 1013–1023. https://doi.org/10.1007/BF02670272

Evans, K., 2016. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. J. Sustain. Metall. 2, 316–331. https://doi.org/10.1007/s40831-016-0060-x
Eyal, A.M., Canari, R., 1995. pH Dependence of Carboxylic and Mineral Acid Extraction by Amine-Based Extractants: Effects of pKa, Amine Basicity, and Diluent Properties. Ind. Eng. Chem. Res. 34, 1789–1798. https://doi.org/10.1021/ie00044a030
Felmy, A.R., Schroeder, C.C., Mason, M.J., 1994. A solubility model for amorphous silica in concentrated electrolytes (No. PNL-SA-25345; CONF-940813-33). Pacific Northwest Lab., Richland, WA (United States). https://doi.org/10.2172/10110157
Filbet, F., Laurençot, P., 2004. Numerical Simulation of the Smoluchowski Coagulation Equation. SIAM J. Sci. Comput. 25, 2004–2028. https://doi.org/10.1137/S1064827503429132
Flood, A.E., 2002. Thoughts on Recovering Particle Size Distributions from the Moment Form of the Population Balance. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing 10, 501–519. https://doi.org/10.1002/apj.5500100605
Forestier-Coste, L., Mancini, S., 2012. A Finite Volume Preserving Scheme on Nonuniform Meshes and for Multidimensional Coalescence. SIAM J. Sci. Comput. 34, B840–B860. https://doi.org/10.1137/110847998
Fortin, S., Breault, R., 2003. Bayer Process Heat Exchangers Cleaning Efficiency: Optimizing the Acid Dissolution of Sodalite Scale. Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications 68.
Galevsky, G., Rudneva, V., Aleksandrov, V., 2018. Current state of the world and domestic aluminium production and consumption. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 411, 012017. https://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012017
Ganesan, S., 2012. An operator-splitting Galerkin/SUPG finite element method for population balance equations : stability and convergence. ESAIM: M2AN 46, 1447–1465. https://doi.org/10.1051/m2an/2012012
Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, Ph., Vieillard, Ph., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. Applied Geochemistry, Geochemistry for Risk Assessment: Hazardous waste in the Geosphere 49, 225–236. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.007
Girault, 2013. Electrochimie physique et analytique - Hubert H. Girault - 2ème... - Librairie Eyrolles.
Gjelsvik, 1980. Extracting alumina from soluble anorthosite by the Anortal process. Light metals, Proceedings of the 109th AIME Annual Meeting in Las Vegas, Nevada, 133-148. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York.
Gjelsvik, N., Torgersen, J.H., 1983. Method of acid leaching of silicates. US4367215A.
Gjelswik, 1980. Extracting alumina from soluble anorthosite by the Anortal process.
Gössi, A., Riedl, W., Schuur, B., 2022. Mass transfer analysis and kinetic modeling for process design of countercurrent membrane supported reactive extraction of carboxylic acids. Chemical Engineering Science: X 13, 100119. https://doi.org/10.1016/j.cesx.2021.100119
Gottliebsen, K., Grinbaum, B., Chen, D., Stevens, G.W., 2000. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds. Hydrometallurgy 56, 293–307. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00081-5
Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1997. Chemistry of the Elements, 2nd edition. ed. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford ; Boston.
Grenthe, I., Puigdomenech, I., Allard, B., OECD Nuclear Energy Agency (Eds.), 1997. Modelling in aquatic chemistry. Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development ; Distributor, OECD Washington Center], Paris : [Washington, D.C.
Grossier, R., Magnaldo, A., Veesler, S., 2010. Ultra-fast crystallization due to confinement. Journal of Crystal Growth 312, 487–489. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.12.020
Grzymek, J., 1960. Procédé de production de ciment Fortland à haute efficacité avec obtention simultanée d'alumine comme sous-produit. BE588909A.
Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2014. Experimental determination of plagioclase dissolution rates as a function of its composition and pH at 22°C. Geochimica et Cosmochimica Acta 139, 154–172. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.028
Guggenheim, E.A., Turgeon, J.C., 1955. Specific interaction of ions. Trans. Faraday Soc. 51, 747–761. https://doi.org/10.1039/TF9555100747

