



HAL
open science

Etude cinétique expérimentale et modélisation de la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium.

Lydie Rouchon

► **To cite this version:**

Lydie Rouchon. Etude cinétique expérimentale et modélisation de la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012EMSE0645 . tel-00782500

HAL Id: tel-00782500

<https://theses.hal.science/tel-00782500>

Submitted on 29 Jan 2013

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

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

NNT : 2012 EMSE 0645

THÈSE

présentée par

Lydie ROUCHON

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

ETUDE CINÉTIQUE EXPÉRIMENTALE ET MODELISATION DE LA REACTION DE CARBONATATION DE L'OXYDE DE CALCIUM

soutenue à Saint-Etienne, le 2 mars 2012

Membres du jury

Rapporteurs :	Fabrice PATISSON	Professeur, Ecole des Mines de Nancy
	Luis A. PEREZ MAQUEDA	Directeur de recherche, C.S.I.C.-Univ., Séville
Examineur(s) :	Jacques MORANDINI	Professeur associé, Univ. Joseph Fourier, Grenoble
	John ROESLER	Ingénieur de recherche, IFPEN, Solaize
	Michel SOUSTELLE	Professeur émérite, ENSM Saint-Etienne
Directeur(s) de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM Saint-Etienne
	Loïc FAVERGEON	Chargé de recherche, ENSM Saint-Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 F. GRUY Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Fayol
 E. TOUBOUL Ingénieur – Fayol
 O. BOISSIER Professeur – Fayol
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Fayol
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	Fayol
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	Fayol
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	Fayol
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	Fayol
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Sciences de la terre	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	Fayol
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0 Professeur classe exceptionnelle
 PR 1 Professeur 1^{ère} classe
 PR 2 Professeur 2^{ème} classe
 MA(MDC) Maître assistant
 DR Directeur de recherche
 Ing. Ingénieur
 MR(DR2) Maître de recherche
 CR Chargé de recherche
 EC Enseignant-chercheur
 IGM Ingénieur général des mines

Dernière mise à jour le : 23 août 2011

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
 Fayol Institut Henri Fayol
 CMP Centre de Microélectronique de Provence
 CIS Centre Ingénierie et Santé



NNT : 2012 EMSE 0645

THÈSE

présentée par

Lydie ROUCHON

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

ETUDE CINÉTIQUE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DE LA REACTION DE CARBONATATION DE L'OXYDE DE CALCIUM

soutenue à Saint-Etienne, le 2 mars 2012

Membres du jury

Rapporteurs :	Fabrice PATISSON	Professeur, Ecole des Mines de Nancy
	Luis A. PEREZ MAQUEDA	Directeur de recherche, C.S.I.C.-Univ., Séville
Examineur(s) :	Jacques MORANDINI	Professeur associé, Univ. Joseph Fourier, Grenoble
	John ROESLER	Ingénieur de recherche, IFPEN, Solaize
	Michel SOUSTELLE	Professeur émérite, ENSM Saint-Etienne
Directeur(s) de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM Saint-Etienne
	Loïc FAVERGEON	Chargé de recherche, ENSM Saint-Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 F. GRUY Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Fayol
 E. TOUBOUL Ingénieur – Fayol
 O. BOISSIER Professeur – Fayol
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Fayol
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	Fayol
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	Fayol
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	Fayol
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
DESTRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	Fayol
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Sciences de la terre	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	Fayol
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0 Professeur classe exceptionnelle
 PR 1 Professeur 1^{ère} classe
 PR 2 Professeur 2^{ème} classe
 MA(MDC) Maître assistant
 DR Directeur de recherche
 Ing. Ingénieur
 MR(DR2) Maître de recherche
 CR Chargé de recherche
 EC Enseignant-chercheur
 IGM Ingénieur général des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
 Fayol Institut Henri Fayol
 CMP Centre de Microélectronique de Provence
 CIS Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens tout d'abord à remercier les directeurs successifs du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) : Gérard Thomas et Christophe Pijolat pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Mes remerciements iront à ma directrice de thèse Michèle Pijolat pour m'avoir, d'une part, accueillie en 2008 au sein du département PROCESS de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et permis de réaliser une thèse. Je la remercie également pour son encadrement des plus rigoureux et le temps qu'elle a su m'accorder, particulièrement en fin de thèse qui a été, on peut le dire, assez sportive et pleine de rebondissements. Travailler à ses côtés a été vraiment enrichissant.

Un grand, voire même un très grand merci à Loïc Favergeon, pour son encadrement rigoureux tout au long de cette thèse, sa sympathie, sa disponibilité, son écoute et ses conseils avisés d'un point de vue scientifique comme sur la vie de thésard. Je le remercie également pour son soutien et pour m'avoir toujours accueillie avec le sourire lorsque je venais toquer à la porte de son bureau avec « une petite question ».

A mes deux encadrants, je souhaite également ajouter Michel Soustelle qui m'a fait l'honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse. Je le remercie pour son soutien scientifique ainsi que pour toutes les discussions que nous avons pu avoir notamment au cours des réunions d'équipe.

Je tiens à remercier Messieurs Fabrice Patisson, professeur à l'institut Jean Lamour (Ecole des Mines de Nancy) et Luis A. Perez Maqueda, directeur de recherche au C.S.I.C de Séville pour avoir accepté d'être rapporteurs et ainsi juger le contenu scientifique de cette thèse et pour leurs précieux conseils.

Mes remerciements vont également à John Roseler, Ingénieur de recherche à l'IFP-EN pour avoir eu l'amabilité de faire partie de mon jury de thèse et pour s'être rendu disponible.

Remerciements

Je voudrais également remercier Jacques Morandini, professeur associé à l'Université Joseph Fourier (Grenoble) et ingénieur en modélisation numérique à ASTEK Rhône-Alpes, d'une part pour avoir accepté de participer au jury et d'autre part pour tout le travail qu'il a pu réaliser sur CIN4 ainsi que sa précieuse aide pour la partie modélisation de cette thèse via le logiciel. Je le remercie également d'avoir eu la patience et la gentillesse de m'initier à CIN4, de me dépanner si souvent et répondre à toutes mes questions de débutante.

Un grand merci à mes professeurs de la licence de chimie et du master génie des procédés de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, Madame Stéphanie Brouillet et Messieurs Jean-Louis Taverdet et Jean-Luc Fugit pour m'avoir transmis un peu de leur passion pour la chimie et pour m'avoir formée, encouragée et permis ainsi de réaliser une thèse. Un remerciement supplémentaire à Monsieur Jean-Louis Taverdet de m'avoir fait l'honneur et le plaisir de venir assister à ma soutenance.

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette thèse à savoir (par étage) : Richard Drogo, le MacGyver du C0, qui m'a si souvent aidée à monter mes manip (maintenant, grâce à lui, je suis une vraie « bricoleuse ») mais avec qui j'ai également eu le plaisir de plaisanter et parler foot après chaque grand match, de nos verts notamment ; Marc Rouvière pour son initiation au BET, les dépannages info et son humour des plus fins, toujours là pour remonter le moral ; Eric Serris pour la formation sur les TAG et ses bons conseils scientifiques, le tout, toujours dans la bonne humeur (et parfois en chanson); Véronique Peres, notre ancienne responsable PROCESS, pour m'avoir permis de réaliser mes heures de monitorat à l'ISTP, ce qui fut très formateur, mais aussi pour ses suggestions au cours des réunions d'équipe ; Albert Boyer pour sa sympathie et ses bouteilles de gaz ; Olivier Valfort, un voisin de quartier, pour avoir eu la gentillesse de me former en DRX et pour ses conseils « sécurité » ; Joseph Lales, en stage IUT dans notre département en 2010, qui a grandement contribué à l'avancement de cette thèse et a réalisé un travail appliqué et de qualité et pour sa sympathie; Marie-Claude Bartholin et sa précieuse aide pour les mesures de granulométrie et avec qui se fut toujours un plaisir de papoter et plaisanter ; Frédéric Gallice pour les analyses ICP mais aussi pour

Remerciements

les parties de Soccer Five et sa bonne humeur au cours des soirées de l'école ; Jean-Pierre Poyet grâce à qui nous sommes toujours en sécurité au sein des labos ; les collègues de SMS, Marilyne Mondon, Paul Jouffrey, Sergio Sao-Joao et Gilles Blanc, toujours sympathiques et disponibles lors des observations au MEB, en microscopie optique et les polissages et enfin Andrée-Aimée Toucas pour son aide dans mes recherches bibliographiques.

J'ai passé ces 4 années à l'école des mines au sein du département « anciennement » PROCESS et « nouvellement » PRESSIC. De ce fait je tiens à remercier également tous mes collègues qui en font ou qui en ont fait partie, à savoir, pour ceux que je n'ai pas encore cités, « côté » permanents et post-doc : notre chef Jean-Paul Viricelle, Guy Tournier, Mathilde Rieu, Philippe Breuil, Kader Hadjar sans oublier notre secrétaire Nathalie Celle toujours très serviable et souriante et que j'ai eu plaisir à côtoyer, et évidemment Maxime Minot (je reviendrai plus tard sur ton cas !)... et « côté » thésards, avec qui j'ai passé de très bons moments, pour les anciens : Marie Andrieu mon ancienne co-bureau grâce à qui mon « insertion » au sein de l'école s'est déroulée à merveille, les deux sympathiques « lyonnais » (quel beau compliment venant d'une stéphanoise !) Claire Guipponi et Christophe Honvault, grâce à qui les pauses café ont été des plus animées mais à cause duquel je verrouille dorénavant constamment mon PC, Jing Gao avec qui j'ai eu également le plaisir de jouer au basket durant 1 an, Sorina Udriou, Malick Camara, Geoffroy Gadacz et ses fameuses imitations et Arthur Valleron. Pour les « jEUnes », mes deux co-bureaux Mounir Mansour (courage, le chat noir va bien finir par partir) et Omar Al Haj, fervent supporter du Barça (et un conseil, arrête les rdv sous les ponts !) ; ce fut très agréable de partager le bureau avec eux ainsi que de bons moments ; je n'oublie pas également « les filles d'à côté » ou plutôt du bureau d'à côté, la gentille et toujours souriante Jinane Tarabay que j'ai eu le plaisir de côtoyer et que j'encourage pour la dernière ligne droite (merci aussi pour ces succulents gâteaux Libanais) et Marina Lasserre, avec qui se fut très agréable de si souvent papoter le matin à l'arrivée au labo et toujours là pour remonter le morale grâce à sa bonne humeur et son petit accent toulousain ; je n'oublie pas également, même si elle était « exilée » à l'IFP-EN, Laure Neveu pour les bons moments et le soutien mutuel au cours des congrès ; Pauline Briault ma BFF+ qui m'a rappelé également un peu mes propres débuts en thèse avec ces ***** manips qui ne marchent pas (courage, ces quelques lignes prouvent que

Remerciements

finale, ça a fini par marcher) ; le chanteur Damien Remblesky ; Zaher Albarakeh, qui je l'espère, appréciera tout de même des remerciements de la part d'une chimiste ; le grand Ivan Romanytsia et Franck James le nouveau grand supporter des verts avec sa belle écharpe (j'avoue, je suis fière qu'on ait pu lui transmettre avec Max cette passion pour l'ASSE, même si, j'en suis bien consciente, c'est pas tous les jours drôle de supporter les verts... j'espère que tu vas finir par les voir gagner en live au stade !!!). J'espère également que l'un d'entre vous ranimera la tradition des gâteaux maison pour les réunions d'équipe !

Une pensée et des remerciements également à ma jumelle de parcours universitaire mais également de jour de thèse Mélanie Pailleux ! Ce fut un plaisir de partager avec elle toutes ces années (et oui, pas moins de 8) et de se soutenir mutuellement durant ces 3 années de thèse principalement dans la dernière ligne droite. J'en profite également pour remercier Virginie Perrot qui a partagé ces bons moments avec nous jusqu'au Master. Même si nos chemins se sont séparés par la suite, j'ai eu grand plaisir à garder contact avec elle et je la remercie également de s'être déplacée le jour de la soutenance afin de partager cette grande journée avec nous. Vivement le 13 avril 2013 !!!

Mes remerciements vont également à tous les participants des sympathiques Soccer five du « temps d'midi » que je n'ai pas encore cités : Laetitia Vielle, ma collègue de captage de CO₂, mais pour également tous les bons moments passés avec elle et les plus ou moins longs papotages ; Lara Leclerc, également une collègue de promo de thèse ; Laetitia Patural, une autre accro de Promod ; le très sportif Timothée Dumas, également pour les discussions et plaisanteries avec Mel quand je montais les voir au C3 ; Thomas Poinot, le basketteur Saint-Jeandaire ; Jérôme Mancuso l'informaticien qui sait tout sur tout grâce à sa fameuse « source sûre » qu'il ne m'a toujours pas révélée (j'espère qu'il le fera avant mon départ de l'école, je le mérite bien non ?!) ; mais aussi Alexandre Govin.

Les 4 années que j'ai passé à l'Ecole des Mines se sont déroulées de la meilleure des manières grâce à la sympathie de toutes les autres personnes que j'ai pu côtoyer au cours des ces années : le reste de l'équipe des techniciens du C0 : Alain Lallemand et Fabien Chauvy avec qui j'ai pu partager de bons moments pendant quelques pauses déjeuner mais aussi Henri Besset ; la très souriante Yamina Amzal avec qui j'ai souvent eu le plaisir de plaisanter ; Jérôme Douzet ; Amara Fezoua ; Aurélie Galfre ;

Remerciements

Raquel Tavares ; Sébastien Nadler, Akira Sato, Jules Valente, Jean-Christophe Nappé et sa femme (allez l'O... allez l'... non désolée, je ne sais dire qu'Allez les verts !), Marthe Charbonnier... Pour résumer, toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de ces 4 années...

Avoir une vie épanouie en dehors de la thèse est également essentiel afin de s'épanouir d'un point de vue professionnel et mener sa thèse dans les meilleures conditions. Pour cela, j'ai eu la chance d'avoir à mes côtés de nombreuses personnes qui m'ont soutenue, divertie et accompagnée tout au long de ces années.

Je remercie ainsi l'ensemble de mes coéquipières de l'équipe de basket de l'AFL Montplaisir. Le sport est un véritable exutoire et le partager avec des coéquipières sympathiques et souriantes n'en est que d'avantage bénéfique.

Selon l'adage, « On ne choisit pas sa famille... », et pourtant si j'avais eu à choisir, il est certain que je n'aurais pas pu faire un meilleur choix ! Je tiens ainsi à remercier l'intégralité des membres de ma famille (parents, grands-parents, oncles, tantes, cousin(e)s, petit(e)s cousin(e)s, filleule, belle-famille etc...) qui ont toujours été à mes côtés depuis, pour la plupart, presque 27 ans... Une pensée particulière vers ceux qui ont pu être présents ce jour-là, l'émotion m'a empêchée de les citer tous un par un mais je me rattrape dans le manuscrit : mes parents, Max, ma marraine Annie, mes tantes Sylvie et Nono, mes oncles Michel, Jacky et Manu, ma cousine Fabienne, mes cousins Richard et Xavier et ma « belle-maman » Myriam. Leur présence m'a énormément motivée et réconfortée et c'est ainsi grâce à eux que j'ai eu à cœur de délivrer une soutenance, qui je l'espère, a été de qualité. Merci également pour toute l'aide à l'organisation du pot d'après-soutenance.

Enfin, il est évidemment impossible que je termine cette thèse sans remercier les personnes qui m'ont épaulée au quotidien : mes parents Lucie et Guy Rouchon, depuis bientôt 27 ans, et Maxime Minot depuis maintenant plus de 2 ans.

Je suis une grande privilégiée qui a eu la chance d'avoir des parents en or, ces quelques lignes seront ainsi bien peu pour leur témoigner toute ma gratitude. Je les remercie donc pour m'avoir permis de grandir et m'épanouir dans un foyer uni et plein d'amour et pour leur soutien sans faille durant ces

Remerciements

nombreuses années d'étude. Je suis fière de pouvoir dire que c'est en grande partie grâce à tous les deux si j'en suis là où j'en suis aujourd'hui, tant d'un point de vue personnel que professionnel. En effet, ils ont toujours fait en sorte que je ne manque de rien, au prix quelques fois de certains sacrifices. Je ne vois pas d'autres manières de les remercier qu'en leur disant « Merci pour TOUT ».

Quant à Max, merci pour (à peu près dans l'ordre) : les rapidos aux Platanes, les malabars, les tatouages Malabars, les Quicks, avoir sauvé ma thèse avec ton super volumètre, les vendredi soirs à la place Jean Jaurès, les restos, les cinés (et tout particulièrement « Les chèvres du Pentagone »...), les matchs à Geoffroy Guichard, Rochetaillé, les week-end à Beauzac, les semaines à Montplaisir, les repas en famille, la dune du Pyla, notre « palace » à St-Jean de Luz, mon super cadeau dans les Combrailles, ton risotto au chorizo (le 2^{ème} !) ... bref pour tous les bons moments que l'on a passés, que l'on passe et que l'on passera ensemble !

Je vous remercie également tous les trois plus particulièrement pour votre soutien en fin de thèse et ainsi pour avoir supporté mon humeur, disons changeante, au fil des jours (oui, je sais, c'est rien de le dire...) mais aussi pour m'avoir encouragée, remotivée, réconfortée, divertie et apportée tout ce dont j'avais besoin pour terminer, je l'espère, en beauté !

*Après ces 6 pages de remerciements (Rien que ça ! Mais croyez moi, c'est amplement justifié),
je vous souhaite à toutes et à tous une agréable lecture en espérant qu'elle vous apportera ne
serait-ce qu'un tout petit quelque chose !*

Sommaire

Nomenclature _____ - 1 -

Introduction _____ - 3 -

Chapitre I. Synthèse bibliographique _____ - 7 -

I.1 Remarques préliminaires _____ - 7 -

I.1.1 Dénomination des particules selon leur taille _____ - 8 -

I.1.2 Coefficient d'expansion volumique α _____ - 8 -

I.2 Contexte de l'étude _____ - 9 -

I.2.1 Enjeux environnementaux _____ - 9 -

I.2.2 Le captage du CO_2 _____ - 11 -

I.2.3 Masse de captage appropriée : CaO _____ - 12 -

A. Principe général _____ - 12 -

B. Avantages et inconvénients de CaO _____ - 13 -

I.2.4 Cycles de carbonatation/décarbonatation _____ - 14 -

A. Effet du nombre de cycles sur la capacité de captage du CO_2 _____ - 14 -

B. Modification de la morphologie au cours des cycles _____ - 15 -

C. Modélisation _____ - 18 -

I.2.5 Conclusion _____ - 21 -

I.3 Modélisation des réactions solide-gaz _____ - 21 -

I.3.1 Notions de cinétique hétérogène _____ - 22 -

A. Les réactions solide-gaz _____ - 22 -

B. Grandeurs caractéristiques _____ - 22 -

C. Courbes cinétiques et courbes de vitesse _____ - 23 -

D. Influence de paramètres expérimentaux _____ - 24 -

E. Echelle de modélisation _____ - 24 -

I.3.2 Modélisation à l'échelle du grain dense _____ - 25 -

A. Les deux processus _____ - 25 -

B. Les principaux modèles cinétiques _____ - 28 -

C. Exemple de modèle de cas limite : Modèle du cœur rétrécissant _____ - 36 -

I.3.3 Modélisation à l'échelle de l'agrégat poreux	- 37 -
A. Modèle de grains	- 38 -
B. Modèle de pores	- 40 -
C. Modèle Boulet	- 43 -
I.3.4 Conclusion	- 45 -
I.4 La réaction de carbonatation de CaO	- 46 -
I.4.1 Les différentes étapes	- 46 -
I.4.2 Effets des paramètres expérimentaux sur la réaction	- 52 -
A. Pression partielle de CO ₂	- 52 -
B. Température de carbonatation	- 54 -
C. Taille des agrégats	- 56 -
D. Vapeur d'eau	- 58 -
E. Décarbonatation	- 60 -
I.4.3 Modélisation de la carbonatation de CaO	- 66 -
A. Modèle du cœur rétrécissant	- 67 -
B. Modèle de pores	- 68 -
C. Modèle de grains et modèle de pores	- 72 -
I.4.4 Conclusion des études sur la carbonatation de CaO	- 75 -
I.5 Démarche expérimentale	- 77 -
A. Caractérisation	- 77 -
B. Obtention des courbes cinétiques expérimentales	- 77 -
C. Modélisation de la réaction de carbonatation	- 77 -
Chapitre II. Résultats expérimentaux	- 79 -
II.1 Caractérisation du système CaO/CaCO₃	- 79 -
II.1.1 Choix du solide initial	- 79 -
II.1.2 Granulométrie	- 80 -
II.1.3 Etude diffractométrique	- 81 -
II.1.4 Surface spécifique	- 82 -
II.1.5 Morphologie	- 82 -
II.1.6 Récapitulatif	- 84 -
II.2 Obtention des courbes cinétiques : analyses thermogravimétriques	- 84 -
II.2.1 Choix des conditions expérimentales	- 84 -
II.2.2 Conditions d'analyse	- 85 -
A. Protocole opératoire	- 85 -
B. Détermination de la masse de l'échantillon - Reproductibilité	- 88 -
C. Allure des courbes cinétiques	- 90 -
II.2.3 Résultats expérimentaux : effets des variables intensives	- 92 -
A. Pression partielle de CO ₂	- 92 -
B. Température de carbonatation	- 94 -

II.2.4 Conclusion	- 96 -
II.3 Observation des modifications morphologiques au cours de la transformation	- 97 -
II.3.1 Protocole opératoire	- 98 -
II.3.2 Suivi de l'évolution de la surface spécifique au cours de la transformation	- 99 -
A. Evolution de la surface spécifique de CaO (CaCO ₃ décarbonaté) à 800°C	- 99 -
B. Etape de carbonatation	- 100 -
II.3.3 Observation au microscope à balayage électronique	- 102 -
A. Changements morphologiques au cours de la carbonatation	- 103 -
B. Effet de la température de carbonatation	- 105 -
II.3.4 Etude de la porosité	- 106 -
A. Etude de la microporosité par la méthode α_s	- 107 -
B. Etude de la mésoporosité par la méthode BJH	- 111 -
II.3.5 Conclusion	- 114 -
II.4 Conclusion des résultats expérimentaux	- 115 -
Chapitre III. Exploitation des résultats et modélisation	- 117 -
III.1 Interprétation qualitative des caractéristiques cinétiques de la réaction	- 117 -
III.1.1 Temps de latence	- 117 -
A. Effet de la pression partielle de CO ₂	- 118 -
B. Effet de la température de carbonatation	- 119 -
C. Loi d'évolution du temps de latence en fonction de la température et de la pression partielle de CO ₂	- 120 -
III.1.2 Freinage cinétique (α_{frein})	- 121 -
A. Evolution de α_{frein} avec la pression partielle de CO ₂	- 122 -
B. Evolution de α_{frein} avec la température de carbonatation	- 122 -
III.1.3 Interprétation	- 123 -
III.2 Modélisation	- 125 -
III.2.1 Hypothèses de modélisation et vérifications expérimentales	- 125 -
A. Hypothèse de pseudo-stationnarité	- 125 -
B. Hypothèse de l'étape limitante (test du ϕS_m)	- 129 -
III.2.2 Interprétations	- 136 -
A. Interprétation qualitative de l'effet anti-Arrhenius	- 136 -
B. Conclusion	- 142 -
III.2.3 Choix d'un modèle à l'échelle du grain dense	- 144 -
A. Choix du modèle	- 144 -
B. Description du modèle de croissance isotrope à un germe par grain	- 144 -
C. Comparaison modèle-expérience	- 146 -
III.2.4 Modélisation à l'échelle de l'agrégat	- 152 -
A. Hypothèses de modélisation	- 153 -
B. Evolution de la porosité avec le degré d'avancement de la réaction	- 155 -

C. Expression du rayon des pores en fonction de la porosité et du degré d'avancement	- 157 -
D. Diffusion du CO ₂ au sein de l'agrégat	- 159 -
E. Conductivité thermique du milieu granulaire	- 163 -
III.2.5 Résultats de la modélisation à l'échelle de l'agrégat	- 166 -
A. Comparaison modèle-expérience	- 166 -
B. Evolution de la pression partielle de CO ₂ au sein d'un agrégat	- 168 -
III.3 Conclusion	- 169 -
Conclusion	- 173 -
Annexe A – Modèle décrivant la perte de capacité de captage au cours des cycles [7]	- 179 -
Annexe B – Modèle du cœur rétrécissant	- 183 -
Annexe C – Modèle de croissance isotrope à un germe par grain	- 187 -
Annexe D – Modélisation à l'échelle du grain dense via CIN4	- 191 -
Annexe E – Modélisation à l'échelle de l'agrégat poreux via CIN4	- 201 -
Liste des figures	- 203 -
Liste des tableaux	- 213 -
Bibliographie	- 215 -

Nomenclature

$D_{\text{He}/\text{CO}_2}$	Coefficient de diffusion moléculaire du mélange gazeux He/CO ₂ (m ² .s ⁻¹)
D_{Kn}	Coefficient de diffusion de Knudsen (m ² .s ⁻¹)
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif (m ² .s ⁻¹)
$P(\text{CO}_2)$	Pression partielle de CO ₂ (kPa)
$P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$	Pression partielle de CO ₂ à l'équilibre (kPa)
$P_{\text{CO}_2}^{\text{exp}}$	Pression partielle de CO ₂ expérimentale (kPa)
$(P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}})_{\text{gauche}}$	Pression partielle de CO ₂ à l'équilibre avant décrochement en température (test du « ΦSm ») (kPa)
$(P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}})_{\text{droite}}$	Pression partielle de CO ₂ à l'équilibre après décrochement en température (test du « ΦSm ») (kPa)
\bar{r}_p	Rayon moyen des pores (m)
$\overline{r_{p0}}$	Rayon moyen initial des pores (m)
S_α	Surface spécifique calculée à partir de la méthode α_s (m ² .g ⁻¹)
S_{BET}	Surface spécifique obtenue par la méthode BET (m ² .g ⁻¹)
S_m	Fonction d'espace (m ² .mol ⁻¹)
t	Temps (s)
t_0	Temps initial de l'étape de carbonatation, considéré à l'instant où la pression partielle de CO ₂ au niveau de l'échantillon atteint 90% de la valeur fixée initialement
z	Coefficient d'expansion volumique
α	Degré d'avancement
α_{frein}	Degré d'avancement auquel a lieu le freinage cinétique
$\alpha_{\text{Spé}}$	Degré d'avancement auquel a lieu la chute de surface spécifique

Nomenclature

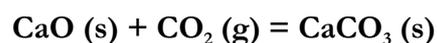
α_{Rmin}	Degré d'avancement auquel correspond le rapport minimal des vitesses lors des décrochements en température (test du « ϕSm »)
$\lambda_{m,granulaire}$	Conductivité thermique du milieu granulaire ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
$\lambda_{mélange gazeux}$	Conductivité thermique du mélange gazeux ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
$\lambda_{milieu solide}$	Conductivité thermique du milieu solide ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
ϕ	Réactivité surfacique de croissance ($mol.m^2.s^{-1}$)
τ	Temps de latence (s)
τ_{CIN4}	Temps de latence déterminé par simulation à l'échelle du grain dense via CIN4 (s)
τ_{exp}	Temps de latence correspondant au temps nécessaire pour que le signal de masse se différencie du bruit de fond de la thermobalance, évalué à 5 μg , à partir de t_0 (s)

Introduction

Actuellement, les émissions anthropiques de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre, sont considérées comme les principales causes du réchauffement climatique.

De ce fait, la réduction des rejets industriels de CO₂ se présente comme un objectif environnemental capital. Trois techniques sont exploitées afin de capter le dioxyde de carbone sur des sources industrielles fixes : le captage en précombustion, le captage en oxycombustion et le captage en postcombustion. Parmi les procédés en postcombustion, l'un permet la séparation mais également le captage du dioxyde de carbone par divers types de solides (appelées masses de captage) au cours de nombreux cycles de carbonatation/décarbonatation. L'oxyde de calcium CaO se révèle être une masse de captage appropriée car il réagit avec le dioxyde de carbone selon la réaction solide-gaz suivante :

Réaction 1



Or, CaO présente l'inconvénient de voir sa capacité de captage du dioxyde de carbone diminuer au cours des cycles. Actuellement, les travaux sont très focalisés sur l'étude de la diminution de la capacité de captage de CaO au cours des cycles. Des études texturales et morphologiques ont ainsi conclues que ce phénomène serait imputé à une diminution de la surface spécifique au cours du procédé et pourrait être modélisé à partir de lois de frittage.

Néanmoins, très peu d'auteurs se sont intéressés au mécanisme de la réaction de carbonatation d'un point de vue fondamental et à la modélisation de cette réaction. L'effet de paramètres expérimentaux sur la carbonatation a été étudié mais pour la plupart sur des cycles avancés de carbonatation/décarbonatation. De plus, les rares modèles proposés pour la carbonatation de

CaO sont basés essentiellement sur le modèle du cœur rétrécissant sans que les hypothèses correspondant à ce modèle soient réellement validées.

Dans l'optique d'approfondir la compréhension des processus mis en jeu dans la carbonatation de CaO, nous avons entrepris une étude cinétique par analyse thermogravimétrique associée à des caractérisations texturales et morphologiques du solide initial et à différents stades de la transformation.

Ce mémoire va donc se diviser en trois chapitres.

Dans un premier chapitre, nous nous intéresserons au contexte environnemental de l'étude ainsi qu'à l'état de l'art sur la réaction de carbonatation de CaO. Ce chapitre sera également l'occasion de présenter les notions nécessaires à la modélisation des réactions solide-gaz afin de mieux comprendre les études déjà effectuées sur la réaction.

Le deuxième chapitre traitera de l'étude expérimentale de la carbonatation de l'oxyde de calcium par thermogravimétrie complétée par des analyses morphologiques et texturales. En particulier, une description détaillée des courbes cinétiques ainsi que des observations au microscope électronique à balayage et des mesures de porosité et de surface spécifique à différents degrés d'avancement de carbonatation permettront de mieux décrire le déroulement de la réaction.

Enfin, le troisième et dernier chapitre présentera l'exploitation des résultats expérimentaux. Pour ce faire, des tests de cinétique hétérogène, développés au département PRESSIC (Procédés et Réactivité des Systèmes Solide-gaz, Instrumentation et Capteurs) du centre SPIN (Sciences et Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, ont été effectués. Ainsi, des hypothèses, souvent admises, comme la pseudo-stationnarité du système et l'existence d'une étape limitante, seront vérifiées expérimentalement grâce à ces tests. Ce chapitre sera également l'occasion de proposer une modélisation de la carbonatation. Nous

décrivons alors le logiciel utilisé pour cette modélisation : CIN4, développé conjointement par le département PRESSIC de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et le groupe ASTEK. Les résultats de cette simulation seront alors comparés avec les courbes cinétiques obtenues par thermogravimétrie.