Gunnarsson, I., Arnórsson, S., 2000. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H4SiO°4 in the range of 0° to 350°C at Psat. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 2295–2307. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00426-3
Guo, Y., Lv, H., Yang, X., Cheng, F., 2015. AlCl3·6H2O recovery from the acid leaching liquor of coal gangue by using concentrated hydrochloric inpouring. Separation and Purification Technology 151, 177–183. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.043
Guo, Y., Yang, X., Cui, H., Cheng, F., Yang, F., 2014. Crystallization behavior of AlCl3·6H2O in hydrochloric system. Huagong Xuebao/CIESC Journal 65, 3960–3967. https://doi.org/10.3969/j.issn.0438-1157.2014.10.029
Hall, C.M., 1889. Process of reducing aluminium from its fluoride salts by electrolysis. US400664A.
Haque, K.E., Laliberté, J.J., Pruneau, J., 1987. Batch and counter-current acid leaching of uranium ore. Hydrometallurgy 17, 229–238. https://doi.org/10.1016/0304-386X(87)90054-5
Hariharan, A.V.L.N.S.H., Sudhakar, C., Rao, B.V., 2012. Studies on the Solvent Extraction of Iron by Tri-n-Octyl amine. Asian Journal of Research in Chemistry 5, 312–314.
Harned, H.S., Ehlers, R.W., 1933. The Thermodynamics of Aqueous Hydrochloric Acid Solutions from Electromotive Force Measurements. J. Am. Chem. Soc. 55, 2179–2193. https://doi.org/10.1021/ja01333a001
Haroun, Y., 2008. Étude du transfert de masse réactif gaz-liquide le long de plans corrugués par simulation numérique avec suivi d'interface. Toulouse, INPT.
Haupin, W., 1987. Electrode Reactions in Hall- Héroult Cells, in: Mamantov, G., Marassi, R. (Eds.), Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications, NATO ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 479–490. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3863-2_23
Helgeson, H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. American Journal of Science 267, 729–804. https://doi.org/10.2475/ajs.267.7.729
Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., 1974. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures; II, Debye-Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties, in: American Journal of Science. pp. 1199–1261. https://doi.org/10.2475/ajs.274.10.1199
Henzler, H.-J., 1982. Verfahrenstechnische Auslegungsunterlagen für Rührbehälter als Fermenter. Chemie Ingenieur Technik 54, 461–476. https://doi.org/10.1002/cite.330540510
Heyberger, A., Procházka, J., Volaufova, E., 1998. Extraction of citric acid with tertiary amine—third-phase formation. Chemical Engineering Science 53, 515–521. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00321-7
Higbie, R.W., 1934. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure.
Hikita, H., Asai, S., 1976. Gas absorption with a two-step chemical reaction. The Chemical Engineering Journal 11, 123–129. https://doi.org/10.1016/S0300-9467(76)80034-2
Hind, A.R., Bhargava, S.K., Grocott, S.C., 1999. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 146, 359–374. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00798-5
Holmes, H.F., Busey, R.H., Simonson, J.M., Mesmer, R.E., Archer, D.G., Wood, R.H., 1987. The enthalpy of dilution of HCl(aq) to 648 K and 40 MPa thermodynamic properties. The Journal of Chemical Thermodynamics 19, 863–890. https://doi.org/10.1016/0021-9614(87)90033-4
Holzwarth, U., Gibson, N., 2011. The Scherrer equation versus the "Debye-Scherrer equation." Nature Nanotech 6, 534–534. https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145
Hosterman, J.W., Patterson, S.H., Good, E.E., 1990. World Nonbauxite Aluminum Resources Excluding Alunite.
Hückel, W., 1925. Die raumisomeren Formen des Dekahydronaphthalins. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) 58, 1449–1452. https://doi.org/10.1002/cber.19250580806
Hull, H., Turnbull, A.G., 1973. A thermochemical study of monohydrocalcite. Geochimica et Cosmochimica Acta 37, 685–694. https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90227-5
Inskeep, W.P., Bloom, P.R., 1985. a. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 2165–2180. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90074-2

International Aluminium Institute, 2023. Making Net-Zero 1.5°C-Aligned Aluminium Possible. Energy Transitions Commission. URL https://www.energy-transitions.org/publications/making-net-zero-aluminium-possible/ (accessed 6.24.23).
Inyang, V., Lokhat, D., 2020. Kinetic studies on propionic and malic acid reactive extraction using trioctylamine in 1-decanol. Chem. Pap. 74, 3597–3604. https://doi.org/10.1007/s11696-020-01194-2
Jdrewitt, S. jpg:, 2008. The amorphous structure of glassy Silica (SiO2) in two-dimensions. (svg version).
Johnston, C.J., Pepper, R.A., Martens, W.N., Couperthwaite, S., 2022. Improvement of aluminium extraction from low-grade kaolinite by iron oxide impurities: Role of clay chemistry and morphology. Minerals Engineering 176, 107346. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107346
Johnston, J., 1916. The several forms of calcium carbonate. American Journal of Science s4-41, 473–512. https://doi.org/10.2475/ajs.s4-41.246.473
Joulia, X., 2008. Simulateurs de procédés. Techniques de l'Ingénieur, Chapitre J 1–25. https://doi.org/10.51257/a-v2-j1022
Kahlweit, 1961. Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 28, 245–249. https://doi.org/10.1524/zpch.1961.28.3_4.245
Kapic, A., Heindel, T.J., 2006. Correlating Gas-Liquid Mass Transfer in a Stirred-Tank Reactor. Chemical Engineering Research and Design 84, 239–245. https://doi.org/10.1205/cherd.05117
Kaufman, J.G., 2016. Fire Resistance of Aluminum and Aluminum Alloys and Measuring the Effects of Fire Exposure on the Properties of Aluminum Alloys. ASM International, Materials Park, OH.
Kaußen, F.M., Friedrich, B., 2018. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue ("red mud") in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. Hydrometallurgy 176, 49–61. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.006
Kesieme, U., Chrysanthou, A., Catulli, M., Cheng, C.Y., 2018. The optimal use of tris-2-ethylhexylamine to recover hydrochloric acid and metals from leach solutions and comparison with other extractants. Journal of Environmental Chemical Engineering 6, 3177–3184. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.001
Kiełbus-Rąpała, A., Karcz, J., Cudak, M., 2011. The effect of the physical properties of the liquid phase on the gas-liquid mass transfer coefficient in two- and three-phase agitated systems. Chemical Papers 65, 185–192. https://doi.org/10.2478/s11696-011-0004-7
Kim, 2020. Electrical Conductivity | Copper vs Aluminum Cable - Tai Sin. Tai Sin Electric Limited. URL https://www.taisin.com.sg/electrical-conductivity/ (accessed 2.20.23).
Kojima, T., Fukutomi, H., 1987. Extraction Equilibria of Hydrochloric Acid by Trioctylamine in Low-Polar Organic Solvents. BCSJ 60, 1309–1320. https://doi.org/10.1246/bcsj.60.1309
König, Ax., Emons, H.-H., 1987. Kinetics of crystallization of potassium chloride from aqueous solutions at 30 °C. Crystal Research and Technology 22, 199–207. https://doi.org/10.1002/crat.2170220210
Kramer, D.A., 1983. Cost estimate of the Bayer process for producing alumina, based on 1982 equipment prices. University of Michigan Library.
Krauss, C., Chateigner, D., Gil, O., 2009. Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique.
Krauβ, M., Rzehak, R., 2017. Reactive absorption of CO2 in NaOH: Detailed study of enhancement factor models. Chemical Engineering Science 166, 193–209. https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.029
Krzyzaniak, A., Schuur, B., Haan, A.B. de, 2014. Equilibrium studies on lactic acid extraction with N,N-didodecylpyridin-4-amine (DDAP) extractant. CHEM ENG SCI 109, 236–243. https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.01.030
Kumar, R., Kumar, J., 2013. Numerical simulation and convergence analysis of a finite volume scheme for solving general breakage population balance equations. Applied Mathematics and Computation 219, 5140–5151. https://doi.org/10.1016/j.amc.2012.10.098