Cette thèse a été l'occasion d'une collaboration avec Jacques MORANDINI, professeur associé au département UFR IM2AG, Mathématiques et Mathématiques appliquées à l'Université Joseph Fourier de Grenoble et ingénieur en modélisation numérique à Astek Rhône-Alpes, pour la modélisation via le logiciel CIN4.

Ce sujet d'étude a également bénéficié du soutien financier de l'institut Carnot M.I.N.E.S («Méthodes INnovantes pour l'Entreprise et la Société»), le label Carnot étant destiné à développer et professionnaliser la « recherche partenariale ».

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui a pour but, dans un premier temps, de présenter et détailler le contexte environnemental dans lequel se place l'étude de la carbonatation de CaO, réaction solide-gaz. Dans un deuxième temps, compte tenu de l'approche cinétique adoptée et des objectifs fixés pour cette thèse, il sera présenté un résumé sur la modélisation des réactions solide-gaz où seront rappelés les bases de la cinétique hétérogène ainsi que les modèles les plus utilisés pour décrire les réactions de ce type. Enfin, un point sur l'état des travaux concernant la carbonatation de CaO sera effectué, notamment l'étude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la réaction et l'application de certains modèles à cette réaction. Pour chaque partie, un bilan de la littérature sera effectué pour préciser ce que l'on peut considérer comme acquis mais aussi les points encore sujets à polémiques.

I.1 Remarques préliminaires

Il est important de définir, de prime abord, certaines notions qui seront nécessaires lors de la lecture de cette thèse.

I.1.1 Dénomination des particules selon leur taille

Nous nommerons dans ce manuscrit :

- grains : les particules dont le rayon est de l'ordre du micromètre. Ces grains sont considérés comme denses et non poreux. Ils sont séparés par de la porosité intergrains ou intra-agrégat ;
- agrégats : ces particules sont constituées de grains denses et leur rayon est compris entre 10 et 50 μm . Ces agrégats sont séparés par de la porosité interagrégats.

Un schéma rassemblant les grains denses et les agrégats poreux est présenté à la Figure 1.

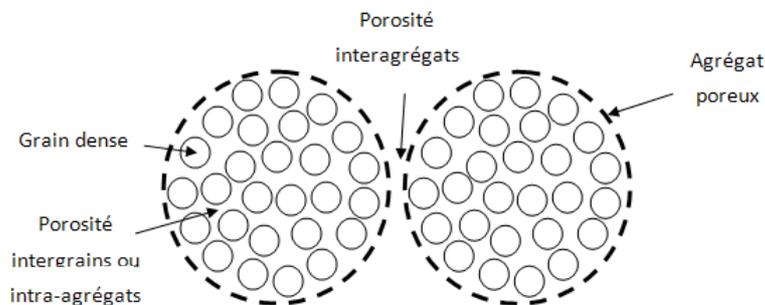
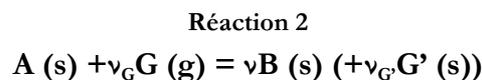


Figure 1 : Schéma représentant les grains denses ainsi que les agrégats et la porosité entre ces particules.

I.1.2 Coefficient d'expansion volumique z

Pour une réaction solide-gaz de type :



où A est un solide qui réagit avec un gaz G, pour donner un autre solide B et éventuellement des gaz, le coefficient d'expansion volumique peut s'écrire :

$$\text{Équation 1}$$
$$z = \frac{\nu V_{mB}}{V_{mA}}$$

avec V_{mA} le volume molaire de A, V_{mB} celui de B et le ν coefficient stœchiométrique de B.

Si z est égal à 1, cela signifie que $\nu V_{mB} = V_{mA}$

Si z est supérieur à 1, le volume de solide augmente pendant la réaction, et inversement il diminue si z est inférieur à 1.

Dans le cas de la réaction de carbonatation de CaO (Réaction 1) le coefficient d'expansion volumique z est donné par la relation :

Équation 2

$$z = \frac{Vm_{CaCO_3}}{Vm_{CaO}}$$

avec Vm_{CaCO_3} le volume molaire du carbonate de calcium égal à $35,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et Vm_{CaO} le volume molaire de l'oxyde de calcium égal à $16,64 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. On obtient alors $z = 2,13$, ce qui signifie que le solide augmente de volume pendant la réaction.

I.2 Contexte de l'étude

Cette première partie est consacrée à la présentation du contexte dans lequel se place l'étude de la carbonatation de CaO. Nous verrons ainsi que l'oxyde de calcium s'avère être une masse de captage appropriée pour diminuer les rejets industriels de CO_2 avec néanmoins certaines limites qui seront présentées.

I.2.1 Enjeux environnementaux

Le réchauffement climatique correspond à l'augmentation de la température moyenne à la surface de la planète. Ce phénomène trouve son origine dans l'augmentation de l'effet de serre, processus dû à la fine couche de gaz qui enveloppe la Terre et retient à sa surface une partie du rayonnement solaire [1].

Les principaux gaz à effet de serre (GES) sont :

- la vapeur d'eau (H_2O) ;
- le gaz carbonique (CO_2) ;
- le méthane (CH_4) ;
- le protoxyde d'azote (N_2O) ;
- l'ozone (O_3).

Depuis la période pré-industrielle, les émissions anthropiques globales de GES ont fortement augmenté. Ainsi, le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) a mis en évidence la forte corrélation au cours des milliers d'années passées entre la température moyenne à la surface de la Terre et la concentration moyenne en CO_2 dans l'atmosphère. Sur la période 2000-2030, si rien n'est fait pour limiter les émissions de gaz à effet de serre et en particulier de CO_2 , le GIEC anticipe alors une augmentation de ces émissions comprise entre 25 et 90 %, correspondant à une augmentation de température de 0,2 °C par décennie jusqu'en 2030 [1; 2]. La limitation des émissions de CO_2 est ainsi nécessaire. Les stratégies de réduction des émissions de ce gaz à effet de serre peuvent alors être classées en cinq grandes catégories [1; 3] :

- la maîtrise des consommations d'énergie ;
- les énergies renouvelables ;
- le renforcement des puits naturels de CO_2 ;
- l'énergie nucléaire ;
- la gestion des énergies fossiles, dont :
 - o l'évolution de la part d'énergies fossiles ;
 - o le captage et stockage du dioxyde de carbone.

Mise à part la solution de captage et stockage du dioxyde de carbone, la mise en œuvre des autres solutions ne saurait être massive ou rapide. Ainsi, afin de limiter les émissions de CO_2 à l'atmosphère liées à l'exploitation des énergies fossiles, le recours au captage et au stockage géologique de ce gaz s'avère aujourd'hui prometteur. Son principe consiste à capter le dioxyde de

carbone au niveau des sources potentielles de grande taille telles que : les raffineries, les industries métallurgiques et pétrochimiques, les cimenteries, les centrales électriques et les usines de production d'énergie (ces activités représentent près de 50 % des émissions de CO₂ [4]). Le stockage se fera par la suite dans des réservoirs géologiques tels que les sous-sols, la végétation ou encore l'océan, là où le gaz carbonique ne pourra plus contribuer au réchauffement climatique (Figure 2).

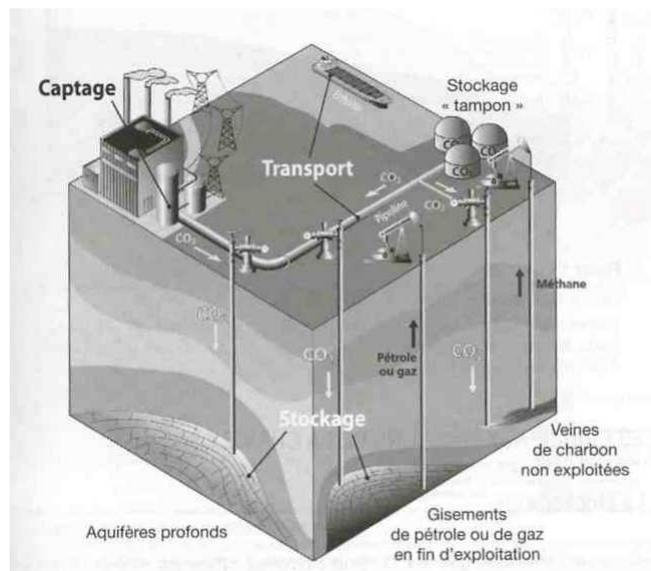


Figure 2 : Captage, transport et stockage géologique du CO₂ [1].

Cette solution, en permettant de réduire massivement et immédiatement les émissions de CO₂, est une filière de transition. Elle autorise donc un passage graduel vers de nouvelles formes d'énergie tout en continuant à utiliser les combustibles fossiles dans l'intervalle de temps nécessaire au développement de ces nouvelles formes d'énergie [5].

1.2.2 Le captage du CO₂

La première étape consiste donc à capter et à purifier le dioxyde de carbone présent dans les gaz d'échappement. Le coût du stockage du dioxyde de carbone est tel qu'il est nécessaire de le concentrer au maximum avant de le stocker. Les technologies de captage étudiées actuellement

visent à capter le dioxyde de carbone sur des sources fixes industrielles. Trois grandes approches sont envisageables :

- **Le captage en précombustion** : cette technique consiste à récupérer le dioxyde de carbone à la source en transformant le combustible initial (pétrole, gaz, charbon, biomasse) en un mélange $H_2 + CO_2$ et, après extraction du dioxyde de carbone, à brûler l'hydrogène dans une installation thermique adaptée. L'énergie et la chaleur sont générées à partir du dihydrogène produit.
- **Le captage en oxycombustion** : il consiste à faire une combustion soit à l'oxygène, soit à l'aide d'un oxyde. Les fumées produites contiennent essentiellement du CO_2 et de l'eau et sont pratiquement dépourvues d'azote.
- **Le captage en postcombustion** : cette technique consiste à capter le CO_2 directement dans les fumées en sortie de l'installation de combustion ou industrielle. Le combustible est mélangé à l'air. Après combustion, les gaz (dont une faible proportion de CO_2) sont refroidis, puis filtrés et enfin passés sur une colonne d'adsorption ou dans un système utilisant des cycles thermiques avec des masses de captage telles que l'oxyde de calcium ($CaO + CO_2 = CaCO_3$). En chauffant, la réaction inverse libère le dioxyde de carbone et régénère CaO . Un traitement thermique final permet de récupérer les gaz [1].

I.2.3 Masse de captage appropriée : CaO

A. Principe général

C'est dans ce contexte que s'est développée une stratégie de captage de dioxyde de carbone en postcombustion utilisant des cycles thermiques de carbonatation/décarbonatation avec un solide adapté, tel que l'oxyde de calcium (CaO).

Le dioxyde de carbone est séparé des gaz de combustion grâce à une réaction solide-gaz, la carbonatation de CaO entre 600 et 700°C, pour obtenir du carbonate de calcium ($CaCO_3$).

L'oxyde de calcium est alors régénéré par décarbonation de CaCO_3 dans un autre réacteur opérant à plus haute température (800-900°C).

D'autres solides ont également été testés, comme la dolomite [6]. Les principaux critères de choix de ces solides sont le coût et la capacité à maintenir une efficacité de captage à haute température tout au long des cycles pour minimiser la consommation du solide par le système [7; 8].

B. Avantages et inconvénients de CaO

Les avantages que présente ce système sont les suivants :

- *une bonne sélectivité de la réaction.* En effet, contrairement à d'autres solides, seul CO_2 sera capté par CaO. Néanmoins, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou encore des sulfates peuvent éventuellement être formés. Concernant les hydroxydes, ces derniers peuvent avoir des effets bénéfiques sur la réaction (nous verrons ces effets au paragraphe I.4.2.D) et techniquement, la séparation de CO_2 et H_2O est réalisable ;
- *le faible prix du composé.* C'est la plus abordable des masses de captage de CO_2 .

En revanche, le choix de ce système présente quelques inconvénients :

- *Le coût de l'opération.* Effectivement, la réaction de décarbonation de CaCO_3 pour obtenir CaO est endothermique et donc de l'énergie doit être fournie lors de la régénération. Cependant, la recarbonation de CaO est exothermique et une partie de la dépense d'énergie peut être couverte.
- *La désactivation du solide.* Il a été démontré que la recarbonation de CaO n'atteignait jamais 100% d'efficacité et que la réactivité de CaO décroissait au cours des cycles de carbonatation/décarbonation (seulement 5-15% de CaO reste réactif au bout de 100 cycles). Des différences ont été observées entre des échantillons de carbonate de calcium d'origines diverses. Néanmoins, de nombreux travaux sont menés depuis une dizaine

d'années pour permettre l'amélioration de la capacité de captage de CaO par l'ajout d'additifs ou encore par des traitements thermiques [9; 10; 11; 12; 13].

I.2.4 Cycles de carbonatation/décarbonatation

Remarque : dans ce paragraphe et dans la suite du manuscrit, la notion de taux de conversion est utilisée pour décrire l'évolution de la capacité de captage de CO₂ par CaO au cours des cycles de carbonatation/décarbonatation.

Il est donc essentiel de la définir.

Le taux de conversion (utilisé par la plupart des auteurs) représente la fraction de CaO qui a réagi au cours de la carbonatation. Ce taux de conversion X s'exprime selon la formule :

Équation 3

$$X = \frac{n_{CaO}^0 - n_{CaO,t}}{n_{CaO}^0} = \frac{n_{CaCO_3}}{n_{CaO}^0}$$

avec n la quantité de matière en moles. Les exposants 0 et t représentent respectivement l'instant initial et un temps ultérieur donné. Nous verrons que ce taux de conversion X correspond au degré d'avancement α ($X \equiv \alpha$) que nous définirons par la suite (paragraphe I.3.B).

A. Effet du nombre de cycles sur la capacité de captage du CO₂

La perte d'efficacité de captage de CO₂ par l'oxyde de calcium au fil des cycles de carbonatation/décarbonatation a été rapportée dans un grand nombre de travaux.

Abanades et al. [14] ont synthétisé les résultats obtenus par différents auteurs. Ils ont notamment représenté (Figure 3) le taux de conversion de CaO en fonction du nombre de cycles, obtenus par cinq équipes différentes ([6; 15; 16; 17 ; 18]) et ont mis en évidence une allure similaire pour la diminution de ce taux en fonction du nombre de cycles. Cette allure est ainsi observée quelles que soient les conditions expérimentales utilisées par les auteurs, conditions qui sont rappelées dans le Tableau 1. Cette diminution d'activité est non seulement liée au nombre de cycles mais également, dans un degré moindre, aux conditions de réaction.

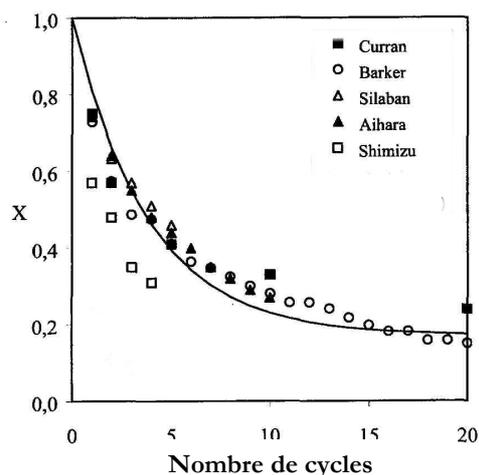


Figure 3 : Diminution du taux de conversion maximal en fonction du nombre de cycles (voir Tableau 1 pour les différents auteurs) [14].

Références	Carbonatation T (K) P(CO ₂)	Décarbonatation T(K) P(CO ₂)	Diamètre initial des grains de CaO (mm)	Nombre de cycles N
Curran et al. 1967 [16]	1089 132	1333 4	>1	70
Baker 1973 [15]	1139 101	1139 0	0,02	25
Silaban et al. 1995 [6]	1023 15,2	1023 0	<0,01	5
Aihara et al. 2001 [18]	1023 20,3	1023 0	10 (pastilles)	10
Shimizu et al. 1999 [17]	873 5,07	1223 1	0,5	4

Tableau 1 : Récapitulatif des conditions de réaction pour les séries d'expériences de la Figure 3 (P(CO₂) en kPa)[14].

Cette diminution de la conversion maximale de carbonatation avec le nombre de cycles carbonatation/décarbonatation est attribuée, pour l'ensemble des auteurs dont les résultats sont présentés à la Figure 3, à des changements structuraux lors de l'étape de décarbonatation.

B. Modification de la morphologie au cours des cycles

- Observations microscopiques

Au cours de ces études multicycles de carbonatation/décarbonatation de l'oxyde de calcium, certains auteurs ont procédé à des observations par microscopie électronique à balayage (MEB).

Grasa et al. [19] ont observé par cette méthode des agrégats de CaO après une décarbonatation mais également après 30 cycles de carbonatation/décarbonatation. La Figure 4 présente les

clichés MEB pour ces deux cas de figure. Les auteurs ont pu mettre en évidence un changement dans la structure des pores, passant ainsi d'un réseau de pores ayant un diamètre compris entre 85 et 100 nm après la première décarbonatation à une structure comportant des pores plus ouverts avec un diamètre supérieur à 1 μm , après 30 cycles. Ces résultats furent confirmés par des analyses en porosimétrie par intrusion de mercure mais les résultats n'ont malheureusement pas été indiqués dans l'article.

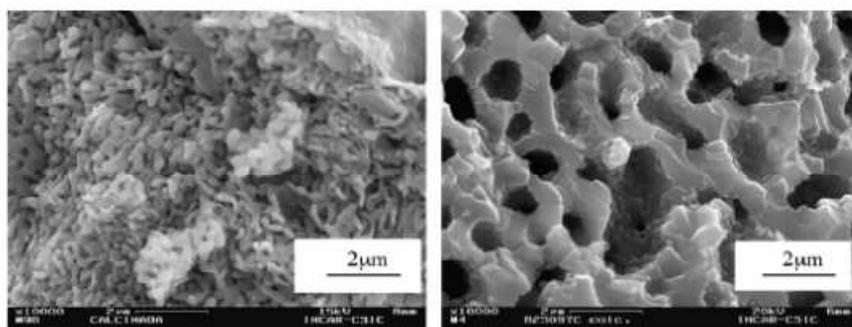


Figure 4 : Clichés de l'intérieur d'un agrégat de CaO après une décarbonatation (gauche) et après 30 cycles de carbonatation/décarbonatation (droite) [19].

Cette équipe avait également observé ce phénomène dans leurs travaux réalisés en 2003 [14], où ils avaient étudié la baisse de la capacité de captage de CO_2 durant la carbonatation d'échantillons de CaCO_3 décarbonatés (Figure 5).

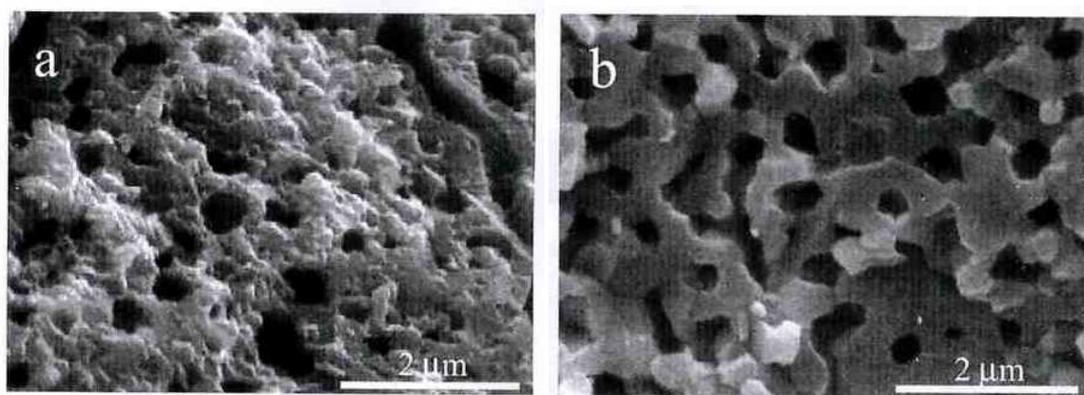


Figure 5 : Images MEB illustrant la baisse de la microporosité et l'augmentation de la macroporosité. (a) Le solide après la 7^{ème} carbonatation et (b) après la 30^{ème} carbonatation [14].

- **Interprétation**

Ainsi, pour ces deux études, les auteurs ont mis en évidence une augmentation de la macroporosité accompagnée d'une diminution de la microporosité au cours des cycles.

D'après les auteurs, cette évolution provoquerait la perte d'efficacité de captage de CO_2 par l'oxyde de calcium lorsque le nombre de cycles de carbonatation/décarbonatation augmente, un phénomène de frittage des grains de CaO se déroulant au cours des étapes de décarbonatation. Lysikov et al. [20] se sont intéressés à l'étude du comportement limite de capacité de captage d'échantillons de CaO de différentes origines, pour des procédés de production d'hydrogène. Ils ont schématisé les transformations texturales mises en jeu au cours des cycles de carbonatation/décarbonatation, comme le montre la Figure 6.

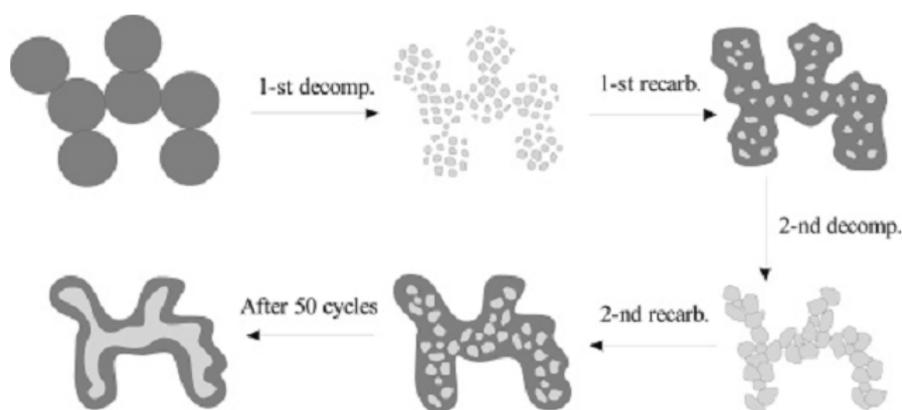


Figure 6 : Schéma de la transformation texturale de CaO durant les cycles de carbonatation/décarbonatation. La phase CaCO_3 est représentée en gris foncé et CaO en gris clair [20].

Lysikov et al. [20] ont émis l'hypothèse que l'oxyde de calcium « fraîchement » décarbonaté se carbonaterait par la suite de manière incomplète. Le frittage des grains lors de la première décomposition serait ainsi en cause. En effet, au cours des cycles suivants, les grains de CaO nouvellement formés grossiraient et s'agglomèreraient. Les joints de grains de CaO s'épaissiraient et se renforceraient alors jusqu'à un épaissement suffisant, empêchant la rupture durant l'étape de recarbonatation. La quantité de CaO n'ayant pas réagi au cours des cycles formerait alors un agrégat rigide, appelé par les auteurs « squelette », qui stopperait le phénomène de frittage. A

l'issue de cela, seule la couche externe du « squelette » subirait la carbonatation (le « cœur » de CaO serait alors « protégé » par la couche de CaCO₃ produite).

C. Modélisation

De manière à estimer la perte de capacité de captage au cours des cycles de carbonatation/décarbonatation, Bouquet et al. [7] ont construit un modèle permettant de prendre en compte le frittage de CaO dans le but de prédire la diminution du taux de carbonatation au fil des cycles de carbonatation/décarbonatation.

Afin de prévoir le taux de carbonatation à la fin de chaque cycle, les auteurs se sont basés sur plusieurs hypothèses :

- la carbonatation se fait au niveau des grains denses de CaO (rayon $R_{\mu\text{g}} = 0,1 \mu\text{m}$), classés en deux catégories : ceux qui n'ont pas fritté durant la décarbonatation et ceux qui ont fritté ;
- le taux de carbonatation après, 30 minutes de carbonatation i , est proportionnel au nombre de grains qui n'ont pas fritté au bout de ce laps de temps. Cela revient donc à considérer que le taux de carbonatation est proportionnel à la surface spécifique active définie comme la surface des grains denses n'ayant pas frittés après décarbonatation ;
- au cours des cycles, le frittage des grains denses de CaO provoque une diminution du nombre de grains subissant la carbonatation entraînant ainsi une diminution de la surface spécifique. Le taux de carbonatation final à l'issue du cycle i diminue donc lorsque le nombre de cycles augmente ;
- après un grand nombre de cycles de carbonatation/décarbonatation, tous les grains contenus dans les agrégats sont frittés et seule la surface extérieure des agrégats est disponible pour la carbonatation. Le frittage des agrégats n'est pas considéré ;
- le frittage des grains denses commence au début de la première décarbonatation. La carbonatation 0 est une carbonatation fictive du matériau initial qui conduit à un solide

totale ment carbonaté. Tous les grains de CaO sont réactifs car il n'y a pas de décarbonatation antérieure. La carbonatation 0, durant également 30 minutes, n'est pas complète car limitée par la diffusion de CO₂ dans la couche de CaCO₃. Le taux de carbonatation τ_0 est alors défini comme un taux de carbonatation fictif qui serait obtenu après 30 minutes de carbonatation fictive 0. Cette valeur, inférieure à 1, peut être obtenue par extrapolation des taux de carbonatation tracés en fonction du nombre de carbonatation.

Les auteurs ont ainsi estimé le taux de carbonatation τ_i obtenu au bout de i cycles grâce à l'Équation 4 :

Équation 4

$$\frac{\tau_i}{\tau_0} = \frac{A_\infty}{A_0} + \left(1 - \frac{A_\infty}{A_0}\right) \exp(-kt)$$

avec τ_0 , le taux de carbonatation fictif avant frittage ; A_0 , la surface spécifique fictive des grains non poreux de CaO avant frittage, égale à 9,1 m².g⁻¹; τ_i , le taux de carbonatation obtenu après la carbonatation i ; A_i , la surface spécifique des grains denses après la décarbonatation i (m².g⁻¹) et A_∞ , la surface spécifique des grains denses de CaO obtenue quand le nombre de cycles tend vers l'infini, égale à 1,6 m².g⁻¹. La constante k est exprimé pour chacune des températures de décarbonatation testée (en s⁻¹). Cette constante est censée être valable durant tout le processus de décarbonatation.

Le détail des calculs conduisant à l'Équation 4 est présenté à l'Annexe A.

Les constantes k ont été déterminées par ajustement de cette loi aux données expérimentales pour trois températures de décarbonatation. k augmente avec la température.

Le taux de conversion τ_i a alors été calculé en fonction de i à partir de l'Équation 4 et comparé aux valeurs expérimentales du taux de carbonatation (Figure 7) calculé de la manière suivante :

Équation 5

$$\tau_i = \frac{M_{CaO} (1 - f_{CO_2})}{M_{CO_2} f_{CaO}} \frac{\Delta m_i}{(m_{\text{échantillon}})_0 - \Delta m_i}$$

avec M la masse molaire (de CaO ou CO_2), Δm_i , la perte de masse mesurée, $(m_{\text{échantillon}})_0$, la masse de l'échantillon à l'état initial et f (CaO ou CO_2) la fraction massique de CaO ou CO_2 dans l'échantillon.

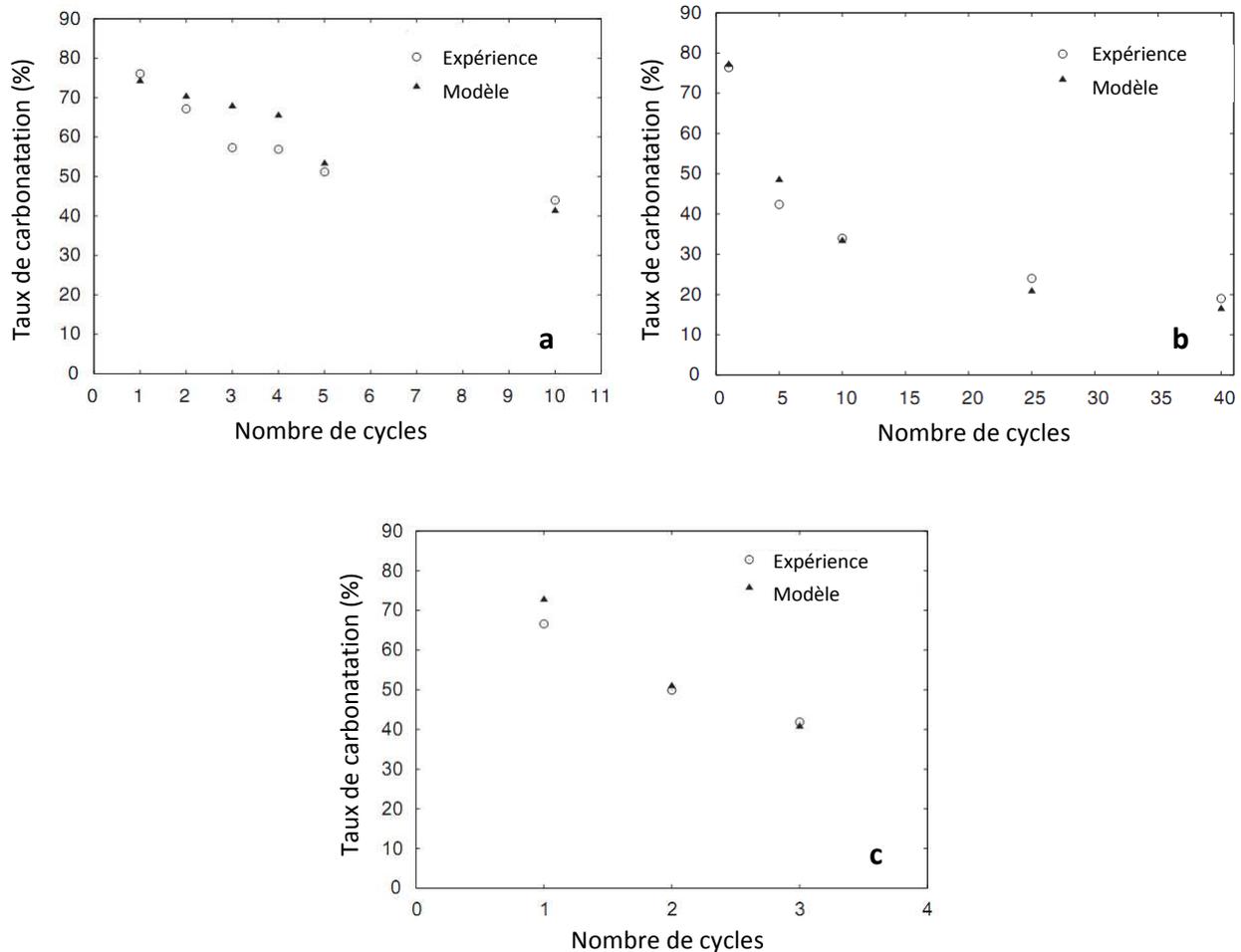


Figure 7 : Taux de carbonatation en fonction du nombre de cycles (expériences en réacteur).

Décarbonatation à 750°C (a) ; 850°C (b) et 950°C (c). La carbonatation est effectuée à 650°C durant 30 minutes avec 20% de CO_2 dans le diazote. Comparaison entre modèle et expérience [7].

A partir de la Figure 7, les auteurs ont considéré que la correspondance entre les valeurs expérimentales et théoriques était bonne. Ils en ont ainsi déduit que le phénomène de frittage de CaO , même en présence de CO_2 , peut être représenté par un paramètre unique k_s , qui augmente avec la température de frittage.

Néanmoins, on constate que pour une décarbonatation à 750°C, il existe un décalage entre les points calculés et expérimentaux pour les cycles 3 et 4 ainsi qu'un saut entre les cycles 4 et 5 sur le modèle. Ces résultats n'ont pas été discutés par les auteurs.

I.2.5 Conclusion

Le procédé de captage du CO₂ par CaO consiste à des cycles de carbonatation/décarbonatation au cours desquels CaO réagit avec le dioxyde de carbone puis est régénéré par décarbonatation afin d'être à nouveau carbonaté. De nombreuses études ont mis en évidence un inconvénient important : au cours des cycles, CaO perd sa capacité de captage du dioxyde de carbone, phénomène imputé à une diminution de la surface spécifique au cours du procédé. Ceci a notamment pu être modélisé à partir d'une loi de frittage. Néanmoins, il s'avère intéressant d'approfondir cette diminution de la capacité de captage en étudiant le mécanisme d'une seule carbonatation de CaO d'un point de vue fondamental. Nous détaillerons ainsi dans le paragraphe I.4 les études de la réaction de carbonatation de CaO. Néanmoins, afin de comprendre les modélisations de la réaction, il s'avère essentiel de présenter les approches utilisées pour étudier les réactions solide-gaz. Le paragraphe qui suit va donc nous permettre de détailler les notions qui seront nécessaires à la compréhension des études de modélisation de la réaction de carbonatation de CaO.

I.3 Modélisation des réactions solide-gaz

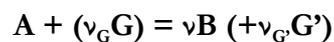
Dans ce paragraphe, nous présenterons dans un premier temps les bases de la cinétique hétérogène utilisées pour décrire la réaction solide-gaz puis nous passerons en revue les modèles les plus utilisés lors de l'étude de ces réactions.

I.3.1 Notions de cinétique hétérogène

A. Les réactions solide-gaz

La cinétique hétérogène est l'étude de la vitesse de réactions hétérogènes, telles que les réactions solide-gaz, c'est-à-dire faisant intervenir des phases non miscibles entre elles. Les réactions solide-gaz peuvent être schématisées par la réaction 2, que nous rappelons ci-dessous :

Réaction 2



Un solide A se transforme en un autre solide B soit en réagissant avec un ou plusieurs gaz G soit en produisant un ou plusieurs gaz G' (ou les deux).

Une étude cinétique de la réaction est destinée à mieux connaître la façon dont elle se déroule pour éventuellement l'extrapoler dans des conditions qui n'ont pas été expérimentées et la simuler quand elle intervient au sein d'un ensemble de phénomènes plus complexes, comme les réacteurs industriels [21].

B. Grandeurs caractéristiques

Deux grandeurs caractérisent le déroulement dans le temps d'une réaction : le degré d'avancement et la vitesse de la réaction [21].

- **Le degré d'avancement α** est une grandeur intensive, sans dimension, utilisée pour évaluer l'état de la réaction et ce à la place de l'avancement ξ qui est une grandeur extensive. Soit n_0 , la quantité initiale du solide A, il est possible de déterminer autant de degrés d'avancement qu'il y a d'avancements relatifs à A et à B :

Équation 6

$$\alpha_A = \frac{\xi_A}{n_0} = 1 - \frac{n_A}{n_0}$$

et

Équation 7

$$\alpha_B = \frac{\xi_B}{n_0} = 1 - \frac{n_B}{\nu_B n_0}$$

avec n_A et n_B les quantités de matière respectives de A et B. Le produit $\nu_B n_0$ représente la quantité de B formée en fin de réaction quand A a été totalement consommé. Dans le cas d'une transformation en régime stationnaire (il n'y a pas d'accumulation des intermédiaires réactionnels en aucune région de l'espace), on aura $\alpha_A = \alpha_B$.

Remarque : comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.2.4, ce degré d'avancement correspond au taux de conversion très souvent utilisé dans de nombreuses publications.

- **La vitesse de la réaction.** Cette dernière correspond à la dérivée par rapport au temps du degré d'avancement soit : $d\alpha/dt$.

C. Courbes cinétiques et courbes de vitesse

Afin de représenter l'évolution d'un système, il existe deux familles de courbes : les courbes cinétiques et les courbes de vitesse.

- o On appelle courbe cinétique, la courbe donnant la variation du degré d'avancement en fonction du temps.
- o Il existe deux types de courbes de vitesse :
 - la courbe vitesse-temps qui donne la variation de la vitesse de réaction en fonction du temps ;
 - la courbe vitesse-avancement qui donne la variation de la vitesse de réaction en fonction de l'avancement ou du degré d'avancement.

Les formes des courbes de vitesse obtenues pour les réactions solide-gaz, peuvent être classées en deux groupes.

- Le premier groupe dans lequel la vitesse est monotone (Figure 8 (c)) : continûment croissante, continûment décroissante ou constante ; les courbes cinétiques

correspondantes (Figure 8 (a)) ont donc leur courbure tournée vers le haut, vers le bas ou sont des droites.

- Dans le deuxième groupe, la courbe cinétique a une forme sigmoïde (Figure 8 (b)) appelée encore « courbe en S ». La courbe de vitesse (Figure 8 (d)) présente alors un maximum correspondant au point d'inflexion de la courbe cinétique.

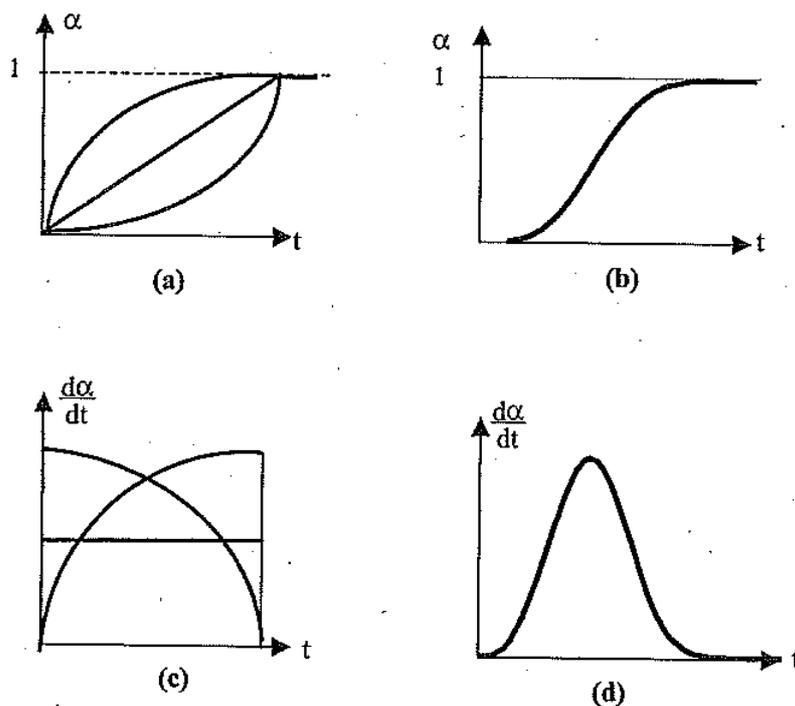


Figure 8 : Allures générales des courbes cinétiques et de vitesse [21].

D. Influence de paramètres expérimentaux

Si on examine les différentes grandeurs susceptibles de faire varier la vitesse d'une réaction, on distingue les variables intensives (pressions partielles et température par exemple) des variables morphologiques : formes et dimensions des grains. Ces influences peuvent être complexes [21].

E. Echelle de modélisation

Il est possible de distinguer deux échelles de modélisation :

- les modèles à l'échelle d'une population de grains (denses) où on suppose que la température et les pressions partielles des gaz intervenant dans la réaction sont uniformes en tout point de l'espace ;
- les modèles à l'échelle d'un agrégat poreux où il est nécessaire de prendre en compte les transports de matière et de chaleur, les conditions de température et de pressions partielles pouvant varier d'un point à un autre de l'agrégat. Dans ce cas la modélisation peut mettre en jeu plusieurs échelles de porosité selon la texture du solide étudié.

Ces deux types d'approches sont détaillés ci-après.

I.3.2 Modélisation à l'échelle du grain dense

La cinétique hétérogène repose sur deux postulats :

- la création de toute nouvelle phase solide fait intervenir deux processus : la germination et la croissance ;
- chacun des deux processus précédents comporte un mécanisme qui est une succession d'étapes réactionnelles que l'on appelle des étapes élémentaires. Les étapes élémentaires des réactions hétérogènes se dérouleront chacune dans une région spécifique de l'espace que l'on appellera la zone de cette réaction. L'existence de telles étapes élémentaires implique évidemment celle d'espèces intermédiaires, fabriquées par certaines étapes et consommées par d'autres puisqu'elles n'apparaissent pas dans l'écriture chimique de la réaction globale [21].

A. Les deux processus

- **La germination**

La germination, à partir des réactants, et en l'absence des produits de réaction, crée les premières parcelles de la nouvelle phase B. Il est généralement admis que la germination est un processus qui se déroule en deux étapes :

- la création de défauts ponctuels dans le solide initial ;
- l'agglomération de ces défauts conduisant à la précipitation de la nouvelle phase jusqu'à la formation d'un germe.

La germination peut être caractérisée par une grandeur appelée la fréquence surfacique de germination γ qui est le nombre de germes formés par seconde et par unité d'aire de la surface de la phase A, surface sur laquelle se produit cette germination. La photo de la Figure 9 montre effectivement de petits îlots d'une nouvelle phase sur du sulfate de lithium hydraté, en train de se déshydrater et ceci dans les premiers instants [22].

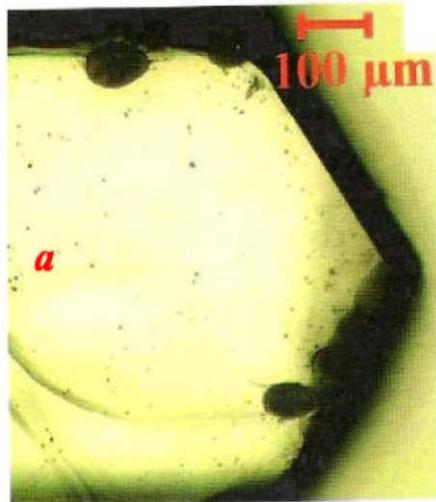


Figure 9 : germes de sulfate de lithium anhydre sur l'hydrate [22].

Dans le cadre de sa thèse concernant l'étude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides (cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté), Loïc Favergeon [22] a pu détailler différents aspects du processus de germination, notamment le lien entre le temps de latence et la fréquence surfacique de germination γ . Ces travaux [22] ont également mis en évidence que la fréquence surfacique de germination γ dépend non seulement de la température et la pression partielle des gaz, mais aussi de l'état de surface du solide (faces cristallographiques, arêtes, défauts de surface). Une poudre étant constituée d'un ensemble de grains, il faudrait en toute rigueur connaître les propriétés de chacun des grains vis-à-vis de la germination (des états de surface différents engendreront un ensemble de valeurs de γ

différentes) ; la valeur de la fréquence surfacique de germination que l'on peut déterminer pour une poudre (dans des conditions de température et de pression données) apparaît donc comme une valeur moyennée sur l'ensemble des grains de cette poudre. Or, l'expérience montre que cette dispersion des valeurs de γ autour d'une valeur moyenne est en générale satisfaisante pour les modèles de germination-croissance qui seront présentés dans la suite de cette thèse.

- **La croissance**

La croissance est l'augmentation de la dimension des îlots précédents mais qui se déroule par son propre mécanisme et en présence de la nouvelle phase. Il est possible d'envisager une croissance instantanée de la nouvelle phase, la vitesse de croissance est alors beaucoup plus rapide que la vitesse de germination. Cette hypothèse conduit à un modèle unique qui correspond à la loi appelée « F1 » dans la littérature [23]. Si ce n'est pas le cas, et donc de manière plus générale, deux types de croissance sont possibles [21; 22] :

- soit la vitesse de croissance est identique dans toutes les directions, la croissance est alors isotrope (Figure 10 (a)) ;
- soit elle est différente, la croissance est alors anisotrope (Figure 10 (b)). La croissance est ainsi infiniment rapide le long de la surface et le grain se recouvre quasi-instantanément d'une couche très mince de produit. La vitesse a dans ce cas deux composantes tangentielles infinies et une composante radiale finie.

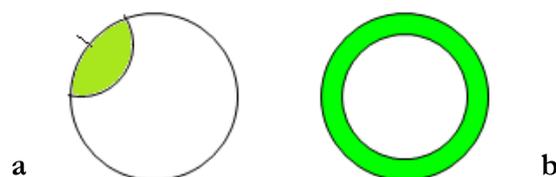


Figure 10 : Les deux types de croissance (a) isotrope (b) anisotrope [22; 24].

Le sens de développement de la nouvelle phase est également un facteur important à prendre en compte lors de la croissance d'un germe. La phase produite peut ainsi se développer :

- soit vers l'extérieur du grain : on parle alors de développement externe (Figure 11 (a)) ;
- soit vers l'intérieur du grain : c'est un développement interne (Figure 11 (b)).

Le sens de développement dépend en fait de la nature des défauts ponctuels du solide produit, de manière analogue à la croissance d'un oxyde à partir d'un métal [25].

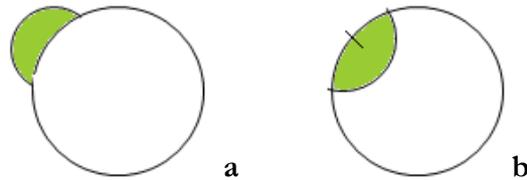


Figure 11 : Les deux types de développement (a) externe (b) interne dans le cas d'une croissance isotrope sur des grains sphériques [22; 24].

De plus, la croissance d'un germe se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui ont lieu dans des zones réactionnelles différentes. Ces étapes sont des réactions interfaciales et des étapes de diffusion. Les réactions interfaciales peuvent se dérouler soit à l'interface interne (entre les deux solides), soit à l'interface externe (entre le solide final et le gaz).

B. Les principaux modèles cinétiques

Les modèles doivent intégrer la présence des deux processus de germination et de croissance qui pilotent l'évolution des zones réactionnelles (surface, interfaces, zones de diffusion) où se déroulent les différentes étapes mises en jeu dans la transformation du solide. Il apparaît donc deux cas de figures :

- d'une part les « cas limites » dans lesquels l'un des deux processus se déroule très rapidement devant l'autre ;
- d'autre part les « cas complexes » dans lesquels les deux processus se déroulent simultanément.

- **Modèles de « cas limites »**

Dans ces modèles, l'un des deux processus, la germination ou la croissance, se déroule très rapidement comparé à l'autre. Il y a alors deux familles :

- Les modèles à germination instantanée

Dès l'instant initial, toute la surface de tous les grains de A est recouverte de B qui subit alors la croissance. Un examen de la poudre en cours de réaction permet de mettre en évidence que tous les grains sont dans le même état avec un cœur de A recouvert d'une couche de B (Figure 12 (a)). Cette couche a la même épaisseur sur tous les grains quelles que soient leurs formes et leurs tailles.

- Les modèles à croissance instantanée

Dans ce cas, chaque fois qu'un germe naît sur un grain de A, celui-ci est immédiatement transformé en B. L'examen de la poudre en cours de réaction montre uniquement des grains intacts de A et des grains de B complètement achevés (Figure 12 (b)).

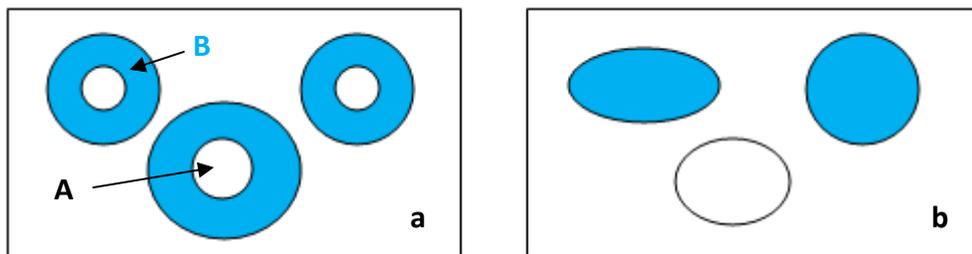


Figure 12 : Grains d'une poudre lors d'une germination instantanée (a) ou d'une croissance instantanée (b) [21].

Toutes les lois issues des modèles de « cas limites » conduisent à des courbes cinétiques ayant l'une des trois formes indiquées sur la Figure 13 [21].

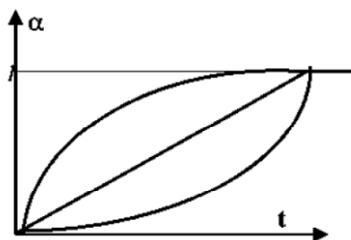


Figure 13 : Formes des lois cinétiques issues des modèles de "cas limites" [21].

- **Modèles de « cas complexes »**

Pour certaines réactions, il n'est pas possible de simuler les courbes $\alpha(t)$ par les modèles de « cas limites ». On sera donc en présence de « cas complexes ». Dans ce cas, il y a compétition entre les processus de germination et croissance, et aucun de ces deux processus ne peut être considéré comme très rapide devant l'autre. Ces cas complexes correspondent :

- soit à des modèles de germination-croissance anisotrope où les grains commencent à se transformer à des instants différents avec une croissance anisotrope ;
- soit à des modèles de germination-croissance isotrope où chaque grain de la poudre se transforme suite à l'apparition de germes, de façon aléatoire à sa surface, et qui croissent de manière isotrope.

Dans la majorité des cas, ces lois conduisent à des courbes cinétiques à point d'inflexion (courbes en S) telle que montré sur la Figure 14 (a), les courbes de vitesse (Figure 14 (b)) présentant un maximum.

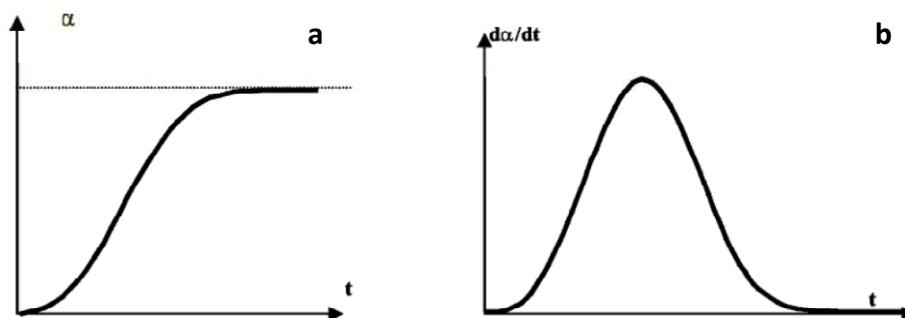


Figure 14 : Courbe cinétique de "cas complexe" (a) et courbe de vitesse correspondante (b) [21].

Remarque : Les « cas complexes », tels que présentés ci-dessus, ne sont pas fréquemment utilisés de nos jours. En fait, ce sont les modèles qui **devraient être utilisés** pour toutes les transformations qui mettent en jeu une **germination en surface**. Malheureusement, on constate que dans la majorité des études publiées, les auteurs utilisent un ensemble de lois appelées « lois de JMAEK » (Johnson, Melb, Avrami, Erofeev, Kulmogorov) [26] qui sont toutes obtenues à partir de l'hypothèse de l'apparition des germes dans le volume des grains et non en surface.

- **Expression de la vitesse**

Depuis de nombreuses années, les modèles analytiques utilisés pour l'interprétation des courbes de vitesse relatives aux transformations solide-gaz reposent sur des hypothèses très restrictives conduisant à l'équation de vitesse suivante [27; 26] :

$$\text{Équation 8} \\ \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

où A est appelé le « terme pré-exponentiel », E l'énergie d'activation apparente et $f(\alpha)$ est une fonction analytique qui dépend du modèle cinétique. L'utilisation très répandue de ce type de lois a conduit à l'expansion depuis une vingtaine d'années de méthodes mathématiques pour l'interprétation de courbes expérimentales obtenues en programmation de température, dont l'objectif principal est la détermination du modèle, c'est-à-dire de $f(\alpha)$ et de l'énergie d'activation. L'Équation 8 traduit le fait que la vitesse est le produit d'une fonction de la température selon une loi d'Arrhenius par une fonction du degré d'avancement. Ceci résulte de l'approximation de l'étape limitante qui permet de calculer $d\alpha/dt$ en supposant que la vitesse de réaction est imposée par celle de cette étape. Ce produit fait donc intervenir la fonction $f(\alpha)$ pour les raisons suivantes :

- soit la germination est instantanée et l'étape limitante est une étape du mécanisme de croissance. La vitesse se calcule donc à partir de considérations géométriques et cinétiques (exemple du modèle à cœur rétrécissant) ;
- soit la croissance est instantanée et l'étape limitante est une étape du mécanisme de germination ;
- soit $f(\alpha)$ vient des lois de JMAEK [26]. Or dans ce cas les lois ne sont pas valables car elles sont obtenues avec une hypothèse de germination dans un volume infini de solide, alors que dans les systèmes hétérogènes solide-gaz, la germination est un processus de surface avec des surfaces de grains de dimensions finies.

L'Équation 8 peut également être critiquée dans le sens où la dépendance de la vitesse avec la température suit une loi d'Arrhenius. Or, ceci n'est pas toujours vrai, comme dans le cas de l'hydratation de CaO [28].

Ainsi, il n'est pas toujours possible de considérer cette équation comme une forme générale de la vitesse, d'une part à cause de la dépendance avec la température, et d'autre part parce que la fonction $f(\alpha)$ est incompatible avec les modèles de germination-croissance lorsque la germination se produit à la surface des grains [29]. De plus, cette loi ne permet pas de rendre compte de l'influence des pressions partielles des gaz sur la vitesse de réaction.

Au département PRESSIC du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, une approche a été développée en se basant sur le fait que le processus de croissance fait intervenir un ensemble d'étapes localisées dans des zones réactionnelles différentes. En supposant qu'une de ces étapes est beaucoup plus lente que les autres, c'est ce qu'on appelle « l'étape limitante », on peut montrer que la vitesse de croissance s'écrit sous la forme d'un produit de deux fonctions notées Φ et S_m [30]:

$$\text{Équation 9} \\ \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0} \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \phi(Y_i) S_m(t)$$

Φ et S_m sont caractéristiques de l'étape limitante de la croissance.

- Φ est appelé « réactivité surfacique de croissance » (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et est fonction des variables thermodynamiques seulement (température, pressions partielles, activités...);
- S_m est la « fonction d'espace » de la réaction ou de la diffusion mise en jeu dans l'étape limitante de croissance (en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$) qui est fixée par la morphologie initiale et en cours de réaction du système réactionnel et est donc fonction du temps.

Un mécanisme faisant intervenir généralement plusieurs étapes élémentaires et intermédiaires réactionnels, il est souvent impossible de résoudre le système d'équations différentielles déduit des bilans de matière à tout instant. Pour simplifier, on a donc recours à des hypothèses dont celles de la pseudo-stationnarité et de l'étape limitante [31].

○ Hypothèse de pseudo-stationnarité

En cinétique homogène, on peut montrer que l'existence d'une « étape limitante » entraîne la **stationnarité** du régime cinétique (les autres étapes du mécanisme étant constamment à l'équilibre). Soit $n(X_i)$ la quantité en intermédiaires X_i . La stationnarité se traduit par :

$$\begin{array}{c} \text{Équation 10} \\ \forall_i, \frac{dn(X_i)}{dt} = 0 \end{array}$$

En régime quasi-stationnaire, on a :

$$\begin{array}{c} \text{Équation 11} \\ \frac{dn(X_i)}{dt} \approx 0 \end{array}$$

Dans le cas de la croissance d'un germe, qui est un processus « hétérogène », il est possible d'écrire $\frac{dn(X_i)}{dt}$ comme la somme de deux termes :

$$\begin{array}{c} \text{Équation 12} \\ \frac{dn(X_i)}{dt} = s \frac{d[X_i]}{dt} + n(X_i) \frac{d(\text{Ln } s)}{dt} \end{array}$$

$[X_i]$ étant la concentration surfacique en X_i , et s étant la surface de la zone réactionnelle (supposée bi-dimensionnelle) où se produit l'étape limitante. Le premier terme étant nul (étape limitante), il n'y aura pas d'accumulation d'intermédiaires réactionnels si :

$$\begin{array}{c} \text{Équation 13} \\ n(X_i) \frac{d(\text{Ln } s)}{dt} \approx 0 \end{array}$$

et on parlera de régime « **pseudo-stationnaire** ». Comme le terme contenant la surface $\frac{d(\text{Ln } s)}{dt}$ varie peu au cours du temps, et qu'en général les intermédiaires réactionnels sont des espèces en quantité très faible, on observe en général que les réactions isothermes-isobares se déroulent dans des conditions satisfaisant la pseudo-stationnarité [24].

La vérification de l'hypothèse de pseudo-stationnarité a été faite pour la première fois par Lalauze et al. [32] pour l'oxydation du niobium par l'oxygène. Le principe sera détaillé au chapitre III.

Cette méthode a été appliquée à l'étude de la décarbonatation du carbonate de calcium [33] et de l'oxydation du magnésium par l'oxygène [34].

○ *Hypothèse de l'étape limitante*

Quelle que soit l'approche considérée, il apparaît que l'hypothèse d'une étape limitante est une base des modèles de croissance. Or, cette hypothèse n'est valable que dans certaines conditions et il est possible de la vérifier expérimentalement.

Soustelle et Pijolat [30] proposent une méthode expérimentale basée sur des décrochements, c'est-à-dire la variation brutale de l'un des paramètres physico-chimiques de l'expérience pour vérifier l'hypothèse de l'étape limitante. Cette méthode, appelée test du ΦS_m , est décrite dans le chapitre III. Cette méthode a notamment été utilisée par Viricelle et al. [35] pour la transformation de l'hydroxycarbonate de cérium en cérine et par Bouineau pour la décomposition du carbonate de calcium [33].

Le test du ΦS_m peut également être vérifié pour **un cas mixte** (c'est-à-dire quand il y a deux étapes limitantes) où les deux étapes limitantes se produisent dans des zones réactionnelles de même dimension.

○ *Bilan*

L'Équation 9 est valable quelle que soit l'étape limitante de la croissance : diffusion ou réaction d'interface interne ou externe. La loi cinétique décrivant la croissance de la nouvelle phase en fonction du temps est donc déterminée en considérant différentes hypothèses dans le calcul de la fonction d'espace :

- la forme des grains pour définir la forme des zones réactionnelles ;
- la nature et la zone de l'étape limitant la vitesse ;
- le sens de développement de la couche ;
- le mode de croissance choisi (isotrope ou anisotrope) pour les « cas complexes ».

Les lois cinétiques qui décrivent les transformations en cinétique hétérogène sont ainsi déterminées en tenant compte de la germination suivie du processus de croissance de ces germes [22; 24].

- **Les modèles**

En combinant les différentes hypothèses émises précédemment, on arrive à plus de quarante modèles différents répertoriés dans le Tableau 2. Il est possible de procéder à la simulation numérique de ces modèles (courbes du degré d'avancement α en fonction du temps et de la vitesse en fonction du temps) grâce à un logiciel en libre accès développé au département PRESSIC de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, nommé CIN3 (No. IDDN FR 001130014. 000. SP. 2009. 000. 30625). Il permet également de prendre en compte une distribution en taille des particules. De plus, il offre la possibilité d'ajuster le modèle aux données expérimentales obtenues à température et pression partielles des gaz constantes en recherchant les meilleures valeurs de la fréquence surfacique de germination γ et de la fonction réactivité surfacique de croissance ϕ grâce à une procédure d'optimisation [36].

		Grains sphériques	Grains cylindriques	Grains plaquettes
Croissance instantanée		(F ₁)	(F ₁)	(F ₁)
Germination instantanée	Développement interne	Interface interne (R ₃)	Interface interne (R ₃)	Interface interne
		Interface externe	Interface externe	Interface externe
		Diffusion (D ₄)	Diffusion (D ₂)	Diffusion (D ₁)
	Développement externe	Interface interne	Interface interne	Interface interne
		Interface externe	Interface externe	Interface externe
		Diffusion	Diffusion	Diffusion
Germination croissance anisotrope	Développement interne	Interface interne	Interface interne	Interface interne
		Interface externe	Interface externe	Interface externe
		Diffusion	Diffusion	Diffusion
	Développement externe	Interface interne	Interface interne	Interface interne
		Interface externe	Interface externe	Interface externe
		Diffusion	Diffusion	Diffusion
Germination croissance isotrope	Développement interne	Interface interne	Interface interne	Interface interne

Tableau 2 : Liste des modèles cinétiques pris en compte dans le logiciel CIN3 [36].

Dans le Tableau 2, les notations entre parenthèses font référence aux modèles répertoriés par Sharp et al [27].

C. Exemple de modèle de cas limite : Modèle du cœur rétrécissant

Pour modéliser la réaction de carbonatation de CaO, l'ensemble des auteurs ont utilisé des modèles basés sur un modèle de cas limite : le « Shrinking Core model » (SCM) ou modèle du cœur rétrécissant, développé par Yagi et al. [37].

- **Principe**

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- le solide A est un grain sphérique de rayon initial r_0 , au contact du gaz G à une température et une pression partielle données ;
- le processus de germination est instantané ;
- la croissance des germes se fait avec un développement interne ;
- l'étape limitante de la vitesse de croissance est située à l'interface interne.

L'expression du degré d'avancement α est alors :

Équation 14

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{V_{mA}\phi}{r_0} t\right)$$

ce qui donne pour la vitesse de la réaction en fonction de α :

Équation 15

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{mA}\phi}{r_0} (1 - \alpha)^{2/3}$$

et en fonction de t :

Équation 16

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{mA}\phi}{r_0} \left(1 - \frac{V_{mA}\phi}{r_0} t\right)^2$$

Le détail des calculs permettant d'obtenir les expressions des Equations 14, 15 et 16 est donné à l'Annexe B.

- **Dérivés**

Ce modèle du cœur rétrécissant est ainsi la base de nombreux autres modèles, notamment ceux permettant la modélisation à l'échelle des agrégats, modèles abordés au paragraphe suivant (I.3.3).

I.3.3 Modélisation à l'échelle de l'agrégat poreux

L'ensemble des modèles à l'échelle de l'agrégat poreux présentés dans ce paragraphe reposent sur une loi appelée loi d'additivité des temps caractéristiques.