Lach, A., Boulahya, F., André, L., Lassin, A., Azaroual, M., Serin, J.-P., Cézac, P., 2016. Thermal and volumetric properties of complex aqueous electrolyte solutions using the Pitzer formalism – The PhreeSCALE code. Computers & Geosciences 92, 58–69. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2016.03.016
Leaist, D.G., Wiens, B., 1986. Interdiffusion of acids and bases•HCl and NaOH in aqueous solution. Can. J. Chem. 64, 1007–1011. https://doi.org/10.1139/v86-169
Leal, A.M.M., Blunt, M.J., LaForce, T.C., 2014. Efficient chemical equilibrium calculations for geochemical speciation and reactive transport modelling. Geochimica et Cosmochimica Acta 131, 301–322. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.038
Levenspiel, O., 1998. Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition by Octave Levenspiel.
Levenspiel, O., 1972. Chemical reaction engineering. Wiley, New York.
Lewis, A., 2015. Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications, chapter 8 - Batch crystallization. pp. 178–191.
Lewis, W.K., Whitman, W.G., 1924. Principles of Gas Absorption. Ind. Eng. Chem. 16, 1215–1220. https://doi.org/10.1021/ie50180a002
Li, D., Li, Z., Gao, Z., 2019. Quadrature-based moment methods for the population balance equation: An algorithm review. Chinese Journal of Chemical Engineering 27, 483–500. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.11.028
Li, J., Koner, S., German, M., SenGupta, A., 2016. Aluminum-Cycle Ion Exchange Process for Hardness Removal: A New Approach for Sustainable Softening. Environmental Science & Technology 50. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03021
Li, X., Zhu, C., 2015. Gas-liquid mass transfer with instantaneous chemical reaction in a slurry bubble column containing fine reactant particles. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly 22, 21–21. https://doi.org/10.2298/CICEQ141001021L
Liffman, K., 1992. A direct simulation Monte-Carlo method for cluster coagulation. Journal of Computational Physics 100, 116–127. https://doi.org/10.1016/0021-9991(92)90314-O
Lim, K.-H., Shon, B.-H., 2015. Study on recovery of heavy metals from red mud by using the ultrasonic waves. Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society 16, 906–913. https://doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.1.906
Linek, V., Vacek, V., Beneš, P., 1987. A critical review and experimental verification of the correct use of the dynamic method for the determination of oxygen transfer in aerated agitated vessels to water, electrolyte solutions and viscous liquids. The Chemical Engineering Journal, An International Journal of Research and Development 34, 11–34. https://doi.org/10.1016/0300-9467(87)85003-7
Longhi, J., 2002. Some phase equilibrium systematics of lherzolite melting: I. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 3, 1–33. https://doi.org/10.1029/2001GC000204
Lu, P., Zhang, G., Apps, J., Zhu, C., 2022. Comparison of thermodynamic data files for PHREEQC. Earth-Science Reviews 225, 103888. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103888
Luis, P., 2016. Use of monoethanolamine (MEA) for CO2 capture in a global scenario: Consequences and alternatives. Desalination 380, 93–99. https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.004
Lv, B., Guo, B., Zhou, Z., Jing, G., 2015. Mechanisms of CO2 Capture into Monoethanolamine Solution with Different CO2 Loading during the Absorption/Desorption Processes. Environ. Sci. Technol. 49, 10728–10735. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02356
Marchisio, D.L., 2009. On the use of bi-variate population balance equations for modelling barium titanate nanoparticle precipitation. Chemical Engineering Science, 3rd International Conference on Population Balance Modelling 64, 697–708. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.052
Marchisio, D.L., Barresi, A.A., Baldi, G., Fox, R.O., 2000. Comparison between the classes method and the quadrature method of moments for multiphase systems.
Marsh, A.R.W., McElroy, W.J., 1985. The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution. Atmospheric Environment (1967) 19, 1075–1080. https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90192-1
Marti, M.E., Gurkan, T., Doraiswamy, L.K., 2011. Equilibrium and Kinetic Studies on Reactive Extraction of Pyruvic Acid with Trioctylamine in 1-Octanol. Ind. Eng. Chem. Res. 50, 13518–13525. https://doi.org/10.1021/ie200625q