Cette loi a été mise en évidence par Szekely, Evans et Sohn [38] lors du développement du modèle de grain, en évaluant les différentes résistances au transport de matière dans le cas d'une réaction en régime mixte réaction-diffusion gazeuse.

Cette loi a été clairement exprimée par Sohn [39]. Elle prend alors la forme suivante :

Équation 17

$$\left(\begin{array}{c} \text{Temps nécessaire} \\ \text{pour atteindre un} \\ \text{degré d'avancement} \\ \text{donné} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Temps nécessaire} \\ \text{pour atteindre le même} \\ \text{degré d'avancement en} \\ \text{l'absence de résistance due} \\ \text{à la diffusion du} \\ \text{fluide réactant} \\ \text{dans l'agrégat} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Temps nécessaire} \\ \text{pour atteindre le même} \\ \text{degré d'avancement sous} \\ \text{le contrôle de la} \\ \text{diffusion du fluide} \\ \text{réactant dans l'agrégat} \end{array} \right)$$

Mathématiquement, et en ajoutant la possible contribution des transferts externes (notamment à l'échelle du réacteur), cela peut se traduire par :

Équation 18

$$t_{\alpha} = t_{\alpha, \text{régime chimique}} + t_{\alpha, \text{régime diffusionnel}} + t_{\alpha, \text{régime de transfert externe}}$$

Ces trois temps sont ainsi qualifiés respectivement de temps caractéristiques chimique, diffusionnel et de transfert externe. Selon cette loi, les trois processus de transport interviennent en série et par conséquent leur résistance, auxquelles les temps caractéristiques sont proportionnels, s'ajoutent.

Cette loi d'additivité des temps caractéristiques est valable dans le cas de grains non-poreux se transformant selon le modèle du cœur rétrécissant avec une réaction d'ordre 1 par rapport au gaz réactif.

Szekely et al. [38] puis Sohn [39] ont vérifié cette loi pour le cas du modèle de grains. Elle est également la base du modèle de pores présentés dans la suite de ce paragraphe.

A. Modèle de grains

Le modèle de grains a été développé par Szekely et al. [40].

Les auteurs considèrent dans ce modèle un agrégat composé d'un grand nombre de grains sphériques, de taille uniforme et initialement non poreux. Selon la réaction 2, l'échantillon solide A est ainsi en contact avec le gaz G avec lequel il réagit pour former le produit B (et d'autres gaz). Ces grains réagissent individuellement selon le modèle du cœur rétrécissant. En effet, il est supposé que la réaction au niveau de chaque grain dense se produit de l'extérieur vers le centre du grain, la zone réactionnelle à l'intérieur de chaque grain présentant alors une symétrie sphérique. La vitesse à laquelle chaque grain réagit est proportionnelle à la surface spécifique de la zone réactionnelle à un moment donné. Le rayon de cette zone réactionnelle est désignée par r , qui est une fonction du temps et de R (position radiale à l'intérieur d'un agrégat). Ce modèle est ainsi schématisé à la Figure 15 montrant la section d'un agrégat ayant partiellement réagi. Le gaz diffuse entre les grains et également à travers la couche de produit solide au sein de chaque grain dense et réagit à la surface de la zone réactionnelle sphérique.

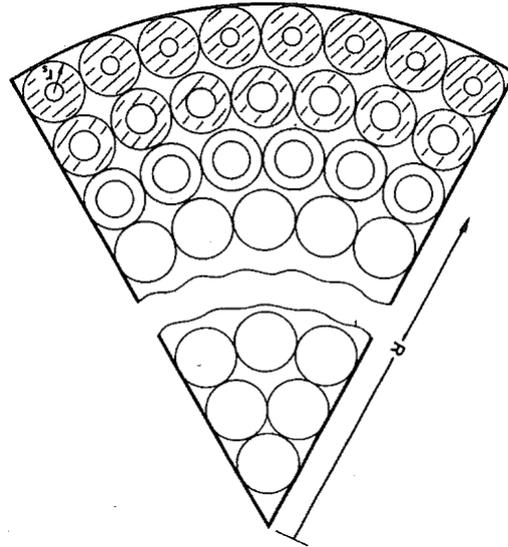


Figure 15 : Représentation schématique du modèle de grains [41].

Afin d'appliquer ce modèle, il est nécessaire d'émettre les hypothèses suivantes :

- l'approximation de l'état quasi-stationnaire convient pour décrire la concentration de G dans l'agrégat ;
- la résistance due au transfert de masse externe est négligeable ;
- la réaction est équimolaire ;
- le système est isotherme ;
- la structure du solide est uniforme à l'échelle macroscopique et n'évolue pas au cours de la réaction ;
- la diffusion du gaz G à travers la couche de produit des grains individuels n'est pas limitante.

Le modèle de grains a été largement utilisé, notamment lors de la modélisation de la réduction de l'oxyde de nickel [41]. Néanmoins, à cause des hypothèses simplificatrices qui y sont faites (état quasi-stationnaire, conditions isothermes, réaction équimolaire et du premier ordre par rapport au gaz G, pas d'évolution de la structure ni de la porosité, cœur rétrécissant obligatoire), différents auteurs ont développé des extensions du modèle original [42].

Szekely et al. [43] ont ainsi étendu leur calcul en incluant des distributions de tailles de grains. Kimura et al. [44] et Heesink et al. [45] ont également introduit ce facteur au modèle de grains avec évolution de la taille pour le modèle développé par Heesink et al. [45].

Dans le modèle de grains original, il est supposé que l'espace tenu par les pores entre les grains n'est pas affecté par la réaction. Néanmoins, dans un cas spécial traité par Szekely et al. en 1971 [41], cet espace peut rétrécir par un processus de frittage décrit de manière empirique. Par la suite, Georgakis et al. [46] et Ranade et al. [47] ont décrit la réaction de sulfatation de l'oxyde de calcium ($\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$) par le modèle de grains, permettant de prendre en compte l'augmentation du volume molaire du produit (coefficient d'expansion volumique : $z=3,4$). La taille de l'agrégat est supposé constante, par conséquent, l'expansion du grain est accompagnée de la diminution du volume des pores. Pour des cas particuliers, le volume des pores à la surface disparaît. Quand cela se produit, la réaction se bloque, la conversion est ainsi incomplète. L'hypothèse émise sur le fait que la taille de l'agrégat reste constante a été remise en cause dans l'étude de Borgwardt et al. [48].

Dam-Johansen et al. [49] ont présenté un modèle à 3 échelles, avec des grains composés de micrograins, tandis que d'autres auteurs ont conçu des grains sphériques pouvant s'interpénétrer (Alvfors et al. [50] ; Efthimiadis et al. [51] dans [52]).

B. Modèle de pores

- **Principe**

Certains auteurs se sont également intéressés à une forte évolution de la porosité, avec ouverture et création de pores, comme dans le cas de la gazéification du charbon, ou fermeture et blocage des pores comme lors de la sulfatation de la chaux, et ont plutôt eu recours aux modèles de pores [52].

Antérieurement, des modèles appelés modèles capillaires avaient été développés décrivant l'espace poreux comme un ensemble de capillaires définis par une distribution en tailles et

orientés de manière régulière ou aléatoire. Or ces modèles capillaires ne décrivaient pas la géométrie des intersections entre les pores ni leur chevauchement [42].

La relation exacte prenant en compte le recouvrement des volumes a été pour la première fois développée par Avrami [53] dans son étude sur le processus de germination des solides. Bhatia et al. [54] [55] se sont basés sur cette relation afin de développer le modèle de « capillaire aléatoire » (« random capillary model ») qu'ils ont alors appliqué à la gazéification du charbon [55], à la sulfuration de CaO [56; 57] et à la réaction de carbonatation de CaO [58]. Gavalas [59] est également parvenu au même modèle de capillaire aléatoire par différents moyens et en l'appliquant sur la combustion du charbon [60].

Ces modèles considèrent donc la phase solide comme continue ou bien ne la considèrent que comme le complément volumique de l'ensemble des pores et décrivent l'évolution géométrique des pores due à la réaction. Comme les modèles de grains, les modèles de pores se sont sophistiqués. Ainsi par exemple, dans un modèle complexe, Sotirchos et al. [61] ont décrit le réseau poreux et ont tenu compte des pores accessibles et inaccessibles au gaz [52].

Parmi les modèles de pore, le plus connu est le modèle de pores aléatoire de Bhatia [62]. Dans ce cas, le réseau poreux est initialement constitué d'un ensemble de capillaires cylindriques de différents diamètres, aléatoirement distribués dans l'espace et qui peuvent se chevaucher. Les propriétés structurales d'un tel réseau ont été étudiées par Gavalas [59], qui a montré qu'il pouvait être complètement décrit par une seule fonction de répartition de longueur $l(R_0)$, où $l(R_0)dR_0$ représente la longueur totale des pores de rayon compris entre $[R_0, R_0+dR_0]$ par unité de volume de particule. La porosité ε_0 et l'aire volumique a_0 initiales du solide poreux sont ainsi données par les Équation 19 et Équation 20 respectivement :

$$\text{Équation 19}$$
$$\varepsilon_0 = 1 - \exp\left(-\pi \int_0^{\infty} R_0^2 l(R_0) dR_0\right)$$

Équation 20

$$a_0 = 2\pi(1 - \varepsilon_0) \int_0^\infty R_0 l(R_0) dR_0$$

La réaction de la Figure 16 débute sur la surface externe du solide A, qui est aussi la paroi des pores initiaux. Du fait de la formation du produit solide B, la surface réactionnelle est recouverte d'une couche de B de plus en plus épaisse, à travers laquelle les espèces réactives doivent diffuser pour atteindre le solide non converti (Figure 16).

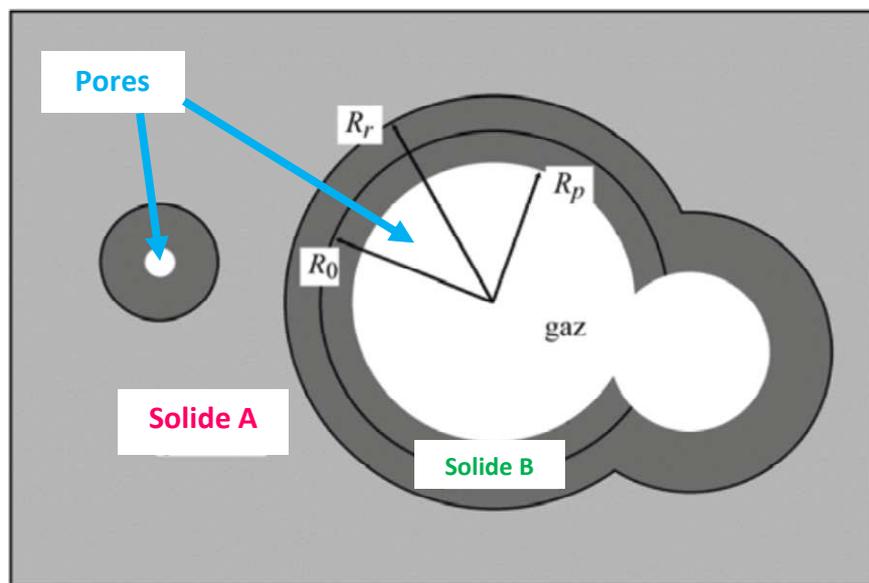


Figure 16 : Modèle de pores aléatoires de Bathia [62].

A chaque instant et au niveau de chaque pore, le solide poreux est caractérisé par deux surfaces s'éloignant ($z > 1$) l'une de l'autre : l'interface solide produit-solide réactif (surface réactionnelle, de rayon R_r) et de l'interface gaz-solide produit (surface des pores, de rayon R_p). Chaque point des interfaces se déplace dans une direction normale à celles-ci avec une vitesse proportionnelle à la vitesse locale de réaction. Celle-ci dans le modèle de Bhatia [62] est du premier ordre par rapport au gaz.

C. Modèle Boulet

Patisson et al. [63] ont également développé leur propre modèle de réaction solide-gaz. Ce modèle a été créé dans le principal objectif de traiter des cas qu'il n'était pas possible d'étudier avec les modèles déjà publiés, comme les réaction non-équimolaires, en régime transitoire et en conditions anisothermes.

Le modèle Boulet simule la cinétique et le comportement thermique d'un agrégat poreux en réaction avec un gaz (Réaction 2). Il prend en compte le transfert externe des espèces gazeuses à la surface de l'agrégat, la diffusion du gaz dans les pores, la réaction hétérogène, la création ou consommation de chaleur par la réaction, les transferts de chaleur par conduction et les échanges de chaleur avec l'environnement extérieur.

Les hypothèses fortes qui diffèrent des précédents modèles sont :

- la réaction peut être réversible, non équimolaire, exothermique ou endothermique ;
- il est tenu compte de la possible présence d'espèces gazeuse ou solide inertes ;
- le régime est transitoire et n'est pas à l'état pseudo-stationnaire ;
- différentes lois de vitesse et différents régimes de diffusion (gaz) sont possibles ;

En revanche, le modèle boulet conserve les hypothèses suivantes :

- le solide est sphérique et son diamètre reste constant ;
- la pression totale du gaz est constante.

Les équations de conservation sont discrétisées par la méthode des volumes finis (Patankar [64]), c'est-à-dire intégrées sur de petits volumes élémentaires dits volumes de contrôle, cellules ou mailles. Ici le problème est monodimensionnel en régime transitoire. Les volumes de contrôle sont des coquilles sphériques concentriques de volumes égaux. Les dérivées temporelles sont traitées en formulation implicite. Le pas de temps peut être pris variable, de façon à assurer des pas de conversion constants, ce qui est particulièrement intéressant en fin de réaction quand la vitesse tend vers zéro [52].

Les résultats calculés sont les évolutions temporelles et spatiales de la composition du solide et du gaz, de la température, des densités de flux, des vitesses volumiques et surfaciques, de la conversion etc.... [52]

Un des principaux atouts du modèle Boulet est de pouvoir simuler des réactions avec de forts effets thermiques. En effet, les réactions très exothermiques et/ou à énergie d'activation élevée sont difficiles à traiter de manière numérique. Le modèle Boulet a ainsi permis de décrire ce type de réaction. La Figure 17 montre ainsi une simulation de l'évolution de la conversion et de la température lors de l'oxydation d'une bille de ZnS à 550°C sous oxygène pur [52].

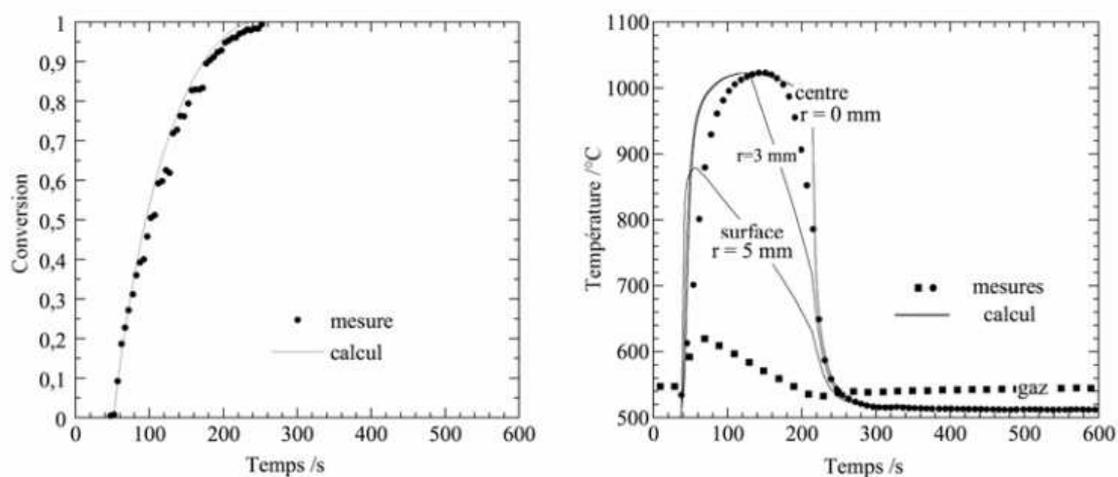


Figure 17 : Simulation de l'oxydation d'une bille de ZnS à 550°C sous oxygène pur [52].

Concernant ces expériences, mais sous air et à température de départ modéré, il s'avère que le dégagement de chaleur modifie le régime cinétique. Le modèle Boulet permet alors de prévoir ce type de comportement.

A ce modèle a également été introduite l'évolution de la porosité, notamment pour la simulation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium [65] en s'appuyant pour cela sur le modèle des pores aléatoires de Bhatia [62].

I.3.4 Conclusion

Nous venons de voir que les réactions solide-gaz dans des agrégats poreux sont généralement modélisées à l'aide de trois familles de modèles : le modèle de grains, le modèle de pores et le modèle Boulet. Néanmoins, l'ensemble des modèles présentés dans cette partie présente quelques limitations :

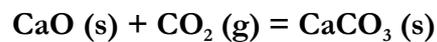
- d'une part, ces modèles s'appuient sur le modèle à cœur rétrécissant. Ainsi, ces modèles ne permettent pas de décrire des réactions pour lesquelles la germination et la croissance sont en compétition. Plus généralement, ces modèles sont appropriés pour des « cas-limites », c'est-à-dire si la vitesse $d\alpha/dt$ est proportionnelle à $f(\alpha)$. Ainsi, en connaissant le degré d'avancement α au temps t , il est possible de calculer $d\alpha/dt$ si la température et la pression partielle du gaz sont connues. En revanche, dans les cas de germination-croissance simultanées, il est nécessaire de tenir compte de la température et de la pression partielle qui ont évolué en fonction du temps t avant d'atteindre le temps t au point considéré de l'agrégat.
- la loi d'additivité des temps caractéristiques, à la base de ces modèles, n'est valable que dans le cas de grains non-poreux avec une réaction d'ordre 1 par rapport au gaz réactif ce qui est assez restrictif.

A la suite de ce rappel concernant les principaux modèles cinétiques, nous allons présenter dans le paragraphe suivant les études réalisées sur la carbonatation de l'oxyde de calcium, à savoir la description de l'allure des courbes cinétiques, l'effet de paramètres expérimentaux sur la réaction mais également l'application des modèles décrits précédemment, malgré les contraintes mises en évidence, à la carbonatation.

I.4 La réaction de carbonatation de CaO

De très nombreuses études [33; 66; 67; 68] ont été menées sur la décomposition thermique du carbonate de calcium, cette réaction étant à ce jour relativement bien comprise. En revanche, moins nombreux sont les travaux qui ont portés sur la réaction inverse de carbonatation de l'oxyde de calcium selon la Réaction 1 :

Réaction 1



I.4.1 Les différentes étapes

Bhatia et al. [58] se sont intéressés à cette réaction de carbonatation. Ces travaux ont été menés dans une thermobalance Dupont, modèle 951, entre 400 et 725°C pour des proportions de CO₂ variant de 10 à 42 % dans un flux de N₂.

Au cours de leurs travaux, ils ont mis en évidence, comme le montre la Figure 18, une courbe de conversion de carbonatation de CaO en forme de sigmoïde (en se basant sur les travaux de Young [69] sur la décomposition des solides). Ils interprètent cette forme sigmoïde par une étape de germination initiale suivie d'une réaction rapide de croissance et enfin une seconde étape de réaction plus lente.

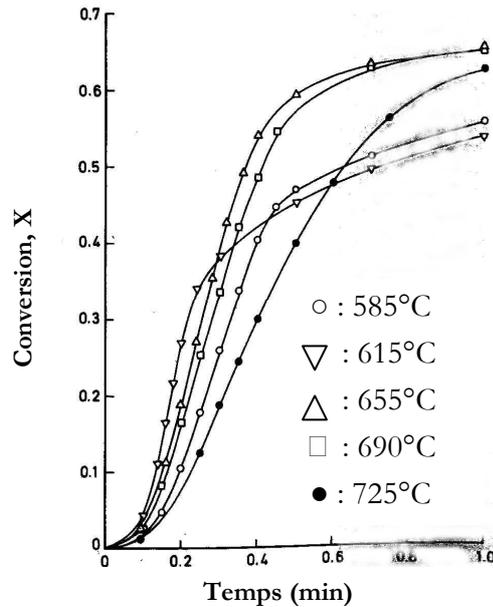


Figure 18 : Formes sigmoïdes des courbes de conversion en fonction du temps pour différentes températures de carbonatation (10% de CO₂ – 90% de N₂) [58].

La réaction de carbonatation de CaO serait donc scindée en deux étapes, une rapide et une lente. Une telle description de la réaction en deux étapes a été effectuée par de nombreux auteurs qui ont tenté de l'expliquer.

➤ Selon Silaban et al. [6], ceci proviendrait d'un changement structural des propriétés du solide réactant. La carbonatation se produirait alors dans deux régions différentes :

- les microporosités à l'intérieur des agrégats ;
- les joints de grains et parois des larges pores à l'intérieur des agrégats.

La carbonatation dans les microporosités s'arrête quand le carbonate de calcium a comblé les pores accessibles et ce du fait du fort coefficient d'expansion volumique ($\alpha = 2,13 > 1$), le volume du solide augmentant fortement pendant la transformation. La réaction se produit ainsi plutôt à l'extérieur des agrégats, le dioxyde de carbone ne pouvant pas atteindre le solide n'ayant pas encore été transformé. De ce fait, durant la phase lente, il se produirait :

- soit une diffusion de CO₂ à travers la couche de carbonate de calcium non poreuse ;
- soit une diffusion des éléments de structure de l'oxyde de calcium vers l'extérieur.

➤ Bouquet et al. [7] ont schématisé la carbonatation partielle d'un agrégat de CaO (Figure 19).

Ainsi, pour un taux de carbonatation supérieure à 0,5, la plupart des pores sont comblés par la formation de CaCO_3 . Les grains de CaO sont ainsi dispersés dans une matrice de CaCO_3 .

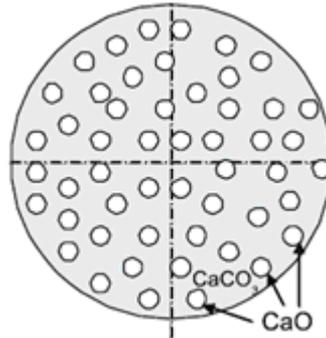


Figure 19 : Schéma de la carbonatation partielle d'un agrégat de CaO [7].

La diminution de la vitesse de carbonatation serait donc due à une modification de la structure de la couche de CaCO_3 durant la carbonatation. Au début de la réaction, il n'y aurait que des petits grains de CaCO_3 et le dioxyde de carbone aurait ainsi facilement accès à l'oxyde de calcium par les joints de grains. Mais, au fil de la carbonatation, les grains de CaCO_3 coalescraient et la diffusion de CO_2 sous forme de défauts ponctuels dans le volume de CaCO_3 serait la seule à intervenir. Cette diffusion en volume étant beaucoup plus difficile que la diffusion aux joints de grains, cela expliquerait le ralentissement important de la réaction de carbonatation.

➤ Abanades et al. [14] ont, quant à eux, procédé à une observation par microscopie à balayage électronique d'un grain de CaO carbonaté à 650°C durant 20 minutes. L'observation a été effectuée à l'intérieur d'un agrégat carbonaté mais également à la surface externe (Figure 20). Le degré d'avancement auquel a été procédée cette observation n'a pas été indiqué par les auteurs mais correspond probablement au degré d'avancement final.

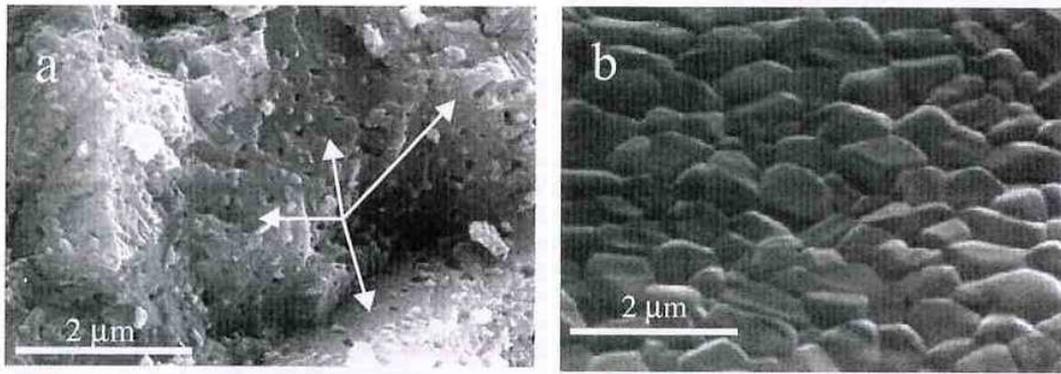


Figure 20 : Images MEB obtenues après la première carbonatation d'un échantillon de CaO. (a) Intérieur d'un agrégat carbonaté (les flèches indiquent les zones où le carbonate ne peut plus grossir) et (b) apparence de "pavés" à la surface externe des grains. Le degré d'avancement n'est pas indiqué [14].

Abanades et al. [14] ont ainsi mis en évidence la formation d'une couche en surface formée par des grains de CaCO_3 , recouvrant les agrégats de CaO.

➤ Barker [15] et Alvarez et al. [70] ont attribué le ralentissement de la réaction de carbonatation à une épaisseur critique de la couche de produit formée (22 nm pour Barker [15] et 50 nm pour Alvarez et al.[70])

➤ Bhatia et al. [58] ont également proposé une interprétation de cette diminution de la vitesse de carbonatation. Ainsi les conversions incomplètes observées au cours des réactions ne seraient pas dues à une fermeture de l'ensemble des pores. En effet, la forte diminution de la vitesse (Figure 18) serait plutôt due à la fermeture des petits pores. Après la fermeture de ces petits pores au sein des agrégats, les plus gros pores voient leur diamètre diminuer et permettent à la réaction de continuer mais à une vitesse fortement réduite. Cette hypothèse a ainsi été illustrée quantitativement. En effet, selon Borgwardt [71] et Hartman et al. [72] dans le cadre de la réaction de l'oxyde de calcium avec le dioxyde de soufre, le taux de conversion est proportionnel à la perte de porosité pour n'importe quel temps :

Équation 21

$$X = \frac{\rho_T e_0}{(z - 1)}$$

où ρ_T est la masse volumique du cristal de CaO égale à $3,23 \text{ g.cm}^{-3}$, e_0 est le volume cumulé des pores (en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) et z le rapport en volume de la phase solide après la réaction sur celle avant la réaction (il correspond au coefficient d'expansion volumique que nous avons déterminé dans les remarques préliminaires de ce chapitre). Selon Bathia et al.[58], z est défini par :

Équation 22

$$z = 1 + \frac{\rho(Vm_{CaCO_3} - Vm_{CaO})}{M}$$

Pour le système considéré on a :

- $Vm_{CaCO_3} = 36,9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, le volume molaire de CaCO_3 ;
- $Vm_{CaO} = 16,9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, le volume molaire de CaO ;
- $\rho = 3,23 \text{ g.cm}^{-3}$, la masse volumique de CaO dans le CaCO_3 initial ;
- $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse molaire de CaO ;

D'où $z = 2,15$ et $X = 2,86e_0$.

Remarque : on note une petite différence entre le coefficient d'expansion volumique déterminé par Bhatia et al. [58], et celui que nous avons calculé dans les remarques préliminaires (égal à 2,13). Cela vient de valeurs de volumes molaires différentes utilisées pour calculer ces deux z .

Selon l'hypothèse que la diminution de la vitesse de carbonatation est due à la fermeture des petits pores, ce processus va donc se produire à un taux de conversion X où e_0 est le volume cumulé des petits pores. Les données de la Figure 21 (courbes de distribution individuelle de taille de pores pour différentes atmosphères de carbonatation, obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure) montrent que $0,25 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ de volume poreux correspond aux pores de petites tailles ($0,05\text{-}0,2 \mu\text{m}$). En prenant $e_0 = 0,25 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, il vient alors $X = 0,71$. Les auteurs en déduisent que cela est en accord avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, on remarque que ce taux de conversion n'est jamais atteint.

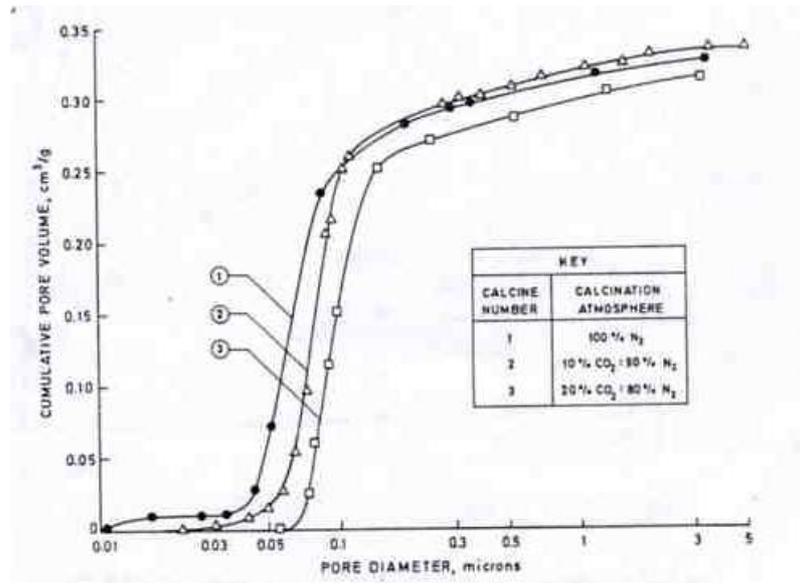


Figure 21: Distributions de taille des pores pour 3 échantillons carbonatés sous différentes atmosphères de carbonatation [58].

➤ Les résultats de Bhatia et al. [58] sont en accord avec ceux de Sun et al [73]. Ces derniers ont également imputé le ralentissement de carbonatation observé entre l'étape rapide et l'étape lente à la diminution du volume total de petits pores et ainsi, par la même occasion, à la diminution de la surface externe. Pour justifier cela, les auteurs se sont appuyés sur l'évolution de la distribution de taille des pores au cours de la carbonatation (Figure 22).

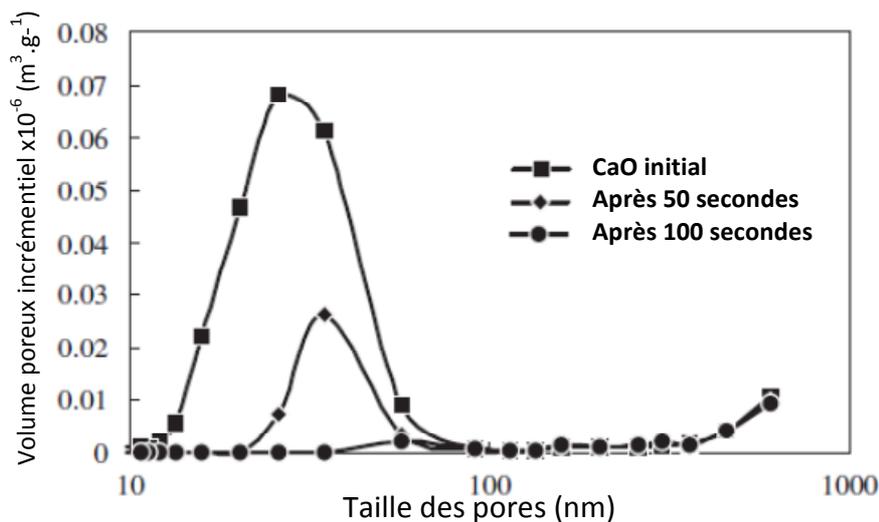


Figure 22 : Distribution de taille de pores pour un échantillon de CaO carbonaté à 600°C sous 80 kPa de CO₂ [73].

On constate sur la Figure 22, pour une carbonatation réalisée par thermogravimétrie à 600°C sous 80 kPa de CO₂, qu'à t = 100 secondes (qui correspond au temps où les auteurs ont mis en évidence le ralentissement dans ces conditions), il n'y a quasiment plus de petits pores.

I.4.2 Effets des paramètres expérimentaux sur la réaction

D'après la littérature, la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium est plus ou moins influencée par la variation de paramètres expérimentaux tels que la pression partielle de CO₂, les températures de carbonatation ou de décarbonatation, la taille des agrégats ou encore par la présence de vapeur d'eau. Les études portant uniquement sur la réaction de carbonatation de CaO sont assez rares, la plupart des auteurs s'étant intéressés aux cycles carbonatation/décarbonatation. Néanmoins, certaines de ces études présentent des résultats intéressants pour la réaction de carbonatation si on ne considère que le 1^{er} cycle. Ce sont ces résultats qui seront donc pris en compte dans les paragraphes suivants.

A. Pression partielle de CO₂

Grasa et al. [19] ont effectué des analyses thermogravimétriques : l'échantillon initial de CaCO₃ (15 mg) a tout d'abord été décarbonaté à une température de 900°C pendant 15 min sous air et carbonaté pendant 20 min à 650°C par un mélange de gaz CO₂/O₂/air.

Différents tests de carbonatation/décarbonatation ont été effectués (Figure 23) en faisant varier la pression partielle de CO₂ lors de la carbonatation (P(CO₂) variant de 2 à 100 kPa). Les auteurs ont tout d'abord mis en évidence que la phase lente de carbonatation de CaO était indépendante de la pression partielle de CO₂ excepté pour des valeurs proches de la pression d'équilibre, c'est-à-dire égales à 10 kPa et 2 kPa (Figure 23).

Remarque : la carbonatation ayant été réalisée durant 20 min, il aurait été intéressant de pouvoir observer les courbes cinétiques durant l'ensemble de ce laps de temps afin de constater l'effet décrit par les auteurs.

Grasa et al. [19] ont également montré que la pente de la phase rapide de carbonatation est affectée par la pression partielle de CO₂. Les auteurs concluent donc à un effet accélérateur de la pression partielle en dioxyde de carbone sur la carbonatation de CaO.

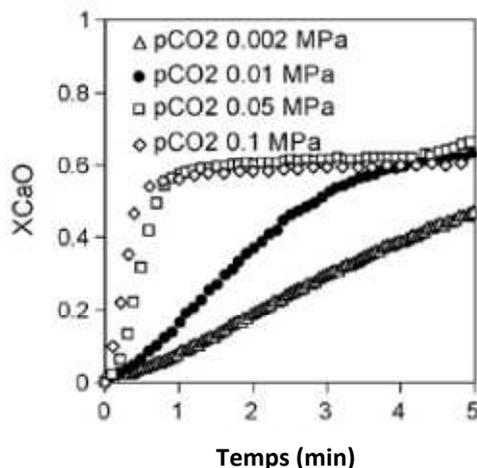


Figure 23 : Courbes du taux de conversion en fonction du temps pour différentes pressions de CO₂ : diamètre des particules = 0,4-0,6 mm, T_{carbonatation} = 650°C pendant 20 min (5 min représentées sur le graphe), T_{décarbonatation} = 900°C pendant 15 min [19].

Oakeson et al. [74] ont également travaillé sur l'effet de la pression de CO₂ sur la réaction de carbonatation de CaO. Les pressions imposées au cours de cette étude varient de 235 à 2467 kPa. L'échantillon de CaO (environ 250 mg) a tout d'abord été porté à 1044°C de manière à décomposer la fine couche de carbonate de calcium (CaCO₃) et d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂, laissant une couche poreuse d'oxyde de calcium de surface spécifique plus élevée que la surface spécifique initiale, mais non mentionnée. La progression de la carbonatation a été suivie en utilisant une microbalance électronique où les températures de carbonatation et décarbonatation pouvaient être réglées.

Les auteurs ont ainsi mis en évidence que la vitesse de carbonatation ($v_{\text{carbonatation}}$) de CaO dépendait de la pression partielle de CO₂ et que cette évolution suivait une loi de type Langmuir :

Équation 23

$$\frac{1}{v_{\text{carbonatation}}} = \frac{1}{KD} \frac{1}{1 + bP}$$

avec P la pression partielle de CO_2 (supérieure à la pression d'équilibre), b et K des constantes et D le coefficient de diffusion de CO_2 .

B. Température de carbonatation

Grasa et al. [19] ont également étudié l'effet de la température de carbonatation sur la vitesse de la réaction (dans la gamme allant de 550 à 700°C). La Figure 24 montre les courbes de conversion en fonction du temps pour les cycles 40 et 150. Les auteurs ont noté que la pente de l'étape rapide de carbonatation était similaire d'une température à l'autre. Ils en ont ainsi conclu la faible dépendance de la vitesse de réaction à la température. Néanmoins, dans le cas du cycle 40 (Figure 24 (a)) l'étape lente semble dépendre de la température.

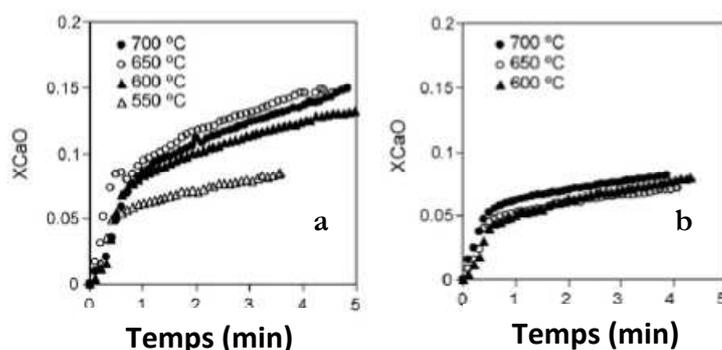


Figure 24 : Courbes de conversion en fonction du temps pour différentes températures de carbonatation.

$P(\text{CO}_2) = 0,01 \text{ MPa}$, $T_{\text{décarbonatation}} : 900^\circ\text{C}$ pendant 15 min (a) Cycle 40 (b) Cycle 150 [19].

Malheureusement, concernant l'étude de Grasa et al. [19], seuls les résultats obtenus pour les cycles 40 et 150 de carbonatation/décarbonatation ont été présentés. On peut ainsi regretter de ne pas connaître l'effet que pourrait avoir la variation de la température de carbonatation au cours du premier cycle.

Bhatia et al. [75] ont également réalisé des carbonatations à plusieurs températures (Figure 18). Les courbes représentant la conversion en fonction du temps se croisent. Ce phénomène est ainsi le témoin d'un effet complexe de la température de carbonatation sur la vitesse.

Nikulshina et al. [76] ont mis en évidence au cours de leur étude, un effet significatif de la température de carbonatation en mesurant le taux de conversion de la réaction en fonction du temps entre 300 et 450°C sous 0,51 kPa de CO₂.

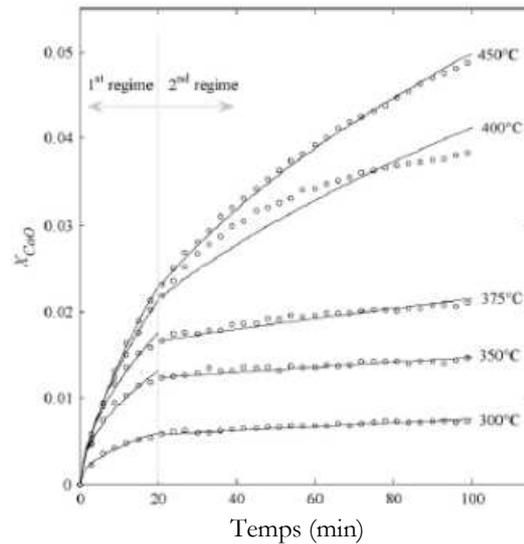


Figure 25 : Taux de conversion de la carbonatation en fonction du temps pour des expériences isothermes de 300 à 450°C sous 0,51 kPa de CO₂ [76].

La Figure 25 montre que, dans la gamme de température étudiée, l'augmentation de cette variable provoque une augmentation de la vitesse de la phase rapide et de la phase lente de la réaction. On constate également que plus la température est élevée, plus le taux de conversion mesuré après 100 min est élevé.

Cet effet accélérateur de la température sur la carbonatation a également été constaté par Sun et al. [73]. Ces derniers ont ainsi procédé à des carbonatations en thermogravimétrie sous 800 kPa de CO₂ entre 500 et 850°C. Les courbes de conversion en fonction du temps (Figure 26) sont témoins de cet effet accélérateur.

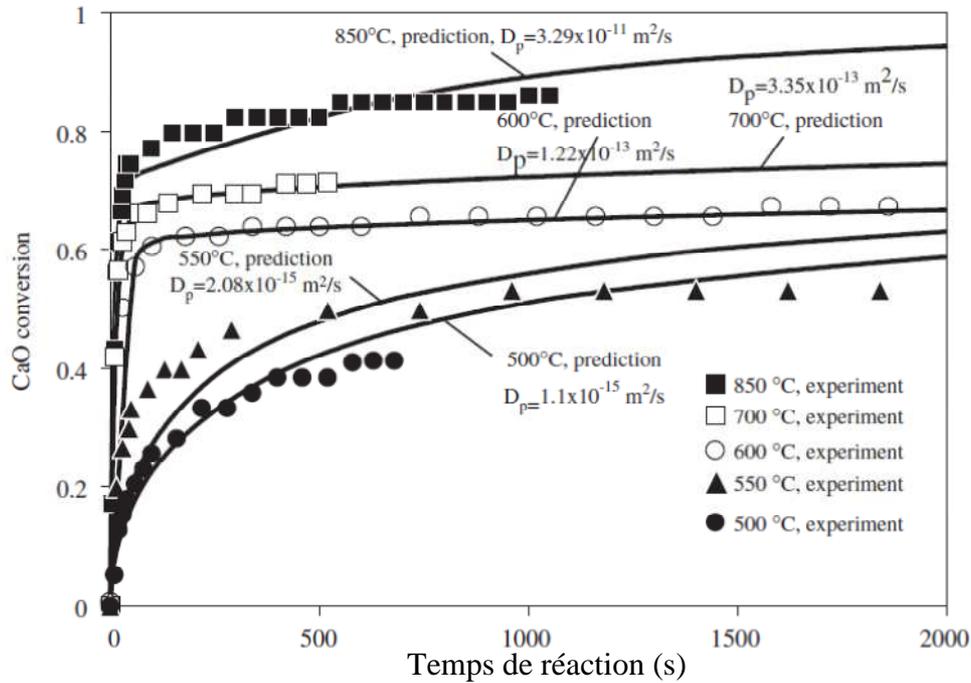


Figure 26 : Carbonatation en thermobalance sous 800 kPa de CO_2 à différentes températures [73].

C. Taille des agrégats

Grasa et al. [19] se sont intéressés à l'effet de la taille initiale des agrégats sur la réaction de carbonatation. Les analyses thermogravimétriques ont été menées avec quatre classes de tailles d'agrégats (0,25-0,4 ; 0,4-0,6 ; 0,6-0,8 et 0,8-1 mm) du même type de CaCO_3 . D'après la Figure 27, les auteurs ont noté une diminution de la vitesse de carbonatation au cours de l'étape rapide lorsque la taille des agrégats augmentait.

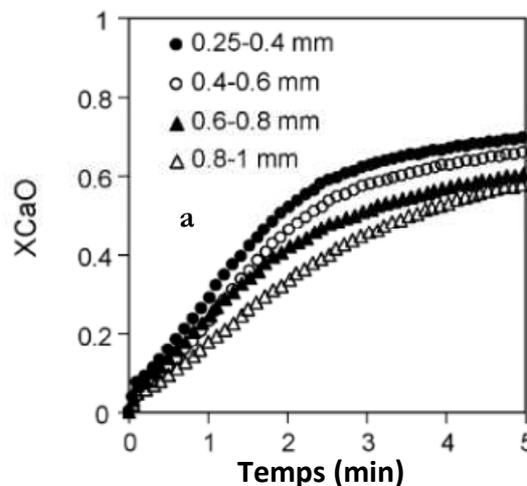


Figure 27 : Courbes de conversion en fonction du temps pour différentes tailles d'agrégats de CaCO_3 .

$P(\text{CO}_2) = 0,01 \text{ MPa}$; $T_{\text{carbonatation}} : 650^\circ\text{C}$ pendant 20 min ; $T_{\text{décarbonatation}} : 850^\circ\text{C}$ pendant 15 min [19].

Après un premier cycle (Figure 27), le processus de diffusion de CO_2 dans la porosité intra-agrégat serait responsable des plus faibles vitesses de carbonatation pour les plus gros agrégats. Cependant, les différences quantitatives au niveau des pentes sont, selon les auteurs, légères et seulement de petites différences au niveau du temps sont observées pour atteindre une conversion de 50%. De ce fait, ils en déduisent que le maximum de conversion pouvant être atteint est proche pour les particules de différentes tailles. Ceci indiquerait, selon les auteurs, que la réaction entre l'oxyde de calcium et le dioxyde de carbone serait limitée par une réaction d'interface. Néanmoins, on constate sur la Figure 27, que le temps pour atteindre une conversion de 50% varie tout de même d'environ 2 à 4 min, sur un laps de temps de 5 min, ce qui n'est pas négligeable.

Les résultats avancés par Grasa et al. [19] sont tout de même en accord avec ceux de Bhatia et al. [58] qui ont, quant à eux, travaillé avec des agrégats plus petits. En effet, comme on peut le constater sur la Figure 28, l'augmentation de la taille moyenne des agrégats de 81 à 137 μm a un effet négligeable sur la carbonatation de CaO , quelle que soit la température appliquée.

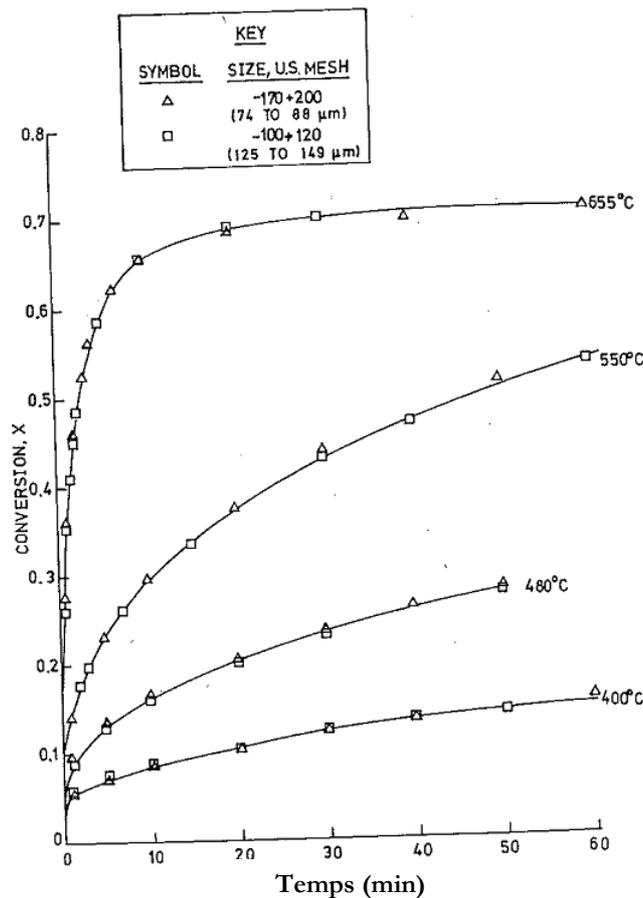


Figure 28 : Effets de la température et de la taille des particules sur la réaction de carbonatation. Triangles : particules de 74 à 88 µm ; carrés : particules de 125 à 149 µm [58].

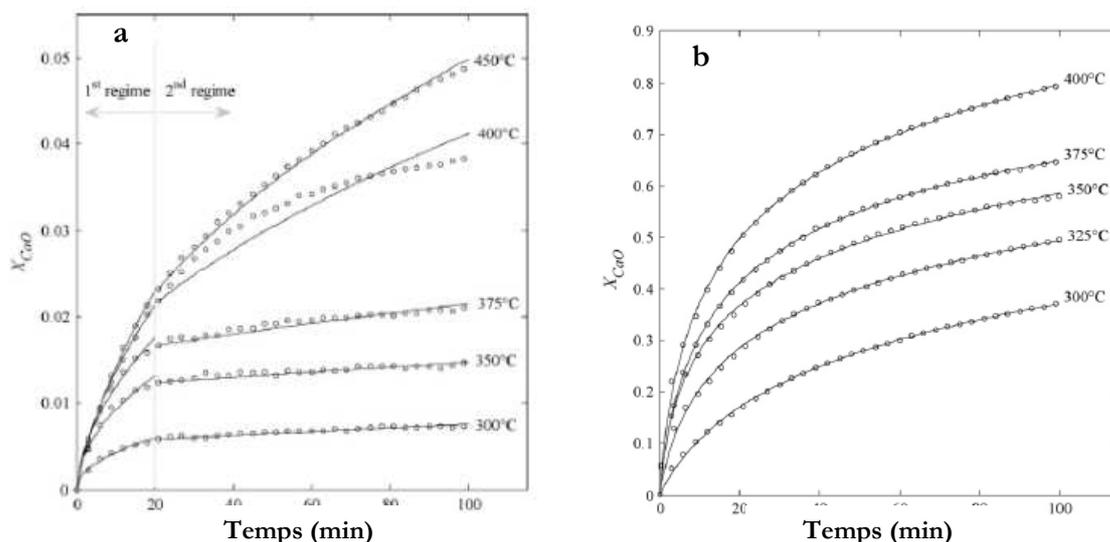
Les auteurs ont également montré que cette variation de taille n'avait pas d'effet sur la seconde étape de la réaction de carbonatation. Selon eux, cela signifierait que la réaction se produit uniformément à travers les agrégats pour les conditions appliquées dans ces travaux et que la vitesse de réaction n'est pas affectée par la diffusion du CO₂ dans la porosité intra-agrégat ou aux joints de grains.

D. Vapeur d'eau

Nikulshina et al. [76] ont quant à eux étudié l'effet de la vapeur d'eau sur la réaction de carbonatation de CaO. Les auteurs se sont ainsi intéressés aux vitesses des réactions (1) CaO + CO₂ ; (2) Ca(OH)₂ + CO₂ et (3) CaO + CO₂ + H₂O par thermogravimétrie, avec une faible concentration de CO₂ (0,51 kPa) dans le but de simuler le captage du dioxyde de carbone de l'air.

Concernant les conditions opératoires de l'analyse thermogravimétrique, l'échantillon de 20 mg de CaO est chauffé sous argon à la température désirée. Ce dernier est alors maintenu en condition isotherme durant 20 minutes de manière à assurer une stabilisation, le gaz réactant (CO_2 ou $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) est par la suite introduit au flux de gaz toujours en condition isotherme. L'oxyde de calcium utilisé possède une surface spécifique de $3,18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et la distribution granulométrique est centrée sur 560 nm.

Ces auteurs ont ainsi étudié la carbonatation de CaO sous 0,56 kPa de CO_2 et 50 kPa d' H_2O de manière à juger l'effet que pourrait avoir la vapeur d'eau sur la cinétique de carbonatation. Ces expériences ont été menées à basses températures (de 300 à 400°C). Nikulshina et al. [76] ont ainsi mis en évidence, comme on peut le constater sur les Figures 29 (a) et (b), que durant les 20 premières minutes, la vitesse de la réaction de carbonatation avec vapeur d'eau était 22 fois plus rapide que pour un flux de gaz sec. Cet effet accélérateur est attribué à l'adsorption de CO_2 sur la surface du solide par les groupes OH. La réaction atteint ainsi une conversion de 80% à 400°C contre seulement 4% pour l'analyse sans vapeur d'eau pour une même durée d'expérience.



Figures 29 : Conversion de la carbonatation de CaO en fonction du temps, en conditions isothermes entre 300 et 450°C sous 0,51kPa de CO_2 (a) et sous 0,56 kPa de $\text{CO}_2 + 50 \text{ kPa}$ de vapeur d'eau (b) [76].

Il pourrait également être intéressant d'avoir des informations pour un taux d'humidité inférieur à celui utilisé précédemment ou à des températures de carbonatation plus élevées.

Symonds et al. [77] ont, quant à eux, procédé à des observations au microscope électronique à balayage de la surface d'échantillons carbonatés sous atmosphère humide ou sèche. Les clichés sont présentés à la Figure 30.

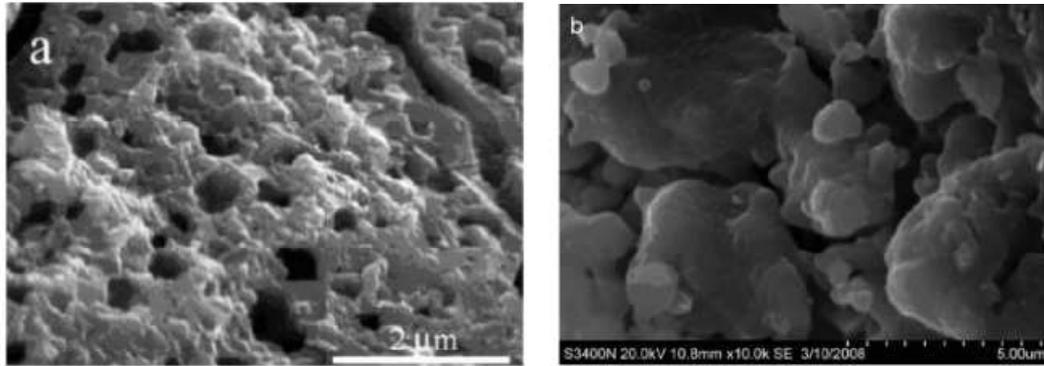


Figure 30 : Clichés MEB des particules de solide après 7 cycles de décarbonation/carbonation, décarbonaté à 850°C sous N₂ et carbonaté avec (a) 8% de CO₂, 17% d'H₂O et 75% de N₂ à 650°C et (b) avec 10% de CO₂ et 90% de N₂ à 580°C [77].

A partir de ces images, les auteurs n'ont pu tirer aucune conclusion sur les variations de la microporosité. Néanmoins, ils concluent que l'addition de vapeur d'eau (Figure 30 (a)) crée de larges cavités qui peuvent être associées à une augmentation de la macroporosité. Au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, la microporosité diminue et peut être complètement éliminée, seules les cavités restant accessibles au gaz et permettant donc la carbonatation. De ce fait, les auteurs ont émis l'hypothèse que l'augmentation du nombre de ces cavités entraînait une meilleure conversion de CaO au cours des cycles.

Il aurait été intéressant que ces observations aient été faites après un seul cycle de décarbonation/carbonatation.

E. Décarbonatation

La décarbonatation de CaCO₃ n'est pas la réaction sur laquelle porte notre étude. Néanmoins, il s'avère que les conditions dans lesquelles elle est menée peuvent avoir des conséquences sur la carbonatation.

- **Effet de la température**

Dans leurs travaux, Silaban et al. [6] ont étudié les effets de la température, de la pression totale et de la pression partielle de CO_2 sur les caractéristiques de la réaction de décarbonatation. Pour ce faire, les réactions ont été effectuées dans une thermobalance à haute pression, les échantillons de CaCO_3 décarbonatés lors de chaque expérimentation à des températures de 750 à 900°C, sous N_2 ou mélange N_2+CO_2 et la carbonatation s'est déroulée à des températures variant de 550 à 750°C sous mélange N_2+CO_2 .

Ainsi, Silaban et al. [6] se sont penchés sur les effets des conditions de décarbonatation sur les réactions de carbonatation. La Figure 31 montre une courbe de variation de masse d'un cycle complet de carbonatation/décarbonatation. Ils ont tout d'abord pu mettre en évidence que sous une pression de 100 kPa de N_2 pur, la décarbonatation était rapide et complète à 750°C (Figure 31). A des températures inférieures, la vitesse de celle-ci diminue.

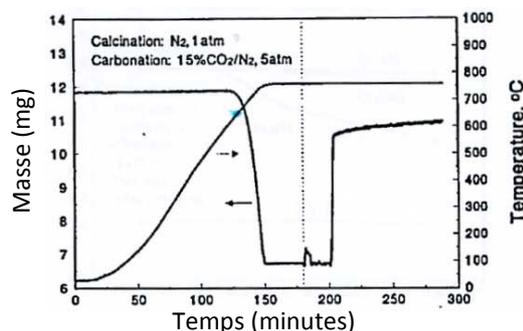


Figure 31 : Cycle de carbonatation/décarbonatation [6].

Les auteurs ont montré que lorsque la température de décarbonatation augmente de 750 à 900°C la température de décarbonatation n'a pas d'effet sur la réaction de carbonatation que ce soit au cours de la phase rapide ou de la phase lente.

Néanmoins les résultats obtenus à différentes températures ne sont pas présentés par les auteurs.

Bouquet et al. [7], dans leur étude sur la diminution de l'efficacité de carbonatation de CaO au cours des cycles de carbonatation/décarbonatation, ont également travaillé sur l'effet de la température de décarbonatation sur la baisse de la capacité de captage de CO_2 par CaO .

Les auteurs ont testé trois températures de décarbonatation : 750°C, 850°C et 950°C. Les effets de la variation de ce facteur sur le taux de carbonatation au cours des cycles sont présentés à la Figure 32.

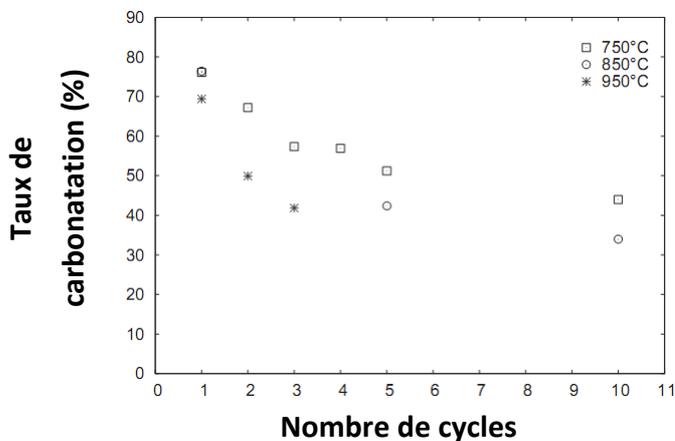


Figure 32 : Effet de la température de décarbonatation sur le taux de carbonatation au cours des 10 premiers cycles de carbonatation/décarbonatation en réacteur. Temps de décarbonatation : 30 min et carbonatation à 650°C durant 30 min sous 20% de CO₂ [7].

Les résultats obtenus par ces auteurs contredisent Silaban et al. [6]. En effet, ils ont constaté que la diminution de l'efficacité de carbonatation était amplifiée par une augmentation de la température de décarbonatation (Figure 32). Plus la température de décarbonatation est élevée, plus le frittage de CaO serait important.

- **Effet de la pression partielle de CO₂**

L'ajout de CO₂ à l'atmosphère de décarbonatation (N₂) a également été testé par Silaban et al. [6] (Figure 33). Les auteurs ont mis en évidence que l'addition de 15% de CO₂ au flux de gaz avait un effet ralentisseur sur la vitesse de carbonatation. De plus, une diminution de la vitesse de décarbonatation est également soulignée (ce qui a déjà été montré dans de très nombreuses études sur la décarbonatation de CaCO₃ [78; 79]).

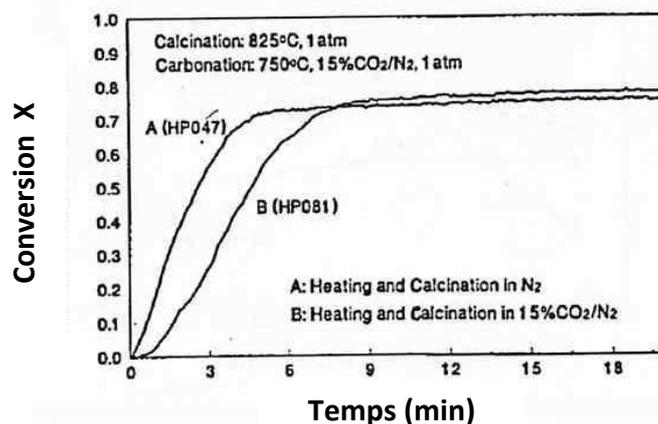


Figure 33 : Taux de carbonatation en fonction du temps pour deux solides décarbonatés avec des pressions partielles de CO₂ différentes [6].

Borgwardt [80] a étudié l'effet de la pression partielle de CO₂ sur le processus de frittage de CaO. Les travaux de ce dernier ont été réalisés dans l'objectif d'obtenir des échantillons de CaO permettant de capter efficacement SO₂, à partir de la décarbonatation de CaCO₃ ou de la déshydratation de Ca(OH)₂, la réaction de sulfuration étant fortement dépendante de la surface spécifique de CaO. L'auteur s'est donc intéressé à l'évolution de la surface spécifique de CaO à 800°C et à l'effet de la pression partielle de CO₂ mais également de la vapeur d'eau sur cette évolution. La décomposition a été réalisée dans un réacteur à 700°C sous N₂ et le frittage à 800°C dans un second réacteur permettant l'insertion de CO₂ ou H₂O. Les expériences ont été effectuées avec des échantillons de CaCO₃ ou Ca(OH)₂ de 25 mg dispersés dans de la laine de quartz.

Trois pressions partielles de CO₂ ont été testées : 0,102 kPa ; 1,02 kPa et 12,2 kPa.

L'évolution de la surface spécifique de CaO à 800°C, est présentée à la Figure 34.

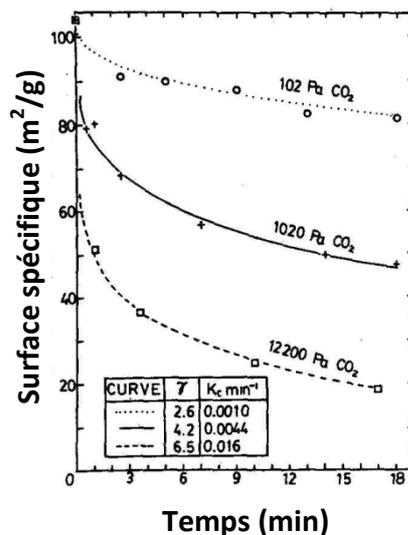


Figure 34 : Réduction de la surface spécifique à 800°C dans un mélange CO₂/N₂. CaO préparé à partir de CaCO₃ [80].