Mattigod, S.V., Sposito, G., 1979. Chemical Modeling of Trace Metal Equilibria in Contaminated Soil Solutions Using the Computer Program GEOCHEM, in: Chemical Modeling in Aqueous Systems, ACS Symposium Series. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 837–856. https://doi.org/10.1021/bk-1979-0093.ch037

Matveev, S.A., Smirnov, A.P., Tyrtyshnikov, E.E., 2015. A fast numerical method for the Cauchy problem for the Smoluchowski equation. Journal of Computational Physics 282, 23–32. https://doi.org/10.1016/j.jcp.2014.11.003

Matveev, S.A., Zheltkov, D.A., Tyrtyshnikov, E.E., Smirnov, A.P., 2016. Tensor train versus Monte Carlo for the multicomponent Smoluchowski coagulation equation. Journal of Computational Physics 316, 164–179. https://doi.org/10.1016/j.jcp.2016.04.025

May, P.M., Rowland, D., 2017. Thermodynamic Modeling of Aqueous Electrolyte Systems: Current Status. Journal of Chemical & Engineering Data 62, 2481–2495. https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b01055

Mei, Y., Liu, W., Brugger, J., Sherman, D.M., Gale, J.D., 2018. The dissociation mechanism and thermodynamic properties of HCl(aq) in hydrothermal fluids (to 700 °C, 60 kbar) by ab initio molecular dynamics simulations. Geochimica et Cosmochimica Acta 226, 84–106. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.017

Meimaroglou, D., Roussos, A.I., Kiparissides, C., 2006. Part IV: Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate processes. A comparative study between Monte Carlo and the generalized method of moments. Chemical Engineering Science 61, 5620–5635. https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.001

Mersmann, A. (Ed.), 2001. Crystallization Technology Handbook, 1st edition. ed. CRC Press, New York.

Mesmer, R.E., Holmes, H.F., 1992. pH, Definition and measurement at high temperatures. J Solution Chem 21, 725–744. https://doi.org/10.1007/BF00651506

Meyer, F., Happel, U., Hausberg, J., Wiechowski, A., 2002. The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos bauxite deposit, Venezuela. Ore Geology Reviews - ORE GEOL REV 20, 27–54. https://doi.org/10.1016/S0169-1368(02)00037-9

Mihajlović, I., Milošević, I., Živković, Ž., 2014. ANFIS based prediction of the aluminum extraction from boehmite bauxite in the Bayer process. Polish Journal of Chemical Technology 16. https://doi.org/10.2478/pjct-2014-0018

Mujahed, S., AP, P., O, M., 1974. MECHANISM OF NAOH-CA(OH)2 LEACHING PROCESS FOR EXTRACTION OF ALUMINA FROM ALUMINOSILICATE MINERALS. MECHANISM OF NAOH-CA(OH)2 LEACHING PROCESS FOR EXTRACTION OF ALUMINA FROM ALUMINOSILICATE MINERALS.

Mullin, J.W., 2001. Crystallization. Elsevier.

Mungma, N., Kienberger, M., Siebenhofer, M., 2019. Reactive Extraction of Lactic Acid, Formic Acid and Acetic Acid from Aqueous Solutions with Tri-n-octylamine/1-Octanol/n-Undecane. ChemEngineering 3, 43. https://doi.org/10.3390/chemengineering3020043

Nallet, V., Mangin, D., Klein, J.P., 1998. Model identification of batch precipitations: application to salicylic acid. Computers & Chemical Engineering, European Symposium on Computer Aided Process Engineering-8 22, S649–S652. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00116-1

Nancollas, G.H., Reddy, M.M., 1971. The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism. Journal of Colloid and Interface Science 37, 824–830. https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90363-8

Nehrke, G., 2007. Calcite Precipitation from Aqueous solution: Transformation from Vaterite and Role of Solution Stoichiometry (phd). Geologica Ultraiectina; Mededelingen van de Faculteit Geowetenschappen, Universiteit Utrecht. Universität Utrecht, Niederlande.

Nelson, A.D., Fasching, J.L., McDonald, R.L., 1965. Extraction of Fe (III) and In (III) from aqueous HCl by tri-n-octylamine in nitrobenzene. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 27, 439–447. https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80363-3

Oelkers, E.H., Schott, J., 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 5039–5053. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00326-6

Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 2011–2024. https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90281-X

Ogino, T., Suzuki, T., Sawada, K., 1987. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 2757–2767. https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90155-4

Oguz, H., Brehm, A., Deckwer, W.-D., 1987. Gas/liquid mass transfer in sparged agitated slurries. Chemical Engineering Science 42, 1815–1822. https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80186-0

Omar, H.M., Rohani, S., 2017. Crystal Population Balance Formulation and Solution Methods: A Review. Crystal Growth & Design 17, 4028–4041. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00645

Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Fujine, M., 1970. Gas absorption accompanied by complex chemical reactions- I Reversible chemical reactions. Chemical Engineering Science 25, 753–760. https://doi.org/10.1016/0009-2509(70)85110-7

Pak, V.I., Kirov, S.S., Nalivaiko, A.Yu., Ozherelkov, D.Yu., Gromov, A.A., 2019. Obtaining Alumina from Kaolin Clay via Aluminum Chloride. Materials (Basel) 12, 3938. https://doi.org/10.3390/ma12233938

Pal, D., Thakre, N., Keshav, A., Kumar, A., Singh, D., Kumari, N., Pal, D., Thakre, N., Keshav, A., Kumar, A., Singh, D., Kumari, N., 2017. Liquid-liquid extraction equilibrium for pyruvic acid recovery: experimental data and modeling. Brazilian Journal of Chemical Engineering 34, 919–925. https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s20150276

Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling [WWW Document]. URL https://pubs.usgs.gov/of/2004/1068/ (accessed 6.9.21).

Parkhurst, D.L., 1995. User's guide to PHREEQC, a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations (USGS Numbered Series No. 95–4227), User's guide to PHREEQC, a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations Report. U.S. Geological Survey, Reston, VA. https://doi.org/10.3133/wri954227

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations (Techniques and Methods), Techniques and Methods.

Payne, J.W., Dodge, B.F., 1932. Rate of Absorption of Carbon Dioxide in Water and in Alkaline Media. Ind. Eng. Chem. 24, 630–637. https://doi.org/10.1021/ie50270a011

Peng, D.-Y., Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fund. 15, 59–64. https://doi.org/10.1021/i160057a011

Peters, F.A., Johnson, P.W., 1974. Revised and Updated Cost Estimates for Producing Alumina from Domestic Raw Materials. U.S. Bureau of Mines.

Pitzer, K.S. (Ed.), 2017. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton. https://doi.org/10.1201/9781351069472

Pitzer, K.S., 1991. Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation, in: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press.

Pitzer, K.S., 1983. Dielectric constant of water at very high temperature and pressure. Proc Natl Acad Sci U S A 80, 4575–4576. https://doi.org/10.1073/pnas.80.14.4575

Pitzer, K.S., 1975. Thermodynamics of electrolytes. V. effects of higher-order electrostatic terms. J Solution Chem 4, 249–265. https://doi.org/10.1007/BF00646562

Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem. 77, 268–277. https://doi.org/10.1021/j100621a026

Pitzer, K.S., Mayorga, G., 1974. Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. J Solution Chem 3, 539–546. https://doi.org/10.1007/BF00648138

Pitzer, K.S., Mayorga, G., 1973. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. J. Phys. Chem. 77, 2300–2308. https://doi.org/10.1021/j100638a009

Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Fleming, G.W., Dunkle, S.A., 1988. A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. https://doi.org/10.3133/wri884153

Pokrovski, G.S., Roux, J., Ferlat, G., Jonchiere, R., Seitsonen, A.P., Vuilleumier, R., Hazemann, J.-L., 2013. Silver in geological fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and first-principles molecular dynamics. Geochimica et Cosmochimica Acta 106, 501–523. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.012

Poposka, F.A., Nikolovski, K., Tomovska, R., 1998. Kinetics, mechanism and mathematical modelling of extraction of citric acid with isodecanol/n-paraffins solutions of trioctylamine. Chemical Engineering Science 53, 3227–3237. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00125-0

Pudi, A., Rezaei, M., Signorini, V., Andersson, M.P., Baschetti, M.G., Mansouri, S.S., 2022. Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends. Separation and Purification Technology 298, 121448. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121448

Puel, F., VEESLER, S., MANGIN, D., 2005. Cristallisation - Aspects théoriques [WWW Document]. Ref : TIP452WEB - "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique." URL https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42332210-operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide/download/j2710/cristallisation.html (accessed 11.10.20).

Qian, R., Fang, X., Wang, Z., 1989. Supersaturation and crystallization kinetics of potassium chloride. Ind. Eng. Chem. Res. 28, 844–850. https://doi.org/10.1021/ie00090a029

Rafferty, Jonh.P., 2018. Tectosilicate /Structure & Fact/ Britannica [WWW Document]. URL https://www.britannica.com/science/tectosilicate (accessed 3.1.23).

Randolph, A., 1962. Size distribution dynamics in a mixed crystal suspension.

Randolph, A.D., Larson, M.A., 1971. Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization. Academic Press.

Ranz, W.E., Marshall, 1952. Evaporation from Drops-I and-II. Chem. Eng. Progr 48, 141–180.

Redlich, Otto., Kwong, J.N.S., 1949. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. Chem. Rev. 44, 233–244. https://doi.org/10.1021/cr60137a013

Rewatkar, V.B., Deshpande, A.J., Pandit, A.B., Joshi, J.B., 1993. Gas hold-up behavior of mechanically agitated gas-liquid reactors using pitched blade downflow turbines. The Canadian Journal of Chemical Engineering 71, 226–237. https://doi.org/10.1002/cjce.5450710209

Rivera, R.M., Ulenaers, B., Ounoughene, G., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2018. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching. Minerals Engineering 119, 82–92. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.023

Robinson, D.B., Peng, D.Y., 1978. The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs. Gas Processors Association.