Borgwardt [80] a ainsi constaté que l'augmentation de la pression partielle de CO₂ avait un effet catalyseur sur la chute de surface spécifique de CaO. Les points de la Figure 34 correspondent aux mesures expérimentales et les courbes ont été calculées à l'aide de l'Équation 24 déterminée par German et al. [81] et ajustées aux données expérimentales grâce aux paramètres γ et K_f .

Équation 24

$$\left(\frac{S_0 - S}{S_0} \right)^\gamma = K_f t$$

Cette équation traduit les vitesses de diminution de la surface spécifique dans une atmosphère de N₂. γ est un paramètre dépendant du mécanisme de frittage et K_f est une constante de frittage qui augmente de manière exponentielle avec la température.

- **Durée de la décarbonation**

Bouquet et al. [7] se sont également intéressés à l'effet de la durée de décarbonation sur la première carbonatation. Les auteurs ont étudié deux durées de décarbonation pour chaque température étudiée (Figure 35).

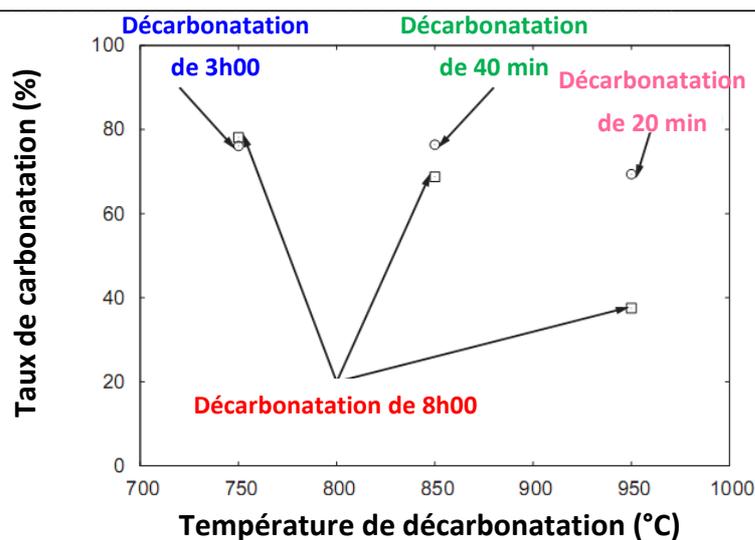


Figure 35 : Effet de la durée et de la température de décarbonatation sur le taux de carbonatation (premier cycle uniquement). Carbonatations à 650°C durant 30 min sous 20% de CO₂ [7].

La durée de décarbonatation n'aurait ainsi pas d'effet pour des décarbonatations menées à 750°C, ce qui induit qu'il n'y aurait pas de frittage de CaO. L'effet semble relativement faible pour des décarbonatations à 850°C. En revanche à 950°C, l'augmentation de la durée de décarbonatation de 20 min à 8h00 provoque une baisse du taux de carbonatation de 67% à 38%.

Or, malgré ces résultats, pour les auteurs, il n'est pas possible d'affirmer qu'il n'y a pas de frittage de CaO à 750°C (et 850°C). En effet, Bouquet et al. [7] ont noté dans leur étude une baisse de l'efficacité de captage au cours des cycles à ces températures de décarbonatation, ce qui, pour eux, est bien caractéristique d'un processus de frittage. Ils ont expliqué ceci par le fait que durant la décarbonatation, à n'importe quelle température, il y a toujours un dégagement de CO₂, plus ou moins important, émis par l'échantillon initial. Ce CO₂ permet une augmentation de la vitesse de frittage. De ce fait, quand le nombre de cycles de carbonatation/décarbonatation augmente, le temps d'exposition au CO₂ augmente et favorise le frittage de CaO, même à 750°C ou 850°C. En revanche à 950°C, le frittage sera actif même en absence de CO₂. Les auteurs ont donc conclu sur un effet catalyseur de CO₂ sur le frittage de CaO. Néanmoins, ces expériences sont en contradiction avec leurs résultats expérimentaux ce qui rend leur conclusion discutable. La

mesure de surface spécifique au bout de différents temps de carbonatation aurait permis une conclusion plus argumentée.

- **Pression partielle de vapeur d'eau**

Borgwardt et al. [80] a également étudié l'effet de la pression partielle de H₂O sur le frittage de CaO. Il a testé quatre pressions partielles : 0,039 kPa ; 0,390 kPa ; 7,310 kPa et 15,2 kPa.

L'évolution de la surface spécifique de CaO au cours du frittage est présentée à la Figure 36.

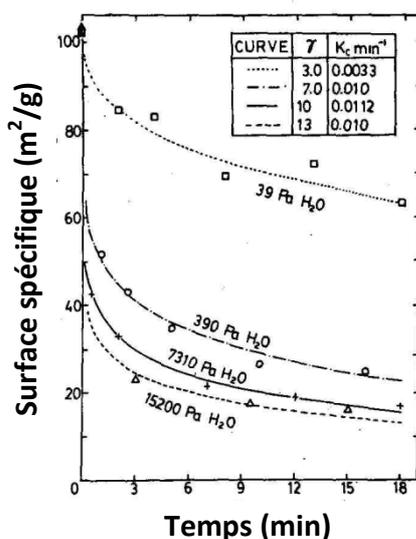


Figure 36 : Diminution de la surface spécifique de CaO à 800°C dans un mélange vapeur d'eau/N₂ (CaO préparé à partir de CaCO₃) [80].

La vitesse de frittage semble fortement affectée par la présence de vapeur d'eau, même à très faible pression partielle. La présence d'eau aurait donc également un effet accélérateur sur le frittage de CaO.

I.4.3 Modélisation de la carbonatation de CaO

Bouquet et al. [7], Bhatia et al. [58; 75] et Sun et al. [82 ; 73] ont modélisé la carbonatation de CaO en adaptant, le modèle du cœur rétrécissant, le modèle de grains et le modèle de pores à la réaction.

A. Modèle du cœur rétrécissant

Bouquet et al. [7] ont cherché à modéliser la carbonatation de CaO. Un modèle de grains a donc été testé pour prédire le taux de carbonatation de CaO en fonction du temps durant la 1^{ère} carbonatation menée par thermogravimétrie.

Les auteurs ont alors fait l'hypothèse d'une étape limitante à l'interface interne et ont appliqué le modèle du cœur rétrécissant à un grain dense sphérique de CaO. A cela, ils ont également couplé la résistance à la diffusion de CO₂ sous forme gazeuse dans la couche de carbonate de calcium formée dans un grain dense. Cette résistance au transport, nommée $\alpha_{\mu g}$ par les auteurs, est donnée par l'expression suivante :

$$\alpha_{\mu g} = \frac{1}{4\pi D_{CO_2}} \left(\frac{1}{R_{int}} - \frac{1}{R_{ext}} \right)$$

avec D_{CO_2} le coefficient de diffusion de CO₂ à travers la couche de carbonate de calcium, R_{int} le rayon de l'interface interne du grain dense et R_{ext} le rayon de l'interface externe. On voit ainsi que cette résistance au transport est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion de CO₂.

Le fait de coupler un modèle de cœur rétrécissant avec la résistance au transport de CO₂ dans la couche de CaCO₃ implique que les auteurs considèrent indirectement qu'ils sont en présence d'un cas mixte avec deux étapes limitantes :

- une étape limitante d'interface interne ;
- une étape limitante de diffusion.

Le modèle établi a été comparé aux données expérimentales à la Figure 37, l'expérience ayant été réalisée à 650°C sous une pression partielle de CO₂ de 20 kPa avec une masse initiale de CaO de 5,65 mg.

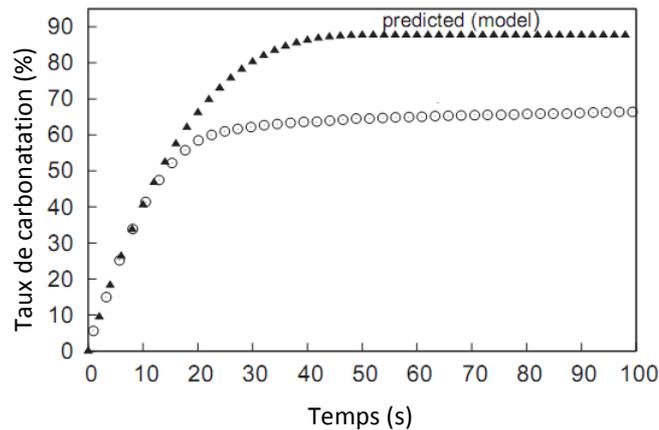


Figure 37 : Comparaison entre les taux de conversion expérimental et théorique. Première carbonatation.

Température : 650°C, P(CO₂) = 20kPa, (m_{échantillon})₀ = 5,65 mg [7].

Les auteurs ont ainsi mis en évidence une bonne corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux, jusqu'à un taux de conversion d'environ 50% pour la première carbonatation (avec $D_{CO_2} = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Au-delà, le modèle n'est plus adapté. Cela signifierait ainsi que lorsque les plus petits pores entre les grains denses sont comblés avec CaCO₃, un changement drastique du processus de carbonatation se produirait. Le point de cassure coïnciderait donc avec la disparition totale de la porosité intergrains.

B. Modèle de pores

Le modèle de pores aléatoires que nous avons détaillé au paragraphe I.3.3.B, a été appliqué par Bhatia et al. [58] à la carbonatation de l'oxyde de calcium.

Les auteurs ont ainsi comparé modèle et points expérimentaux (pour différentes températures de carbonatation) en traçant une fonction du taux de conversion de la réaction en fonction de la racine carré du temps, d'après l'équation suivante :

Équation 26

$$\frac{1}{\psi} [\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} - 1] = \frac{S_0}{(1 - \epsilon_0)} \sqrt{\frac{D_p t}{2Z}}$$

avec ψ un paramètre structural déterminé expérimentalement grâce à des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure, S_0 la surface initiale par unité de volume de CaO, ϵ_0 la porosité initiale, Z le coefficient d'expansion volumique et D_p le coefficient de diffusion de CO_2 dans la couche de produit. Les graphes à hautes (a) et basses (b) températures sont présentées à la Figure 38.

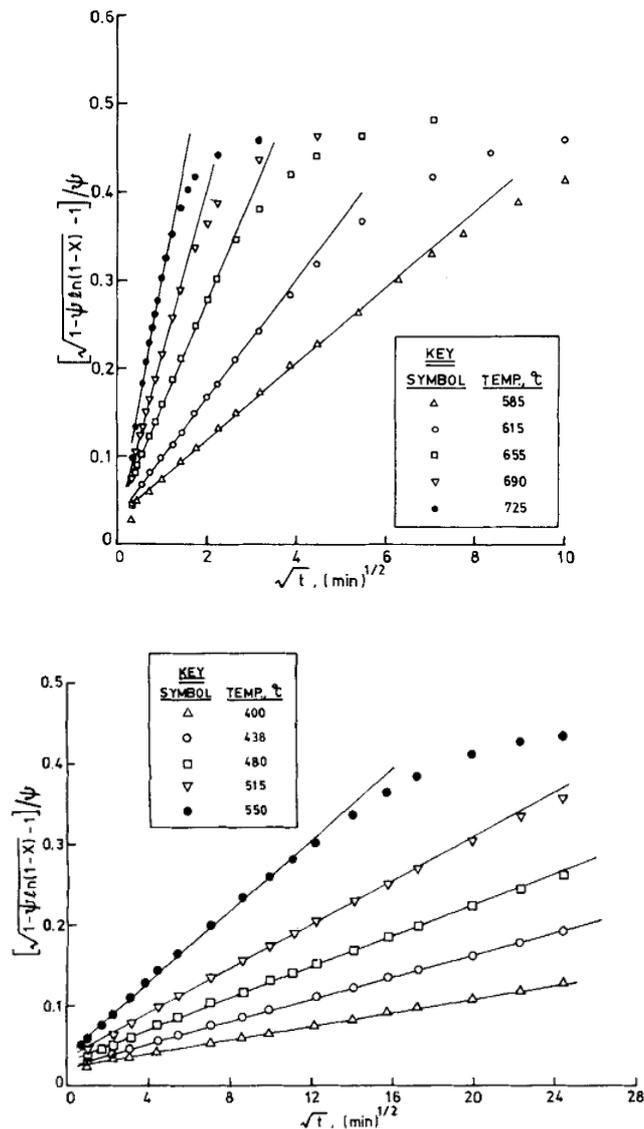


Figure 38 : Comparaison entre les taux de conversion expérimentaux et calculés grâce au modèle de pores. Haute (a) et basse (b) température pour un mélange à 10% de CO_2 et 90% de N_2 [58].

On constate ainsi, grâce à la Figure 38, que seule la première partie des courbes (étape rapide de carbonatation) peut être modélisée. Ces graphes ont également permis aux auteurs de déterminer le coefficient de diffusion D_p , à partir de la pente des droites tracées à la Figure 38 par

l'intermédiaire de l'Équation 26. Celui-ci a ainsi été tracé, pour trois types d'échantillons différents, en coordonnées d'Arrhenius (Figure 39).

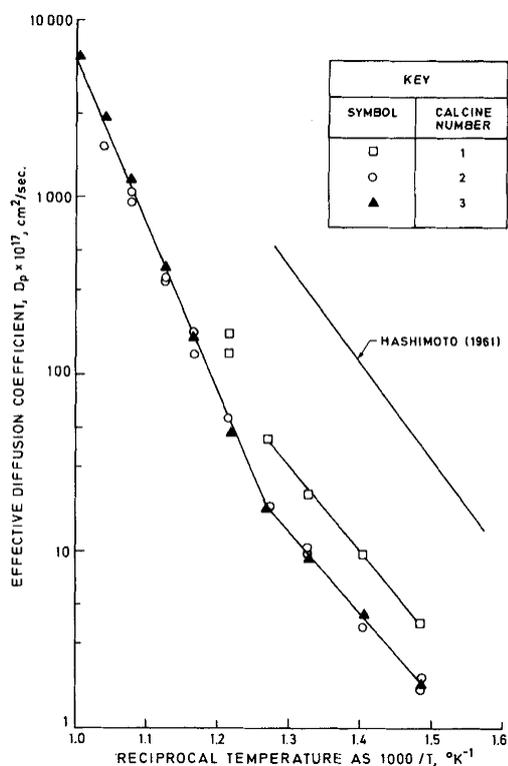


Figure 39 : Comparaison de la diffusivité pour différents types d'échantillons testés [58].

A partir de la Figure 39, les auteurs ont mis en évidence une brusque augmentation de l'énergie d'activation (de 88,9 à 179 kJ.mol⁻¹) au dessus de 788 K soit 515°C (pour 1000/T inférieur à 1,27). Ceci traduirait donc un changement de régime selon la température de carbonatation.

Bhatia et al.[58], ont alors proposé deux types de mécanisme de carbonatation de CaO pour expliquer les deux gammes de température différenciées précédemment. Ainsi pour des températures inférieures à 515°C, ces derniers considèrent CO₃²⁻ comme l'espèce mobile dans CaCO₃. Ils en ont déduit la diffusion à contre courant d'une autre espèce chargée négativement pour maintenir l'électroneutralité dans la couche de produit : O²⁻.

Le mécanisme peut alors être décrit de la façon suivante :

A l'interface externe : adsorption de CO₂ et création des ions carbonate



Diffusion des ions carbonate et oxygène



A l'interface interne : consommation des ions carbonate et formation de CaCO₃



La Figure 40 présente ainsi un schéma illustrant ce mécanisme de carbonatation de CaO.

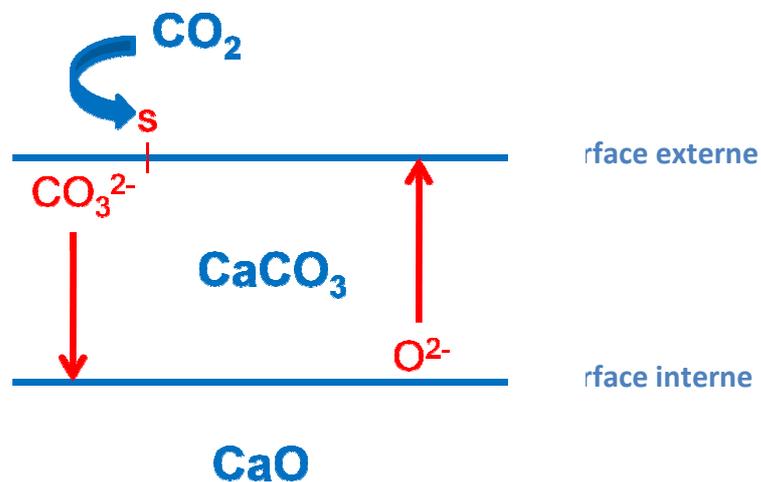


Figure 40 : Schéma du mécanisme de carbonatation de CaO d'après [58].

Au-delà de 515°C, Bhatia et al. [58] estiment que la diffusion de CO₂ proviendrait de décompositions des CO₃²⁻ dans la couche de CaCO₃, ce qui aboutirait à CO₂ et O²⁻. CO₂ diffuserait donc de sa position initiale à l'interface externe vers l'interface interne, tandis qu'une autre molécule de CO₂ viendrait prendre sa place pour former des ions carbonate. Le CO₂ se déplacerait ainsi de site en site à travers la couche de produit et réagirait à l'interface interne CaO-CaCO₃.

Néanmoins ces mécanismes n'ont pas été utilisés, notamment pour décrire l'effet de la pression partielle de CO₂ sur la réaction. En effet, il aurait été intéressant que les réactivités surfaciques de

croissance ϕ soient exprimées pour chaque étape élémentaire afin de déterminer l'étape limitante de la réaction.

C. Modèle de grains et modèle de pores

Sun et al. [82 ; 73] ont également modélisé la réaction de carbonatation en développant un nouveau modèle de réaction gaz-solide basé sur une distribution de taille de pores de manière à obtenir la diffusivité effective interne, comparer la simulation aux données expérimentales (à différentes pressions partielles de CO_2 et températures de carbonatation) et expliquer certaines questions demeurant encore sur la réaction.

Les expérimentations ont été réalisées à partir d'échantillons de carbonate de calcium ($m \approx 3 \text{ mg}$) calcinés sous He ou N_2 à 850°C . La thermogravimétrie (Shimadzu TA60) a été utilisée pour des carbonatations sous pression partielle de CO_2 de 0 à 100 kPa (dans N_2 ou He). Pour des pressions de CO_2 supérieures à la pression atmosphérique, les expériences ont été réalisées par PTGA (thermogravimétrie pressurisée). La gamme de températures étudiée correspond à $500\text{-}850^\circ\text{C}$.

Afin de modéliser la réaction, les auteurs ont tout d'abord utilisé un modèle de grain (basé sur le modèle du cœur rétrécissant) appliqué au début des courbes cinétiques (Figure 41), sur la courte partie linéaire.

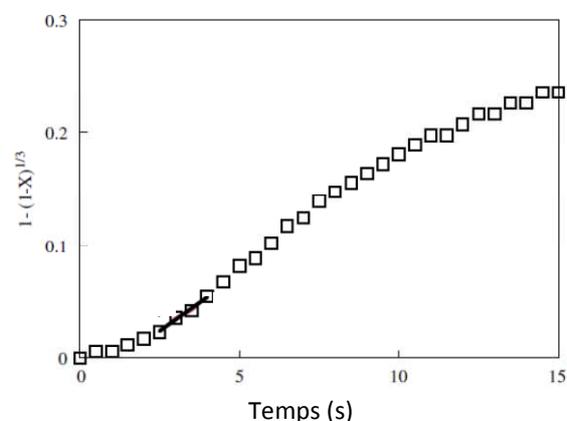


Figure 41 : Application du modèle de grain sur la partie linéaire de la première étape de carbonatation.

Carbonatation à 700°C sous 850 kPa de CO_2 [82].

A partir de cela, les auteurs ont pu déterminer une vitesse spécifique exprimée sous la forme d'une loi puissance et ainsi déterminer les valeurs des constantes cinétiques ainsi que deux domaines de pressions partielles de CO_2 pour la carbonatation de CaO .

Cette première étude [82] a donc permis à Sun et al. [73] de développer leur nouveau modèle de réaction solide-gaz. Ils se sont également basés sur le modèle de pore de Bhatia et al. [54] prenant en compte le recouvrement des pores au cours de la réaction et en incluant à cela une distribution discrète de taille de pores de l'échantillon de CaO initial (après calcination à 850°C) obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure. Le coefficient de diffusion de CO_2 dans le milieu poreux est alors le seul paramètre ajustable. Leur simulation a été appliquée à des expérimentations réalisées à différentes températures de carbonatation et pressions partielles de CO_2 .

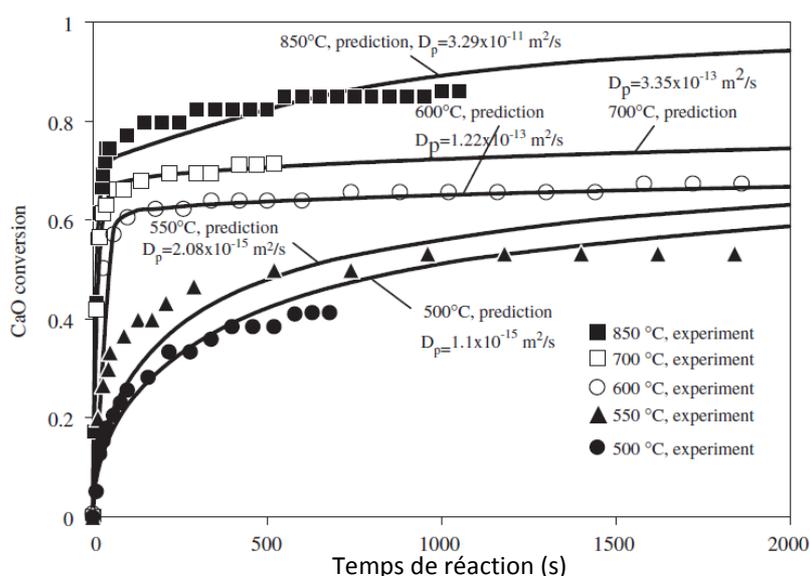


Figure 42 : Comparaison modèle et expériences pour différentes températures de carbonatation et sous 80 kPa de CO_2 . Détermination de la diffusivité [73].

Les auteurs ont ainsi mis en évidence un bon accord entre expérimentations et modèles avec néanmoins une plus grande déviation à plus basse température ($500\text{-}550^\circ\text{C}$).

Les coefficients de diffusion déterminés ont été comparés avec des valeurs calculées par d'autres auteurs (Mess et al. [83] et Bhatia et al. [58]) et sont du même ordre de grandeur. Les écarts seraient dus aux impuretés (différentes dans chaque étude) contenues dans les échantillons de base.

Les résultats à deux températures de carbonatation (600 et 850°C) sous différentes pressions partielles de CO₂ ainsi que leur comparaison au modèle établi sont présentés à la Figure 43.

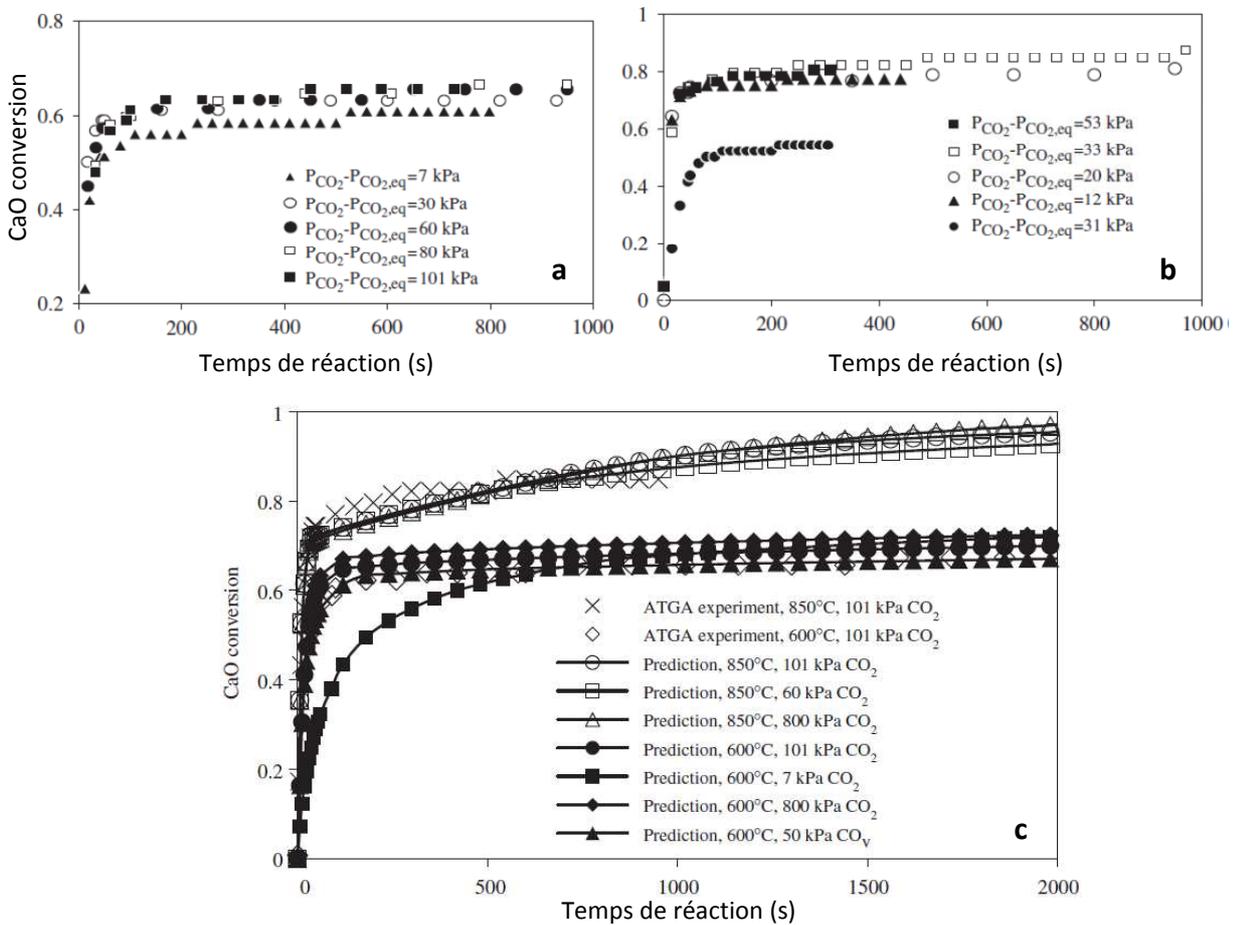


Figure 43 : Données expérimentales pour des carbonatations sous différentes pressions partielles de CO₂ à 600 (a) et 800°C (b). Comparaison modèle et expériences et prédictions pour des carbonatations à différentes températures et pour plusieurs pressions partielles de CO₂ (c) [73].

Les auteurs ont constaté une faible dépendance de la réaction vis-à-vis de la pression partielle en CO₂. Néanmoins on remarque, à la Figure 43 (b), que la courbe pour un écart de pression de CO₂ égal à 31 kPa est en dessous des autres, ce qui n'a pas été expliqué par les auteurs. Enfin la comparaison entre modèle et expérience n'a été effectuée que pour les conditions suivantes :

- à 850°C, 101 kPa de CO₂ ;
- à 600°C, 101 kPa de CO₂.

Ayant mis en évidence un faible effet de la pression partielle de CO₂ sur la réaction, ces simulations à deux températures différentes ont été appliquées pour les mêmes températures mais

aux autres pressions partielle de CO_2 . Sun et al. [73] ont alors constaté que leur modèle présentait de plus grands écarts avec les expérimentations pour de faibles pressions de CO_2 (7 kPa).

I.4.4 Conclusion des études sur la carbonatation de CaO

Différentes études ont pu mettre en évidence l'existence de deux étapes au cours de la carbonatation : une rapide suivie d'une étape lente dont la vitesse serait contrôlée, pour la plupart des auteurs, par la diffusion en phase solide (formation d'une coque de CaCO_3 autour de CaO). Bathia et al. [58] ont un peu plus approfondi le phénomène en imputant à ce ralentissement la diminution de la microporosité. Les courbes donnant le degré d'avancement en fonction du temps ont alors une forme sigmoïde. Nous avons vu dans la section I.3 que cette allure serait caractéristique d'un cas complexe de germination-croissance.

Il a également été mis en évidence que la réaction de carbonatation était plus ou moins influencée par la variation des paramètres expérimentaux :

- la pression partielle de CO_2 . Il a été montré que l'augmentation de ce paramètre avait un effet accélérateur sur la vitesse de l'étape rapide de la réaction mais pas sur l'étape lente ;
- la température de carbonatation. Il a été montré que son augmentation aurait un effet accélérateur sur la première étape rapide de la réaction et permettrait d'atteindre des taux de conversion plus élevés.
- la taille des agrégats. Pour une taille d'agrégats de l'ordre du mm, l'augmentation de leur diamètre aurait un effet ralentisseur sur la carbonatation de CaO. En revanche, pour des petits agrégats de l'ordre du μm , il n'a pas été noté d'effet significatif.
- la vapeur d'eau. Les auteurs ont montré que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de carbonatation avait un effet accélérateur sur la réaction.
- les conditions de l'étape de décarbonatation. Certaines études n'ont pas mis en évidence d'effet significatif de la température de décarbonatation sur la carbonatation de CaO. Pour certains auteurs, la température de décarbonatation aurait un effet ralentisseur sur la

carbonatation de CaO. En effet, plus cette température serait importante (jusqu'à 900°C) plus l'oxyde de calcium aurait tendance à fritter au cours de cette étape. L'ajout de CO₂ ou de vapeur d'eau à l'atmosphère de décarbonatation provoquerait également ce phénomène de frittage. Concernant la durée de cette étape de décarbonatation, elle n'aurait un effet ralentisseur sur l'étape de décarbonatation que pour des températures élevées (850-900°C).

Or, la plupart des travaux concernant l'effet de paramètres expérimentaux sur la carbonatation de CaO s'avère entrer dans le cadre d'études sur la diminution de la capacité de capture de CaO au cours des multicycles de carbonatation/décarbonatation. De ce fait, les résultats obtenus à l'issue du premier cycle de carbonatation n'ont pas été véritablement exploités.

On peut également souligner le fait que l'ensemble des auteurs n'ont pas présenté de résultats de reproductibilité, d'où la complexité dans certains cas d'évaluer l'effet des paramètres expérimentaux.