Robinson, R.A., Harned, H.S., 1941. Some Aspects of the Thermodynamics of Strong Electrolytes from Electromotive Force and Vapor Pressure Measurements. Chemical Reviews 28, 419–476.

Robinson, R.A., Stokes, R.H., 2002. Electrolyte Solutions: Second Revised Edition. Courier Corporation.

Robinson, R.Anthony., Bates, R.G., 1971. Dissociation constant of hydrochloric acid from partial vapor pressures over hydrogen chloride-lithium chloride solutions. Anal. Chem. 43, 969–970. https://doi.org/10.1021/ac60302a030

Rodriguez-Clemente, R., 1976. Crystal Growth Kinetics of Sodium Chloride from Solution, in: Mullin, J.W. (Ed.), Industrial Crystallization. Springer US, Boston, MA, pp. 187–199. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7258-9_17

Roizard, C., Wild, G., Charpentier, J.-C., 1997. Absorption avec réaction chimique. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique. https://doi.org/10.51257/a-v1-j1079

Römpp, H., 1998. Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben Gebundene Ausgabe.

Roustan, M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Tec & Doc Lavoisier.
Rumble, J., 2022. CRC Handbook of Chemistry and Physics 2022-2023: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data, 103e édition. ed. Taylor & Francis Ltd, Boca Raton, Fla.
Rungskunroch, P., Kaewunruen, S., Shen, Z.-J., 2019. An Improvement on the End-of-Life of High-Speed Rail Rolling Stocks Considering CFRP Composite Material Replacement. Frontiers in Built Environment 5, 89. https://doi.org/10.3389/fbuil.2019.00089
Sadik, C., Amrani, I.-E.E., Albizane, A., 2014. Processing and characterization of alumina–mullite ceramics. Journal of Asian Ceramic Societies 2, 310–316. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.07.006
Samal, S., 2021. Utilization of Red Mud as a Source for Metal Ions—A Review. Materials 14, 2211. https://doi.org/10.3390/ma14092211
Samal, S., Ray, A.K., Bandopadhyay, A., 2013. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review. International Journal of Mineral Processing 118, 43–55. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.11.001
San-Martín, M., Pazos, C., Coca, J., 1992. Reactive extraction of lactic acid with Alamine 336 in the presence of salts and lactose. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 54, 1–6. https://doi.org/10.1002/jctb.280540102
Saravi, S.H., Honarparvar, S., Chen, C.-C., 2018. Thermodynamic modeling of HCl-H2O binary system with symmetric electrolyte NRTL model. The Journal of Chemical Thermodynamics 125, 159–171. https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.05.024
Saw, P.K., Prajapati, A.K., Mondal, M.K., 2018. The extraction of Cr (VI) from aqueous solution with a mixture of TEA and TOA as synergic extractant by using different diluents. Journal of Molecular Liquids 269, 101–109. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.115
Scatchard, 1936. Concentrated Solutions of Strong Electrolytes. | Chemical Reviews [WWW Document]. URL https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr60064a008 (accessed 1.28.21).
Schotte, W., 1992. Prediction of the molar volume at the normal boiling point. The Chemical Engineering Journal 48, 167–172. https://doi.org/10.1016/0300-9467(92)80032-6
Schunk, A., Maurer, G., 2003a. Distribution of hydrochloric, nitric, and sulfuric acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine: Part II. Methylisobutylketone as organic solvent. Fluid Phase Equilibria 211, 189–209. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00179-1
Schunk, A., Maurer, G., 2003b. Distribution of hydrochloric, nitric, and sulfuric acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine: Part I. Toluene as organic solvent. Fluid Phase Equilibria 207, 1–21. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00330-8
Schuur, B., Winkelman, J.G.M., Heeres, H.J., 2008. Equilibrium Studies on Enantioselective Liquid−Liquid Amino Acid Extraction Using a Cinchona Alkaloid Extractant. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 10027–10033. https://doi.org/10.1021/ie800668e
Schweich, 2001. Génie de la réaction chimique / Daniel Schweich, coordonnateur, Traité de génie des procédés. Ed. Tec. & doc., Londres Paris New York.
Senol, A., 2004. Amine extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solutions. Separation and Purification Technology 36, 63–75. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00153-9
Shang, C., Reiller, P.E., 2020. Determination of formation constants and specific ion interaction coefficients for CanUO2(CO3)3(4−2n)− complexes in NaCl solution by time-resolved laser-induced luminescence spectroscopy. Dalton Trans. 49, 466–481. https://doi.org/10.1039/C9DT03543E
Silveira, N.C.G., Martins, M.L.F., Bezerra, A.C.S., Araújo, F.G.S., 2021. Red Mud from the Aluminium Industry: Production, Characteristics, and Alternative Applications in Construction Materials—A Review. Sustainability 13, 12741. https://doi.org/10.3390/su132212741
Simonin, J.-P., 2005. Cinétiques d'extraction liquide/liquide.
Sipos, P., 2008. Application of the Specific Ion Interaction Theory (SIT) for the ionic products of aqueous electrolyte solutions of very high concentrations. Journal of Molecular Liquids, Solution Chemistry (ICSC30 - 2007) 143, 13–16. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.04.003