Enfin, nous avons vu que certains modèles décrits dans le paragraphe précédent avaient été adaptés à la carbonatation de l'oxyde de calcium. Or, dans certains cas, uniquement l'étape rapide de la carbonatation a pu être décrite par ces modèles. Concernant le modèle de Sun et al. [73], ce dernier est basé sur le modèle de grains et le modèle de pores, entraînant quelques approximations. De plus, il n'a été validé qu'à haute pression de CO₂ et n'inclus pas l'évolution de la taille des pores au cours de la réaction.

En conclusion, nous avons pu constater que très peu d'études cinétiques ont été réalisées sur la carbonatation de CaO. Les auteurs se sont davantage focalisés sur la modélisation de la diminution de la capacité de capture de CaO au cours des multicycles.

C'est donc pour cela que nous avons décidé d'étudier la cinétique de la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium. La démarche expérimentale de cette étude est ainsi présentée ci-dessous.

I.5 Démarche expérimentale

La démarche à suivre afin d'obtenir un modèle décrivant la carbonatation de l'oxyde de calcium va donc se faire en plusieurs étapes résumées dans les paragraphes suivants.

A. Caractérisation

La caractérisation du matériau initial mais également en cours de transformation sera effectuée. Ces analyses, à savoir observations au microscope électronique à balayage, granulométrie ou encore mesures des surfaces spécifiques, ont été réalisés dans le but d'observer et décrire l'évolution de la poudre de CaO, en particulier des grains et agrégats, au cours de la carbonatation de CaO. Ces données seront ainsi nécessaires pour la modélisation cinétique de la réaction (évolution de la taille des grains, des agrégats, de la surface spécifique de la poudre, de la taille des pores...).

B. Obtention des courbes cinétiques expérimentales

Les courbes cinétiques expérimentales $\alpha(t)$ ainsi que les courbes de vitesse seront obtenues grâce à la thermogravimétrie. La description de l'allure des courbes et l'effet de certaines variables intensives (température de carbonatation et pression partielle de CO_2) sur cette allure sera présentée. Afin d'interpréter ces résultats expérimentaux pour la modélisation de la réaction, des tests de la cinétique hétérogène seront réalisés (test de pseudo-stationnarité et test de l'étape limitante).

C. Modélisation de la réaction de carbonatation

Nous proposerons enfin une modélisation de la carbonatation. Pour ce faire, nous utiliserons le logiciel CIN4, développé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne en

collaboration avec ASTEK Rhône-Alpes, qui permet de simuler des réactions hétérogènes en réalisant un couplage de la cinétique chimique et des transferts à différentes échelles :

- à l'échelle d'un ensemble de grains (vitesse de la réaction chimique) ;
- à l'échelle de l'agrégat (transferts dans la porosité intra-agrégat) ;
- à l'échelle du réacteur (transferts dans l'espace inter agrégat et dans le reste du réacteur).

Les détails du logiciel ainsi que les étapes de la modélisation seront présentés au cours du Chapitre III de ce manuscrit.

Chapitre II. Résultats expérimentaux

II.1 Caractérisation du système CaO/CaCO_3

II.1.1 Choix du solide initial

Afin d'étudier la réaction de carbonatation de CaO , nous avons décidé de partir d'une poudre de CaCO_3 et de procéder à une étape de décarbonatation d'une heure, à 800°C , sous un flux d'hélium de manière à obtenir l'oxyde de calcium. Partir d'une poudre de CaCO_3 présente un avantage majeur : éviter l'exposition à l'air libre de CaO qui s'hydrate et se carbonate dans ces conditions. Ceci garantit donc que l'état de surface des particules avant carbonatation soit le même pour l'ensemble des expériences.

Le carbonate de calcium utilisé est une poudre de pureté égale à 99,5% commercialisée par la société Prolabo. Le taux des impuretés, obtenu par spectrométrie d'émission plasma (ICP) avec l'appareil JOBIN-YVON JY138 Ultrace, est donné dans le Tableau 3.

Impuretés	Al ₂ O ₃ (%)	Ba(ppm)	Cr(ppm)	Cu(ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	MgO(%)
Taux	0,0058271	4,2624	1,3284	2,1205	0,057244	0,056647	0,092277

Impuretés	MnO(%)	Na ₂ O(%)	Nb(ppm)	Ni(ppm)	P ₂ O ₅ (%)	Pb(ppm)
Taux	0,01236	0,019948	2,6818	2,0673	0,099154	0,76368

Impuretés	Sr(ppm)	TiO ₂ (%)	V(ppm)	Zn(ppm)
Taux	304,76	0,0067623	2,6533	7,2816

Tableau 3 : Résultats de l'analyse ICP donnant les impuretés contenues dans le carbonate de calcium Prolabo (% massique).

La surface spécifique de cette poudre commerciale a été mesurée par la méthode BET à l'aide d'un appareil « ASAP 2000 » de Micromeritics. La surface spécifique est égale à 2,5 m².g⁻¹. Les analyses granulométriques de la poudre commerciale (Granulomètre Mastersizer 2000) ont donné une répartition granulométrique s'étendant de 0,4 à 13 µm. Le diamètre median des particules est égal à 3 µm.

Les paragraphes suivants sont consacrés à la caractérisation de CaO obtenu après l'étape de décarbonatation de la poudre commerciale de CaCO₃.

II.1.2 Granulométrie

La granulométrie de la poudre d'oxyde de calcium obtenue après l'étape de décarbonatation a été mesurée à l'aide du granulomètre Mastersizer 2000.

Une suspension de CaCO₃ dans du propanol a été soumise durant trois minutes aux ultrasons avant analyse afin de favoriser la dispersion des agglomérats ou agrégats.

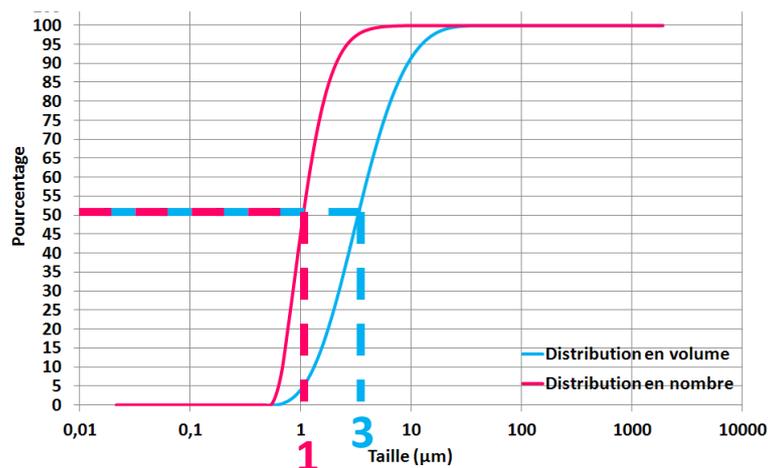


Figure 44 : Répartition granulométrique de CaO dans le propanol.

La Figure 44 montre la répartition granulométrique de la poudre de CaO en volume et en nombre. Le d_{50} , c'est-à-dire le diamètre median des grains est d'environ 3 μm en volume et de 1 μm en nombre.

II.1.3 Etude diffractométrique

Le diffractomètre utilisé au cours de cette étude est le diffractomètre Siemens D5000 avec un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le diffractogramme obtenu pour CaO est présenté à la Figure 45.

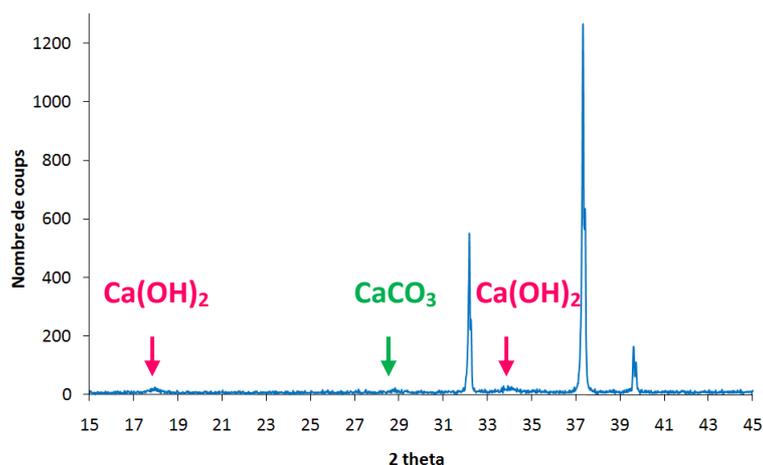


Figure 45 : Diffractogramme de CaO (après décarbonatation à 800°C pendant 1h00 de la poudre commerciale de CaCO_3).

Ce diffractogramme montre ainsi que des impuretés sont détectables par DRX dans la poudre de CaO. Ces impuretés correspondent à des traces d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($2\theta = 18^\circ$ et 34°) mais également de carbonate de calcium CaCO_3 ($2\theta = 29^\circ$). Cela confirme le fait que CaO s'hydrate et se carbonate très rapidement à l'air libre, d'où la nécessité de partir d'une poudre de CaCO_3 calcinée in situ avant l'étape de carbonatation.

II.1.4 Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre de CaO a été mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) à partir de l'isotherme d'adsorption du diazote à une température de 77K sur un appareil « ASAP 2000 » de Micromeritics.

Nous avons obtenu une surface spécifique de $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A partir de cette valeur, il est possible de calculer un diamètre de particules supposées sphériques :

$$\text{Équation 27}$$
$$S_{BET} = \frac{6}{\rho_{CaO} \times d}$$

avec S_{BET} la surface spécifique, ρ_{CaO} la masse volumique de l'oxyde de calcium et d le diamètre des particules supposées sphériques. Le diamètre équivalent calculé à partir de S_{BET} est ainsi égal à $0,23 \mu\text{m}$ ce qui est certes, différent des résultats de granulométrie, mais logique au vu de la forte contribution des plus petits grains à l'aire spécifique.

II.1.5 Morphologie

Les observations morphologiques ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) JEOL FEG 6500. L'oxyde de calcium n'étant pas conducteur, l'échantillon a été placé sur un porte échantillon en carbone adhésif et métallisé par une fine couche d'or (de l'ordre de 20 nm) par pulvérisation cathodique. Les clichés sont présentés à la Figure 46.

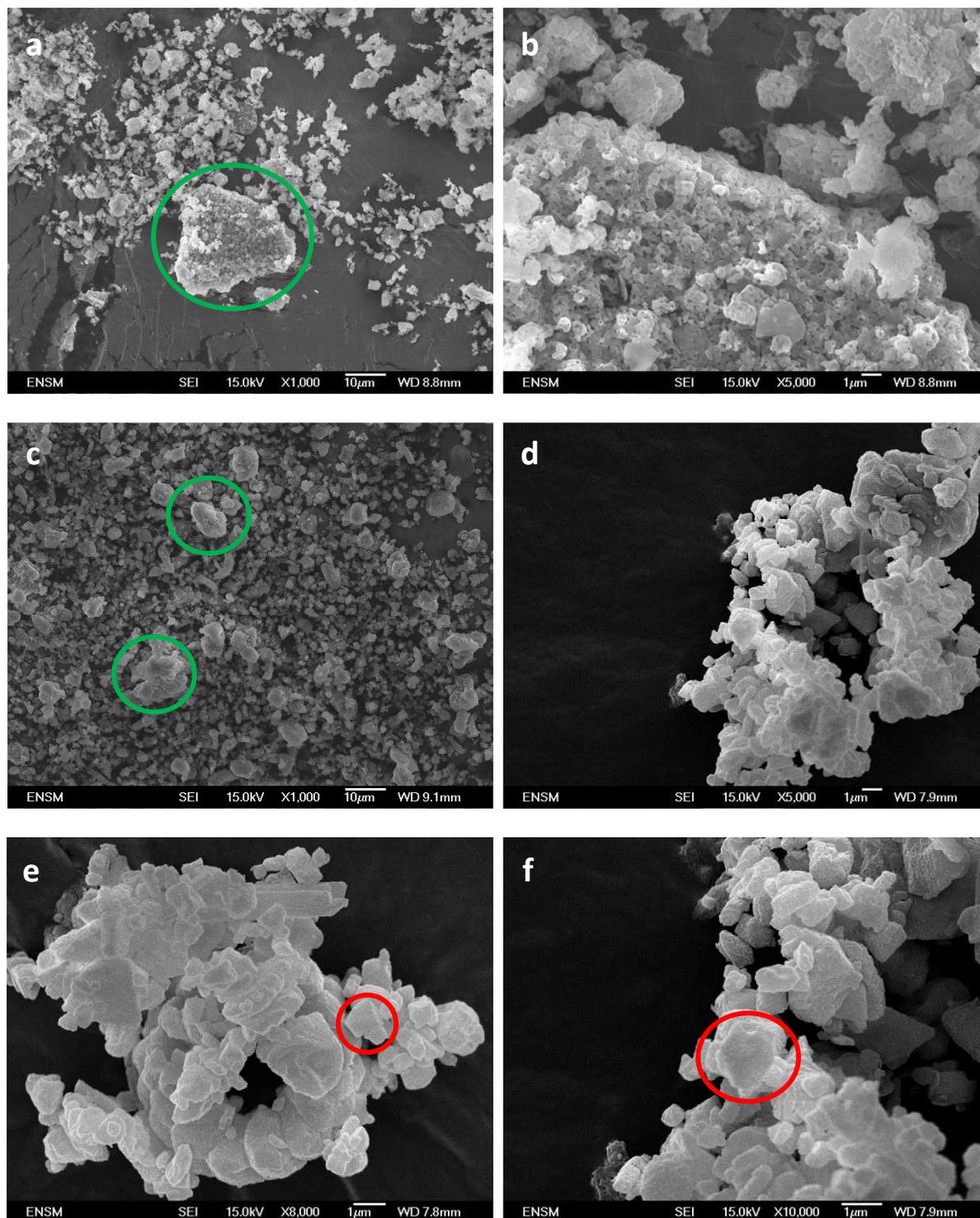


Figure 46 : Clichés MEB de différentes zones de la poudre de CaO obtenue par décarbonation de la poudre commerciale de CaCO_3 , à 800°C durant 1h00 sur le TAG 16, à différents grossissements (a et c) x1000 ; (b et d) x5000 et (e) x 8000 et (f) x 10000.

Les Figure 46 (a) et (c) mettent en évidence l'agglomération des particules de CaO (cercles verts). La taille de ces agrégats poreux varie entre 10 et $50\ \mu\text{m}$. Concernant la taille des grains denses, observés sur les Figure 46 (e) et (f) (cercles rouges), l'ordre de grandeur est de 1 à quelques

micromètres, ce qui est cohérent avec les résultats de la granulométrie laser et de la mesure de surface spécifique.

II.1.6 Récapitulatif

La poudre de CaO obtenue après l'étape de décarbonatation de CaCO₃ et qui sera donc soumise à la carbonatation, présente les principales caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique de 8 m².g⁻¹ ;
- la taille des grains denses est de l'ordre de 1 à 3 μm ;
- la taille des agrégats poreux est de l'ordre de 10 à 50 μm.

II.2 Obtention des courbes cinétiques : analyses thermogravimétriques

II.2.1 Choix des conditions expérimentales

Le Tableau 4 rassemble, pour chaque constituant considéré, l'enthalpie standard de formation H_{298}° à 298 K, l'entropie standard de formation S_{298}° à 298 K et la capacité calorifique C_p en fonction de la température T (en Kelvin), d'après les données de Knacke et al. [84].

	H_{298}° (kJ.mol ⁻¹)	S_{298}° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)
CaCO ₃ (s)	-1208	93,05	$104,52+2,19.10^{-2}T-2,59.10^6T^{-2}$
CaO (s)	-635	38,21	$50,42+4,18.10^{-3}T-8,49.10^5T^{-2}$
CO ₂ (g)	-394	213,79	$51,13+4,37.10^{-3}T-1,47.10^6T^{-2}$

Tableau 4: Valeurs de H_{298}° , S_{298}° et C_p pour chaque constituant considéré.

La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G^{\circ}$ de la carbonatation peut être calculée en fonction de la température, ce qui permet de calculer la pression d'équilibre de la transformation, toujours en fonction de la température :

Équation 28

$$P_0/P_e = K = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$$

Le diagramme $P_e = f(T)$ présenté sur la Figure 47 permet de déterminer les domaines de stabilité de CaO et CaCO₃.

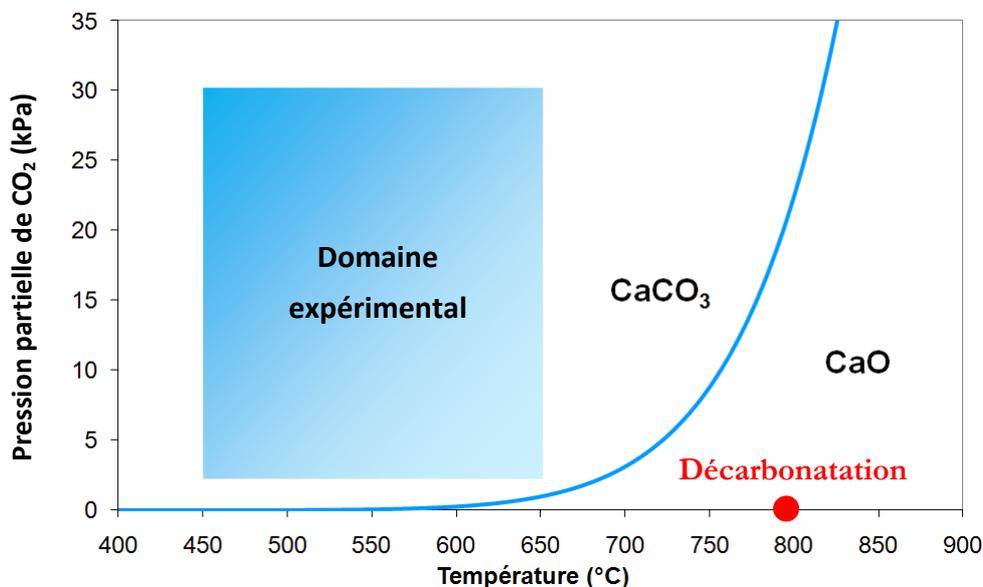


Figure 47 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système CaO/CaCO₃.

Il est alors possible de choisir le domaine thermodynamique pour réaliser les expériences. L'étape de décarbonation est effectuée sous flux d'hélium à 800°C (point rouge sur la Figure 47). Quant à la carbonatation, elle a été réalisée de 450 à 650°C pour des pressions partielles de CO₂ variant de 2 à 30 kPa (cadre bleu sur la Figure 47).

II.2.2 Conditions d'analyse

A. Protocole opératoire

Afin de procéder au suivi thermogravimétrique de la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium, nous avons utilisé la thermobalance TAG 16 Setaram présentée à la Figure 48.

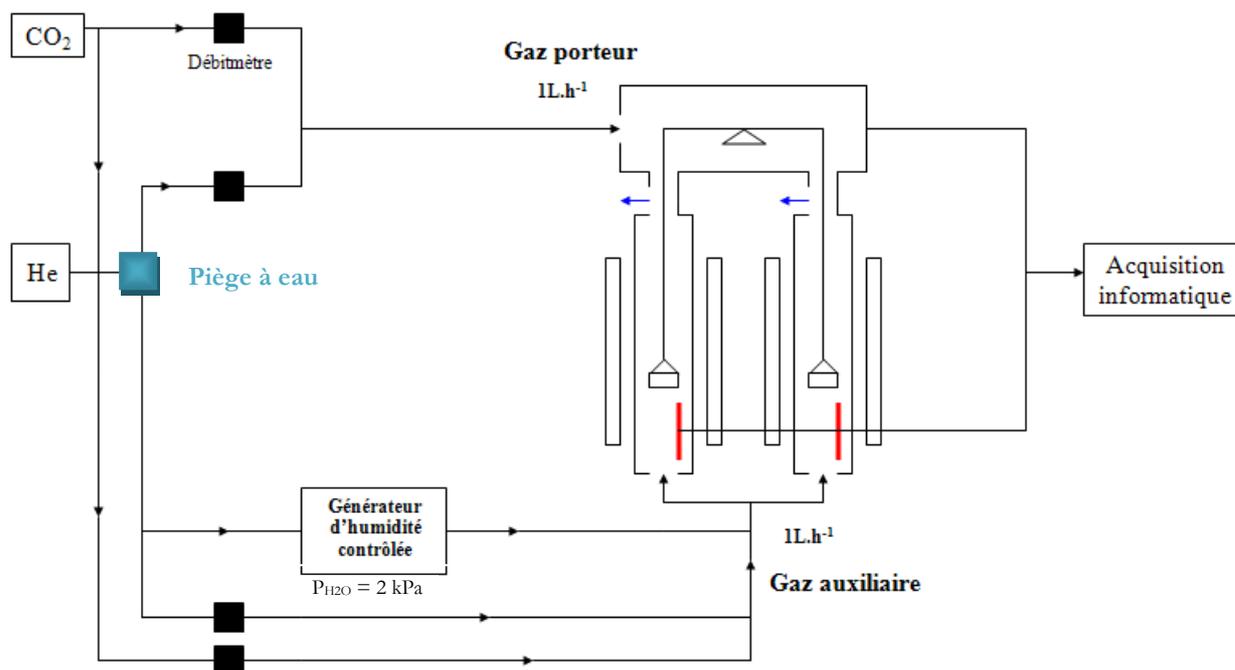


Figure 48 : Schéma de la thermobalance (TAG 16 Setaram) utilisée au cours de l'étude cinétique.

La thermobalance utilisée possède deux fours symétriques, un pour l'échantillon et l'autre pour la référence. Le fléau de la balance à compensation magnétique situé dans la tête (partie supérieure) soutient 2 crochets portant chacun un creuset en platine ($\varnothing = 1$ cm, $h = 0,5$ cm) aboutissant dans un tube d'alumine venant se loger dans un four. Cette thermobalance permet d'obtenir des résultats plus précis qu'avec un appareil ne possédant qu'un four. En effet, le but est de compenser les facteurs pouvant perturber la mesure de prise de masse tels que la variation de la poussée d'Archimède, les fluctuations éventuelles des débits de gaz ou les turbulences et convections dues au chauffage et aux flux de gaz. Néanmoins, il est possible qu'en pratique, il existe une légère dissymétrie.

La plage de mesure de température est de T_{ambiante} à 1700°C . La sensibilité de la balance est de $0,5 \mu\text{g}$ et des échantillons jusqu'à 10 g sont analysables.

Un flux de gaz circule à la pression atmosphérique dans chaque tube de la thermobalance. Il est constitué :

- du gaz porteur, composé uniquement d'hélium ($0,5 \text{ L.h}^{-1}$) lors de la décarbonatation et d'un mélange d'hélium et de dioxyde de carbone ($0,5 \text{ L.h}^{-1}$ total) lors de l'étape de carbonatation ;
- du gaz auxiliaire composé uniquement d'hélium lors de la décarbonatation et d'un mélange d'He, de CO_2 et de vapeur d'eau lors de la carbonatation ($0,5 \text{ L.h}^{-1}$ au total). Nikulshina et al. [76] ayant mis en évidence un fort effet accélérateur de l'eau sur la réaction de carbonatation de CaO, la pression partielle de vapeur d'eau a été fixée à $0,2 \text{ kPa}$, à l'aide d'un générateur de vapeur d'eau Setaram Wetsys, de manière à être dans des conditions reproductibles pour l'ensemble des expérimentations.

Les débits de tous les gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques. Leur pureté est répertoriée dans le Tableau 5.

Gaz	Fournisseur	Pureté
He	Air liquide	Alphagaz 1
CO_2	Air liquide	N48

Tableau 5 : Description des gaz

Le protocole opératoire sur le TAG 16 est alors le suivant (Figure 49) : le vide (10^{-1} Pa) est effectué dans la thermobalance qui est par la suite remplie d'hélium (gaz porteur et gaz auxiliaire) circulant à un débit total de 2 L.h^{-1} . L'échantillon de carbonate de calcium (Prolabo) est ensuite décarbonaté *in situ* à 800°C durant une heure sous un flux d'hélium de manière à obtenir l'oxyde de calcium avant l'étape de carbonatation. La température est ensuite abaissée à une vitesse de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ à la valeur voulue pour l'expérience, entre 450° et 650°C . Après 15 minutes de stabilisation à cette température, le flux de He/ CO_2 / H_2O , à un débit de 1 L.h^{-1} , est alors introduit (gaz auxiliaire) ainsi que le flux He/ CO_2 pour le gaz de tête (1 L.h^{-1}). La pression partielle de CO_2 peut ainsi être réglée pour les différentes expériences. Ce protocole est décrit à la Figure 49 qui présente également l'allure générale des courbes de variation de masse lors de la décarbonatation et de la carbonatation.

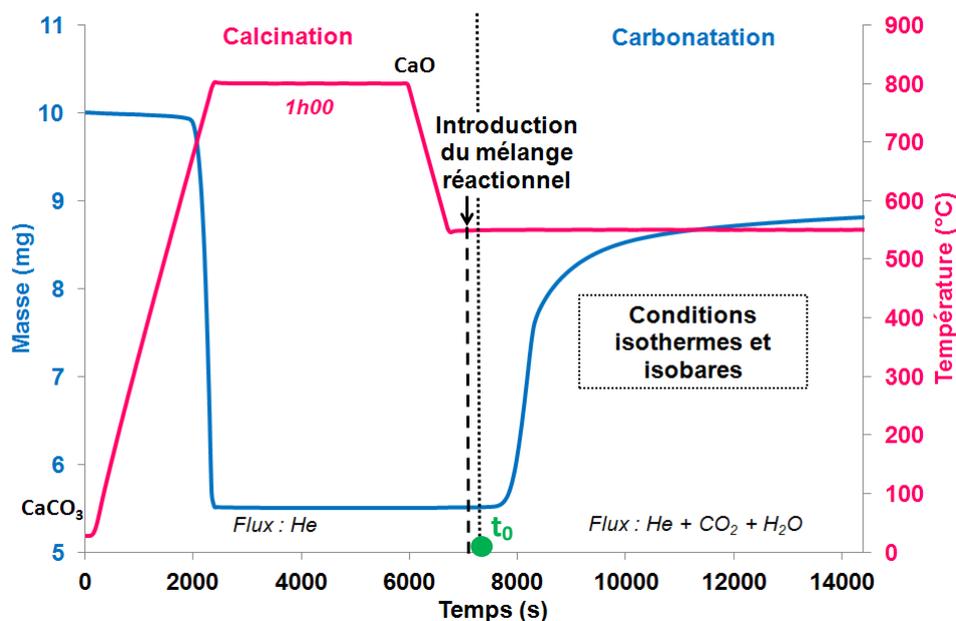


Figure 49 : Conditions d'analyse et allure des courbes cinétiques.

Une fois le mélange réactionnel introduit, le temps « zéro » de l'étape de carbonatation (noté t_0 sur la Figure 49) est considéré à l'instant où la pression partielle de CO_2 au niveau de l'échantillon atteint 90% de la valeur fixée initialement. Des mesures au spectromètre de masse (Pfeiffer Vacuum ThermoStar) ont permis d'évaluer ce temps à 5 minutes à partir de l'introduction du mélange réactionnel. Durant ce laps de temps, la masse ne varie pas et ce à cause de l'existence d'un temps de latence que nous mettrons en évidence au paragraphe C.

B. Détermination de la masse de l'échantillon - Reproductibilité

Afin de choisir correctement les conditions expérimentales, il est important de s'assurer que les phénomènes de diffusion gazeuse au sein du lit de poudre ne sont pas limitants. Différentes masses initiales d'échantillons ont été testées : $m_{\text{CaCO}_3} = 50, 10 \text{ et } 5 \text{ mg}$.

De plus, afin de tester la reproductibilité des expériences, trois carbonations à 650°C sous 5 kPa de CO_2 ont été effectuées pour chacune des masses à tester. Les courbes cinétiques $\alpha(t)$ sont ainsi présentées à la Figure 50. En faisant l'hypothèse de la pseudo-stationnarité (nous verrons au

chapitre 3, paragraphe III.2.1.A, que cette hypothèse peut être vérifiée expérimentalement), le degré d'avancement de la réaction α est calculé à partir de la prise de masse et est donné par :

$$\text{Équation 29} \\ \alpha = \frac{m - m_0}{\Delta m_{th}}$$

avec m , la masse de l'échantillon au temps t , m_0 , la masse de l'échantillon de CaO juste avant la carbonatation (masse mesurée au temps t_0) et Δm_{th} , la variation théorique de masse de l'échantillon après carbonatation totale donnée par :

$$\text{Équation 30} \\ \Delta m_{th} = \frac{m_0}{M_{CaO}} \times M_{CO_2} = 0,786m_0$$

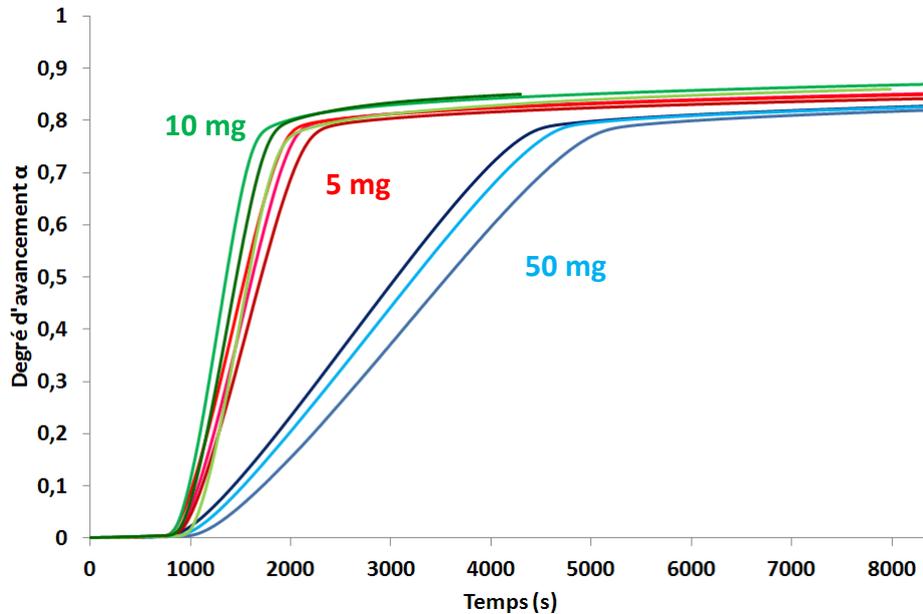


Figure 50 : Courbes cinétiques de la carbonatation de CaO à 650°C sous 5 kPa de CO₂ pour différentes masses initiales de CaCO₃ : 5 (rouge), 10 (verte) et 50 mg (bleue).

La Figure 50 montre que la carbonatation est plus lente dans le cas des expériences réalisées avec 50 mg de poudre, alors que les expériences conduites avec 5 ou 10 mg de poudre se sont déroulées à des vitesses similaires. De ce fait, pour la suite de l'étude, nous avons procédé à des expériences avec $m_{CaCO_3} = 10 \text{ mg}$, cette quantité de poudre permettant de former un lit fin et homogène dans les creusets.

Remarque : la masse d'échantillon n'a aucun effet sur le temps de latence de la réaction.