Sjöberg, S., 1996. Silica in aqueous environments. Journal of Non-Crystalline Solids 196, 51–57. https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00562-5
Smith, K., Riemer, S., Iwasaki, I., 1982. Carbochlorination of Aluminum form Non-Bauxite Sources. Journal of Metals 34, 59. https://doi.org/10.1007/BF03338101
Söhnel, Garside, 1993. Precipitation: basic principles and industrial applications, in: Choice Reviews Online. pp. 31-0313-31–0313. https://doi.org/10.5860/CHOICE.31-0313
Spielman, L.A., Levenspiel, O., 1965. A Monte Carlo treatment for reacting and coalescing dispersed phase systems. Chemical Engineering Science 20, 247–254. https://doi.org/10.1016/0009-2509(65)80035-5
Stas, J., 2008. Liquid-liquid extraction of sulfuric acid using tri-n-dodecylamine/kerosene. Periodica Polytechnica Chemical Engineering 52, 23. https://doi.org/10.3311/pp.ch.2008-1.05
Stas, J., Alsawaf, H., 2015. Liquid – Liquid Extraction of Hydrochloric Acid from Aqueous Solutions by Tri-n-dodecylamine and Tri-n-octylamine / diluents. Periodica Polytechnica Chemical Engineering 60. https://doi.org/10.3311/PPch.8355
Stiti, M., 2020. Modélisation et développement de diagnostics optiques pour la caractérisation de gouttes surfondues en écoulement ou en interaction avec un substrat sous-refroidi.
Sulpizi, M., Sprik, M., 2008. Acidity constants from vertical energy gaps: density functional theory based molecular dynamics implementation. Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 5238–5249. https://doi.org/10.1039/B802376J
Tamada, J.A., Kertes, A.S., King, C.J., 1990. Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling. Ind. Eng. Chem. Res. 29, 1319–1326. https://doi.org/10.1021/ie00103a035
Tamada, J.A., King, C.J., 1989. EXTRACTION OF CARBOXYLIC ACIDS BY AMINE EXTRACTANTS.
Tandon, P., Rosner, D.E., 1999. Monte Carlo Simulation of Particle Aggregation and Simultaneous Restructuring. Journal of Colloid and Interface Science 213, 273–286. https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6036
Taqieddin, A., Allshouse, M., Alshawabkeh, A., 2018. Editors' Choice—Critical Review—Mathematical Formulations of Electrochemically Gas-Evolving Systems. Journal of The Electrochemical Society 165, E694–E711. https://doi.org/10.1149/2.0791813jes
Testino, A., Buscaglia, V., Buscaglia, M.T., Viviani, M., Nanni, P., 2005. Kinetic Modeling of Aqueous and Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate (BaTiO3). Chem. Mater. 17, 5346–5356. https://doi.org/10.1021/cm051119f
Thakre, N., Datta, D., Prajapati, A.K., Chaudhari, P.K., Pald, D., 2018. Reactive extraction of citric acid using different extractants: Equilibrium, kinetics and modeling. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 31, 437–446. https://doi.org/10.15255/CABEQ.2016.859
Thakre, N., Prajapati, A.K., Mahapatra, S.P., Kumar, A., Khapre, A., Pal, D., 2016. Modeling and Optimization of Reactive Extraction of Citric Acid. J. Chem. Eng. Data 61, 2614–2623. https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00274
Touchard, C., 2016. Développement d'un modèle thermodynamique pour la valorisation de la chalcopyrite par voie hydrométallurgique (These en préparation). Toulouse, INPT.
Trambouze, P., Landeghem, H. van, Wauquier, J.-P., 1984. Les réacteurs chimiques: conception, calcul, mise en œuvre. Editions Technip.
Traoré, S., Diarra, A., Kourouma, O., Traoré, D.L., Traoré, S., Diarra, A., Kourouma, O., Traoré, D.L., 2019. Survey of Bauxite Resources, Alumina Industry and the Prospects of the Production of Geopolymer Composites from the Resulting by-product, in: Geopolymers and Other Geosynthetics. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.82413
Tseng, Y.-T., Ward, J.D., 2014. Critical seed loading from nucleation kinetics. AIChE Journal 60, 1645–1653. https://doi.org/10.1002/aic.14366
USGS, 2020. USGS Online Publications Directory [WWW Document]. URL https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/ (accessed 6.9.21).
USGS, 2017. Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States | U.S. Geological Survey [WWW Document]. URL https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/historical-statistics-mineral-and-material-commodities (accessed 2.20.23).

Vafeias, M., Marinos, D., Panias, D., Safarian, J., Van der Eijk, C., Solheim, I., Balomenos, E., Ksiazek, M., Davris, P., 2018. From red to grey: revisiting the Pedersen process to achieve holistic bauxite ore utilisation.
Valeev, D., Shoppert, A., Mikhailova, A., Kondratiev, A., 2020. Acid and Acid-Alkali Treatment Methods of Al-Chloride Solution Obtained by the Leaching of Coal Fly Ash to Produce Sandy Grade Alumina. Metals 10, 585. https://doi.org/10.3390/met10050585
van der Waals, J.D., 1873. Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand. Sijthoff.
van Krevelen, D.W., Hoftijzer, P.J., 1948. Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 67, 563–586. https://doi.org/10.1002/recl.19480670708
Van't Riet, K., 1979. Review of Measuring Methods and Results in Nonviscous Gas-Liquid Mass Transfer in Stirred Vessels. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 18, 357–364. https://doi.org/10.1021/i260071a001
Velduyzen, H., 1995. Aluminium Extraction from an Ontario Calcic Anorthosite by Acid Processes and Resultant Products-Aluminium Chemicals, Coatings, Fillers, Absorbent and Cement Additive (ONTARIO GEOLOGICAL SURVEY No. 5919).
Vesilind, P.A., 1980. The Rosin-Rammler particle size distribution. Resource Recovery and Conservation 5, 275–277. https://doi.org/10.1016/0304-3967(80)90007-4
Villermaux, 1993. Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs / Jacques Villermaux, 2e édition revue et augmentée. ed, Génie des procédés de l'Ecole de Nancy. Tec & doc, Paris [etc.
Volmer, 1939. Kinetik der Phasenbildung. Von Prof. Dr. M. Volmer. (Die chemische Reaktion, Bd. 4.) 220 Seiten mit 61 Abbildungen und 15 Tabellen. Format 8°. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1939. Preis geb. RM 20.—, brosch. RM 19 —. - Beischer - 1940 - Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie - Wiley Online Library [WWW Document]. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19400460512 (accessed 12.1.20).
Volmer, M., Weber, A., 1926. Keimbildung in übersättigten Gebilden. Zeitschrift für Physikalische Chemie 119U, 277–301. https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927
Wagman, Evans, Parker, 1982. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units,.
Waldman, J., 2015. The Secret Life of the Aluminum Can, a Feat of Engineering. Wired.
Walker, J.M., Marzec, B., Nudelman, F., 2017. Solid-State Transformation of Amorphous Calcium Carbonate to Aragonite Captured by CryoTEM. Angewandte Chemie International Edition 56, 11740–11743. https://doi.org/10.1002/anie.201703158
Wang, H.-Y., Ward, J.D., 2015. Seeding and Optimization of Batch Reactive Crystallization. Ind. Eng. Chem. Res. 54, 9360–9368. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00185
Wang, P., Anderko, A., Young, R.D., 2002. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems. Fluid Phase Equilibria 203, 141–176. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00178-4
Wanvik, J., 2000. Norwegian anorthosites and their industrial uses, with emphasis on the massifs of the Inner Sogn-Voss area in western Norway.
Wanvik, J.E., 2010. Summary of knowledge about Norwegian anorthosite prospecting - in relation to Greenland anorthosites | Norges Geologiske Undersøkelse (No. 2010.020). Geological Survey of Norway (NGU),.
Wasewar, K.L., Heesink, A.B.M., Versteeg, G.F., Pangarkar, V.G., 2002. Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics. Journal of Biotechnology 97, 59–68. https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00057-3
White, W.H., 1990. Particle size distributions that cannot be distinguished by their integral moments. Journal of Colloid and Interface Science 135, 297–299. https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90312-C
Wilke, C.R., Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. AIChE Journal 1, 264–270. https://doi.org/10.1002/aic.690010222

Wimmel, 2008. The amorphous structure of Quartz in two-dimensions. (svg version) [WWW Document]. URL https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SiO%C2%B2_Quartz.svg (accessed 2.27.23).
Wolery, T., Daveler, S., 1992. EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user`s guide, and related documentation (Version 7.0); Part 4. https://doi.org/10.2172/138820
Xiong, Y., 2006. Estimation of medium effects on equilibrium constants in moderate and high ionic strength solutions at elevated temperatures by using specific interaction theory (SIT): Interaction coefficients involving Cl, OH- and Ac-up to 200°C and 400 bars. Geochemical Transactions 7, 4. https://doi.org/10.1186/1467-4866-7-4
Yawalkar, A.A., Heesink, A.B.M., Versteeg, G.F., Pangarkar, V.G., 2002. Gas—Liquid Mass Transfer Coefficient in Stirred Tank Reactors. The Canadian Journal of Chemical Engineering 80, 840–848. https://doi.org/10.1002/cjce.5450800507
Zemaitis, J.F., 1980. Predicting Vapor-Liquid-Solid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Electrolytes, in: Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications, ACS Symposium Series. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 227–246. https://doi.org/10.1021/bk-1980-0133.ch010
Zemaitis, J.F., Clark, D.M., Rafal, M., Scrivner, N.C., 1986. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application. Wiley–Blackwell, New York, N.Y.
Zeppenfeld, K., 2010. Calcite precipitation from aqueous solutions with different calcium and hydrogen carbonate concentrations. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua 59, 482–491. https://doi.org/10.2166/aqua.2010.076
Zhang, X., Zhou, K., Chen, W., Lei, Q., Huang, Y., Peng, C., 2019. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach. J. Cent. South Univ. 26, 458–466. https://doi.org/10.1007/s11771-019-4018-6
Zhu, Y., Bandopadhayay, P.C., Wu, J., 2001. Measurement of Gas-Liquid Mass Transfer in an Agitated Vessel—A Comparison between Different Impellers. Journal of Chemical Engineering of Japan 34, 579–584. https://doi.org/10.1252/jcej.34.579