Afin de mieux apprécier la reproductibilité des expérimentations, plusieurs expériences réalisées sous 5 kPa de CO₂ ont été comparées à celles réalisées sous 30 et 2 kPa de CO₂.

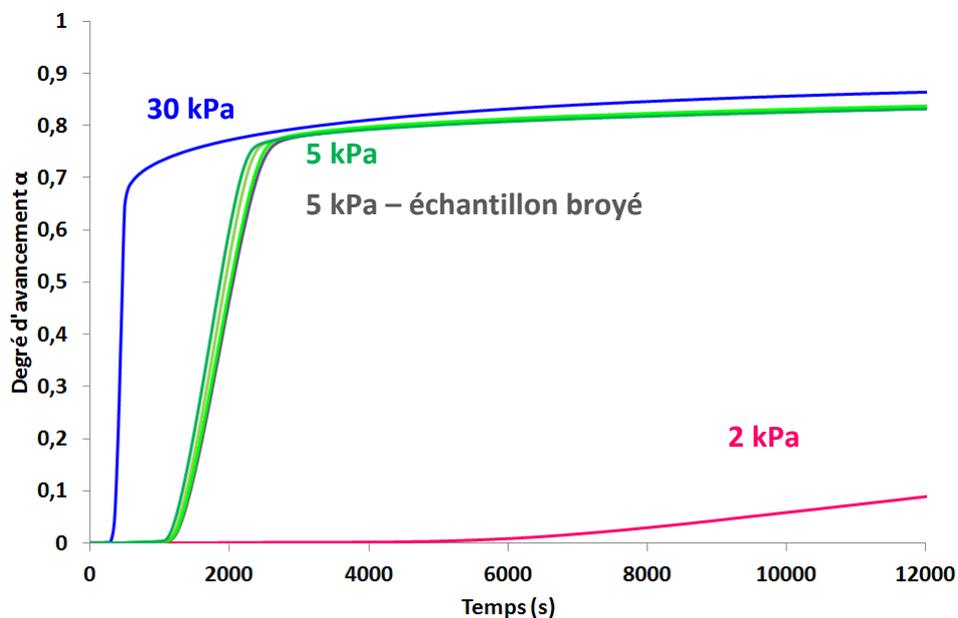


Figure 51 : Courbes cinétiques de la carbonatation de l'oxyde de calcium à 650°C sous différentes pressions partielles de CO₂.

La Figure 51 montre que la reproductibilité des expérimentations à 5 kPa est satisfaisante pour notre étude. La poudre initiale de CaCO₃ étant très agglomérée, un broyage manuel d'une heure à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate a été effectué avant une expérience de carbonatation à 650°C et 5 kPa de CO₂. Aucune différence significative n'est observée entre les échantillons broyés et non broyés. Les expériences ont donc été réalisées avec 10 mg de CaCO₃ non broyé.

C. Allure des courbes cinétiques

La Figure 52 montre l'allure générale des courbes cinétiques $\alpha(t)$ pour une température de carbonatation de 500°C et une pression partielle de CO₂ de 5 kPa. L'origine de l'axe des temps correspond au temps t_0 défini précédemment.

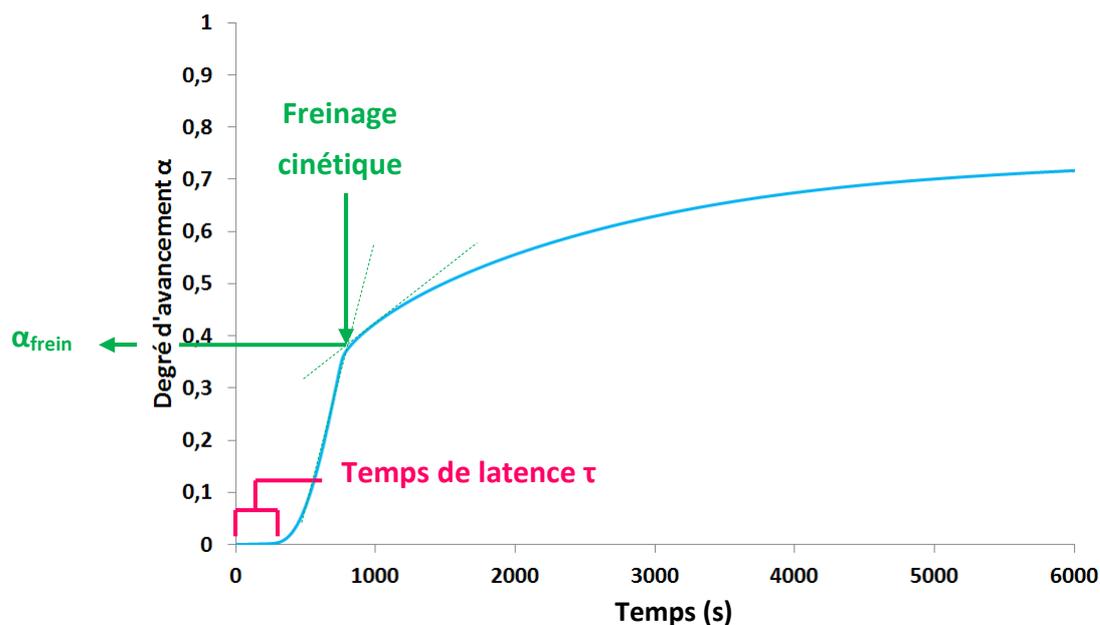


Figure 52 : Courbe cinétique de la carbonatation de CaO à 500°C ($m_{\text{CaCO}_3} = 10 \text{ mg}$) et sous une pression partielle de CO_2 de 5 kPa.

La description de l'allure des courbes cinétiques de carbonatation peut se diviser en trois parties :

- la première partie correspond à l'existence d'un « temps de latence » τ pendant lequel la masse ne varie pas. Celui-ci correspond au temps nécessaire pour que le signal de masse se différencie du bruit de fond de la thermobalance, évalué à 5 μg , à partir de t_0 .
- la deuxième partie se manifeste par une phase rapide de carbonatation jusqu'à un point de cassure correspondant à un ralentissement brusque qui sera appelé par la suite « freinage cinétique ». Le degré d'avancement auquel se produit ce freinage cinétique sera noté α_{frein} ;
- la troisième partie des courbes part du point de cassure et se prolonge jusqu'à l'obtention d'une conversion maximale.

On note que le degré d'avancement final de la réaction n'atteint jamais la valeur de 1, ce qui indique que la carbonatation de CaO n'est pas complète même après 120h de carbonatation à 650°C sous 5 ou 30 kPa de CO_2 (Figure 51).

Remarque : il est important de préciser que le degré d'avancement final inférieur à 1 n'est pas dû à une décarbonatation incomplète de l'échantillon initial de CaCO_3 . En effet, la perte de masse théorique est de 44%

pour la décarbonatation du carbonate de calcium, c'est à dire 4,4 mg pour un échantillon de 10 mg. On constate sur la Figure 49 que cela correspond bien aux pertes de masse atteintes lors de nos expérimentations.

II.2.3 Résultats expérimentaux : effets des variables intensives

A. Pression partielle de CO₂

L'effet de la pression partielle de CO₂ sur la carbonatation de l'oxyde de calcium a été étudié. Les courbes cinétiques de la carbonatation de l'oxyde de calcium à 650°C sous différentes pressions partielles de CO₂ (2 – 30 kPa) sont présentées à la Figure 53.

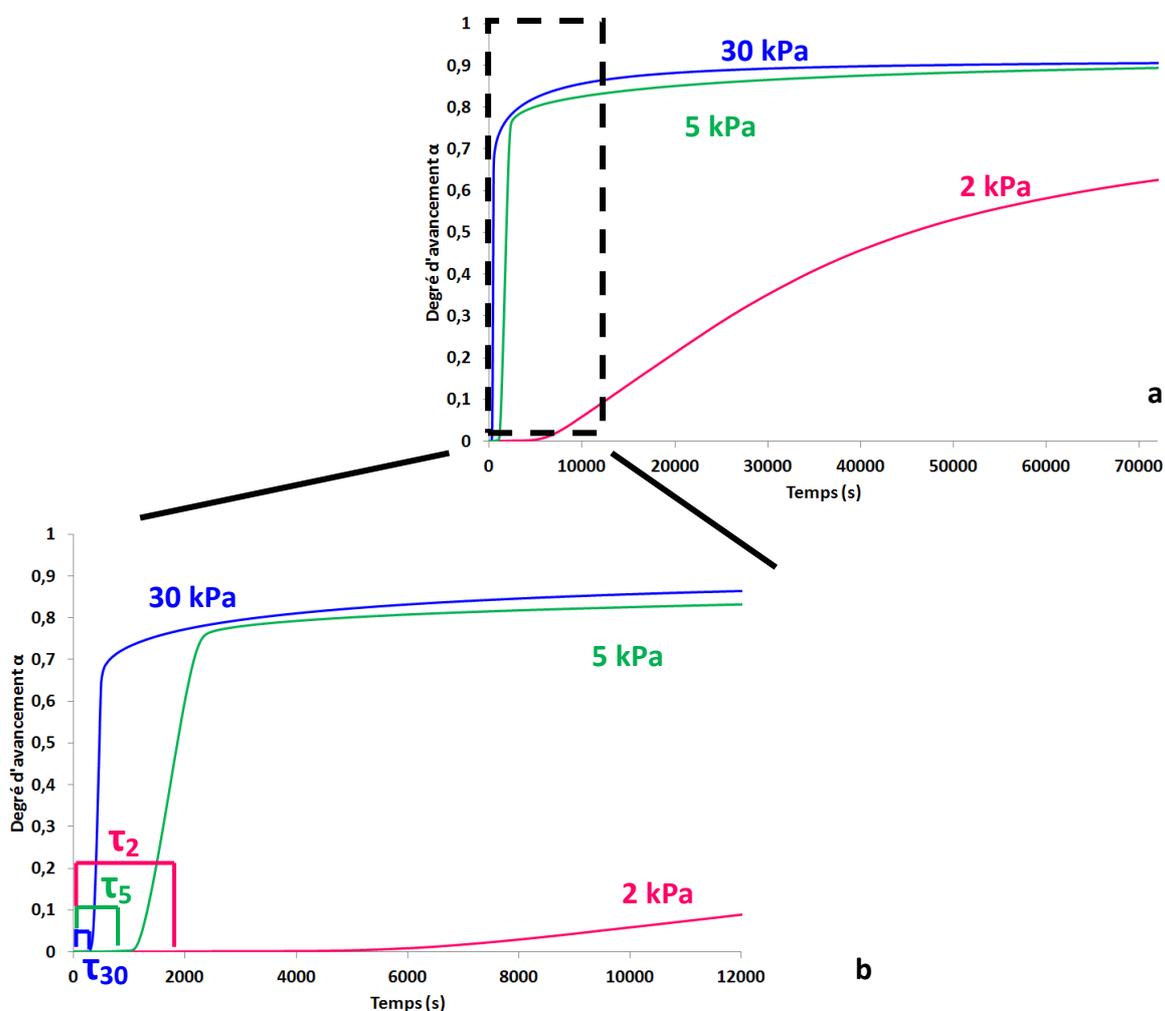


Figure 53 : Courbes cinétiques de la carbonatation de l'oxyde de calcium à 650°C sous différentes pressions partielles de CO₂ entre 0 et 72000 s (a) et 0 et 12000 s (b).

Selon la Figure 53, l'augmentation de la pression partielle de CO_2 a un effet sur le temps de latence τ (première partie de la réaction) qui diminue et sur la vitesse dans la deuxième partie qui augmente.

Les courbes de vitesse de la réaction ($d\alpha/dt$ en fonction du degré d'avancement) sont présentées à la Figure 54. On constate que ces dernières peuvent se croiser ce qui signifie que l'effet de la pression partielle de CO_2 est différent avant et après le freinage cinétique.

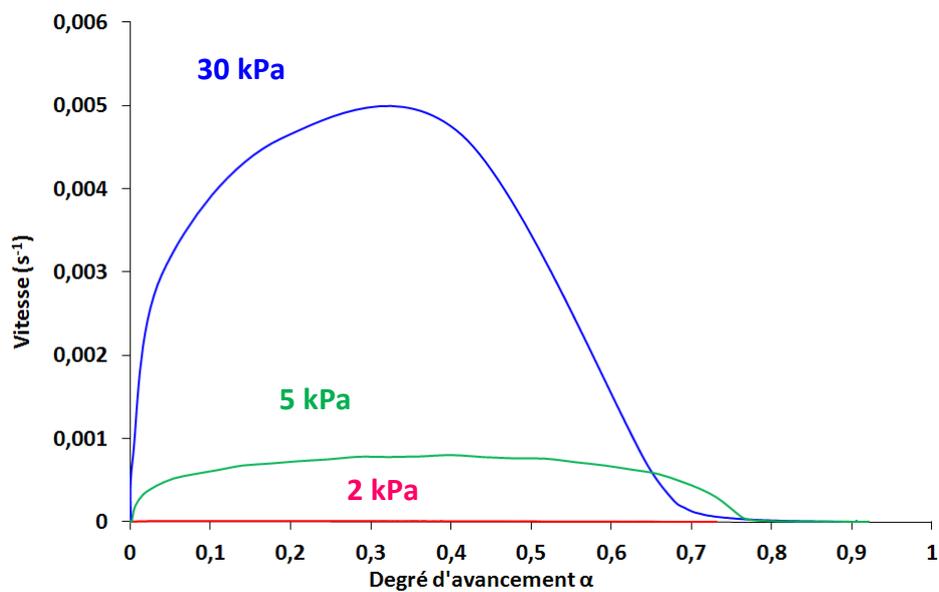


Figure 54 : Courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement pour la carbonatation de l'oxyde de calcium à 650°C sous différentes pressions partielles de CO_2 .

L'influence de la pression de CO_2 est donc complexe car elle joue sur :

- le temps de latence (donc, nous le verrons dans le chapitre suivant, sur la germination) ;
- la deuxième partie de la réaction (donc la croissance) ;
- probablement sur le freinage cinétique.

Les valeurs des temps de latence ainsi que des α_{frein} pour chaque pression partielle de CO_2 testée sont indiquées dans le Tableau 6.

$P(\text{CO}_2)$ (kPa)	2	5	30
τ (s)	1889	696	249
α_{frein}	0,47	0,74	0,66

Tableau 6 : Valeur de τ et de α_{frein} pour chaque pression partielle de CO_2 testée.

Le Tableau 6 indique que le temps de latence τ et le frein cinétique α_{frein} sont très sensibles à la pression partielle de CO_2 aux faibles pressions ($2 \text{ kPa} < P(\text{CO}_2) < 5 \text{ kPa}$), alors que pour les fortes pressions ($P(\text{CO}_2) > 5 \text{ kPa}$), ces grandeurs semblent peu dépendantes de la pression partielle de CO_2 .

B. Température de carbonatation

L'effet de la température de carbonatation sur la réaction a également été étudié. Les courbes cinétiques obtenues entre 450 et 650°C et sous 5 kPa de CO_2 sont présentées à la Figure 55.

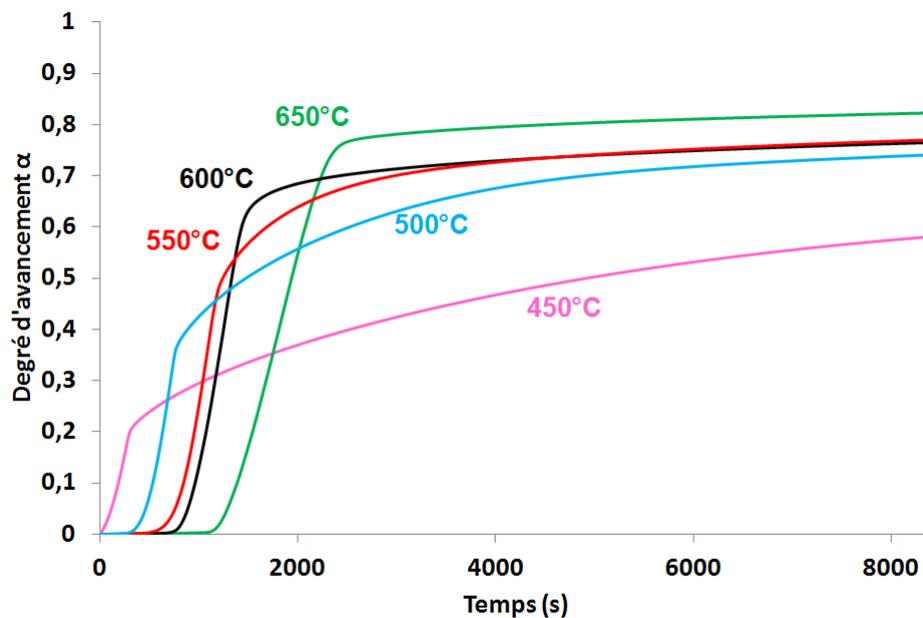


Figure 55 : Courbes cinétiques de la carbonatation de l'oxyde de calcium à différentes températures et sous une pression partielle de CO_2 de 5 kPa.

Les courbes cinétiques de la Figure 55 mettent en évidence que :

- dans la première partie, le temps de latence τ augmente lorsque la température de carbonatation augmente. Le graphe de la Figure 56 montre que cette augmentation semble suivre une loi linéaire en fonction de la température ;

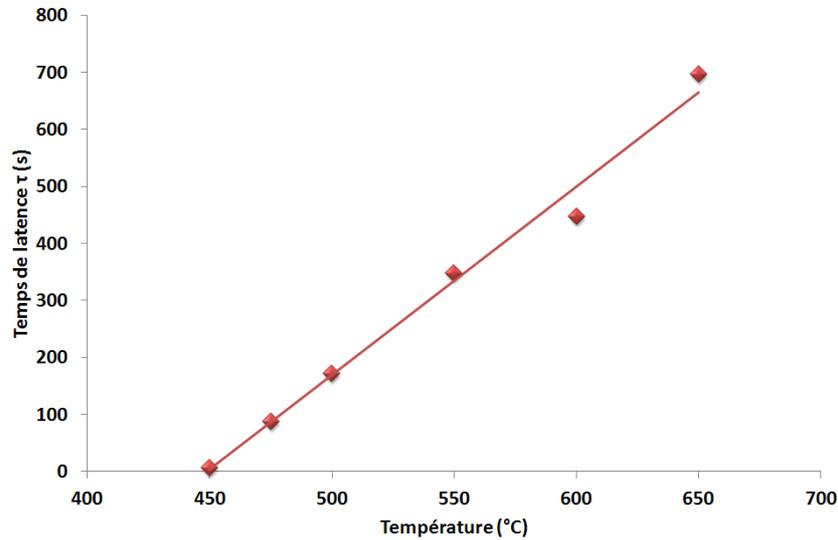


Figure 56 : Evolution du temps de latence en fonction de la température de carbonatation ($P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$).

- dans la deuxième partie, on voit que la température de carbonatation joue sur la valeur de α_{frein} en la déplaçant vers des degrés d'avancement plus grands comme le montre la Figure 57, ce facteur augmente également de manière linéaire avec la température ;

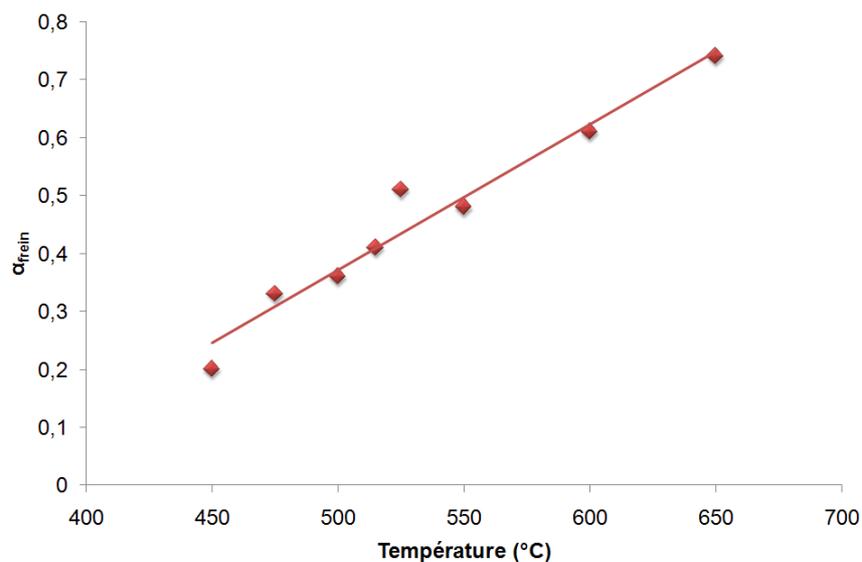


Figure 57 : Evolution de α_{frein} avec la température de carbonatation ($P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$).

- Avec la Figure 58, présentant la vitesse $d\alpha/dt$ en fonction de α , on note que la vitesse maximale augmente avec la température quand la température passe de 450 à 500°C. En revanche, la vitesse maximale est quasiment la même de 500 à 600°C puis diminue pour 650°C ;
- dans la troisième partie, le degré d'avancement obtenu après 140 min augmente quand la température augmente mais ne dépasse pas $\alpha = 0,88$;
- l'allure des courbes de vitesse est la même quelle que soit la température de carbonatation.

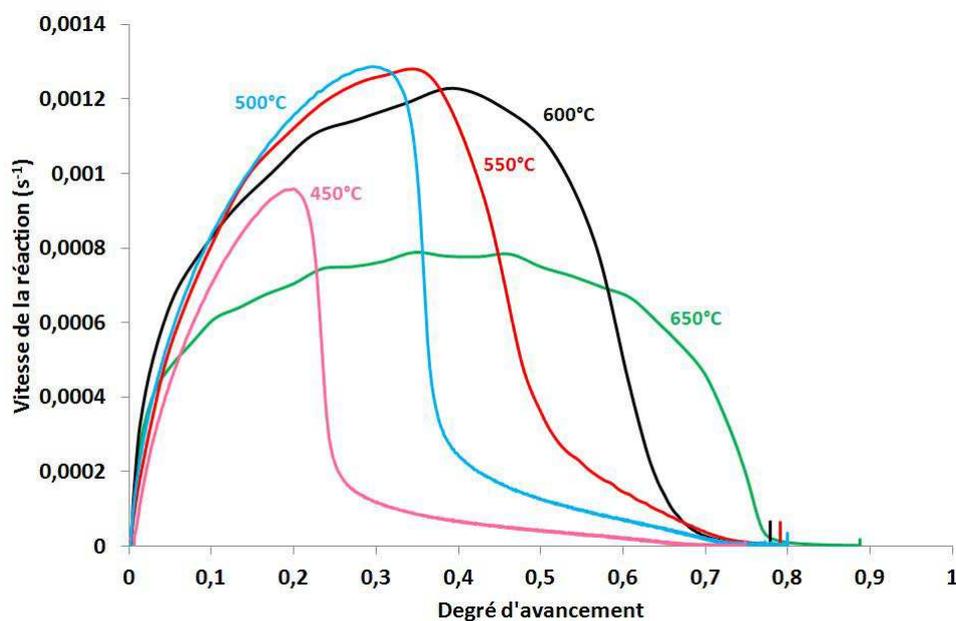


Figure 58 : Courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement pour la carbonatation de l'oxyde de calcium sous 5 kPa de CO₂ à différentes températures de carbonatation.

II.2.4 Conclusion

L'étude cinétique isotherme et isobare réalisée en thermobalance symétrique a fait ressortir trois phénomènes majeurs dépendant des conditions de pression partielles de CO₂ et de température de carbonatation :

- un temps de latence τ . Celui-ci diminue lorsque la pression partielle de CO₂ augmente, et augmente linéairement avec la température de carbonatation.

- le freinage cinétique décrit par le degré d'avancement α_{frein} auquel ce freinage a lieu. Cette valeur dépend de la pression partielle de CO₂ établie et augmente de manière linéaire avec la température de carbonatation ;
- le ralentissement dû au freinage cinétique est tel que le taux de conversion n'évolue pratiquement plus (conversion < 1) ce qui est à rapprocher des problèmes d'efficacité de capture de CO₂ évoqués dans le chapitre I.

II.3 Observation des modifications morphologiques au cours de la transformation

L'étude thermogravimétrique a mis en évidence plusieurs particularités des courbes cinétiques dont l'origine doit être expliquée. Dans ce type de réactions hétérogènes, il est important de bien décrire les évolutions de morphologie et de texture du solide car elles sont indispensables à la modélisation. Ainsi, des caractérisations des solides ont été effectuées à différents degrés d'avancement par les méthodes basées sur l'adsorption d'azote (BET, BJH, méthode α_s ...) et complétées par microscopie électronique à balayage.

Les méthodes par adsorption d'azote nécessitant environ 1 g d'échantillon, les expériences ont dû être effectuées dans un four autre que celui de la thermobalance (cf. II.3.1).

Remarque : la mise en fonctionnalité du four ainsi qu'un certain nombre de carbonatations et mesures BET ont été réalisés lors du stage IUT de Joseph Lales (avril-juin 2010).

II.3.1 Protocole opératoire

Les échantillons ont été carbonatés et décarbonatés dans un four tubulaire Carbolite CTF 15-75-610 (Figure 59 (a)) composé d'un tube de chauffe en alumine α de 143 cm de long, 7 cm de diamètre et d'un volume de 5503 cm³, de plusieurs résistances chauffantes et d'une régulation permettant de programmer des cycles de température. Le four est également équipé d'une pompe à palettes permettant d'effectuer un vide primaire dans le tube. Le schéma du dispositif expérimental est présenté à la Figure 60.

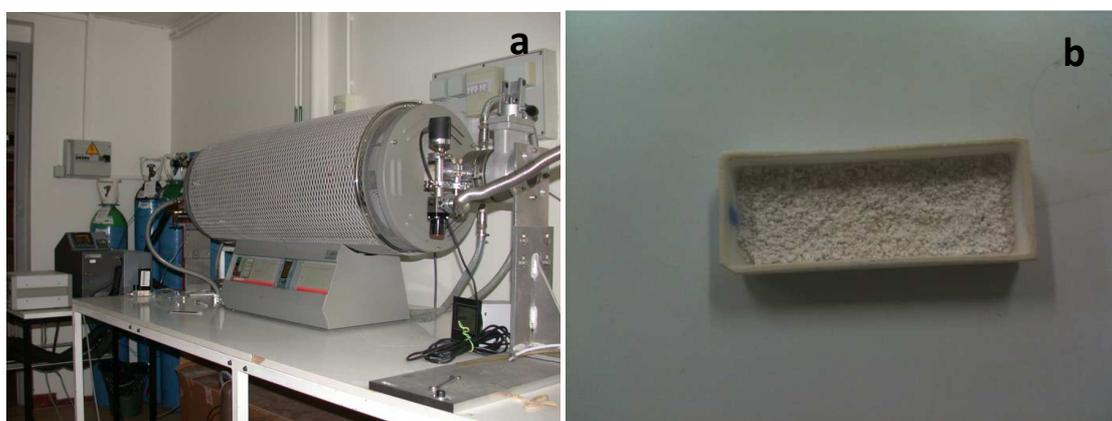


Figure 59 : (a) Four tubulaire Carbolite (CTF 15 75 610). (b) Creuset en alumine contenant l'échantillon à transformer dans le four tubulaire.

Concernant l'atmosphère gazeuse, les mêmes mélanges que dans la thermobalance ont été mis en place avec une ligne pour le dioxyde de carbone, et deux pour l'hélium, dont l'une passant par un générateur de vapeur d'eau (Setaram Wetsys) afin de fixer une faible pression partielle de vapeur d'eau (0,2 kPa) lors de la carbonatation. Un rotamètre a été placé en sortie de manière à vérifier le débit total (24 L.h⁻¹) et à gérer une légère surpression par rapport à la pression atmosphérique pour empêcher tout retour d'air dans l'enceinte. La pureté des gaz est donnée dans le Tableau 5.

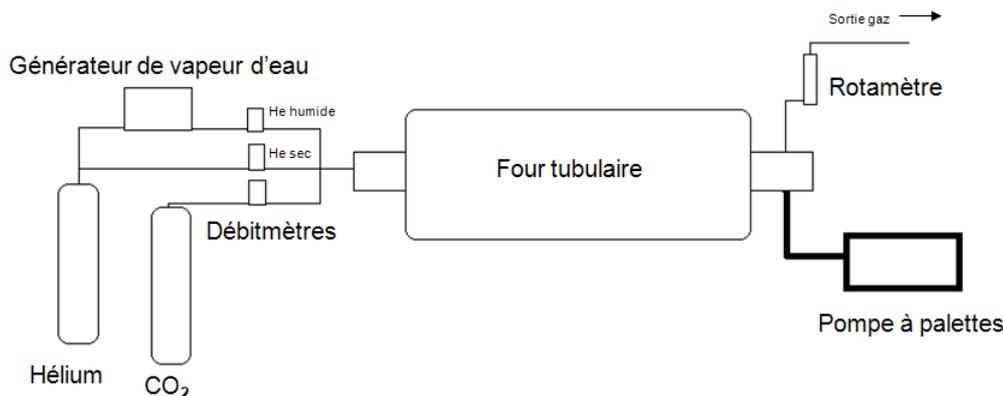


Figure 60 : Schéma du dispositif expérimental.

Le même protocole opératoire que celui présenté à la Figure 49 a été appliqué aux expérimentations en four tubulaire.

Afin de procéder aux mesures de surface spécifique, entre 4 et 5 g de poudre initiale de CaCO_3 ont été transformés aux cours de ces expériences dans le four tubulaire. L'échantillon est disposé dans un creuset en alumine d'environ 10 cm de long et 3 cm de large de manière à obtenir une couche de très faible épaisseur (environ 2 mm), et ainsi ne pas être limité par l'apport de CO_2 , tout comme dans la thermobalance (Figure 59 (b)).

II.3.2 Suivi de l'évolution de la surface spécifique au cours de la transformation

La surface spécifique des échantillons a été mesurée par la méthode BET à l'aide de l'appareillage décrit au paragraphe II.1.4

A. Evolution de la surface spécifique de CaO (CaCO_3 décarbonaté) à 800°C

De nombreuses études ont attribué la perte de capacité de captage au fil des cycles de carbonatation/décarbonatation au frittage de CaO au cours de l'étape de décarbonatation. Ce phénomène dépend des températures de décarbonatation mais également de la composition de l'atmosphère d'expérimentation (présence ou non de CO_2 , de vapeur d'eau,...) [7; 80].

Nous avons ainsi étudié l'évolution de la surface spécifique de l'oxyde calcium (CaCO_3 décarbonaté à 800°C) en fonction de la durée de décarbonatation (1h00 ; 5h00 et 15h00). Ces décarbonatations ont été effectuées via le four tubulaire et dans les mêmes conditions que les étapes précédant les expérimentations de carbonatation à savoir sous flux d'hélium à 24 L.h^{-1} . Les résultats sont présentés à la Figure 61.

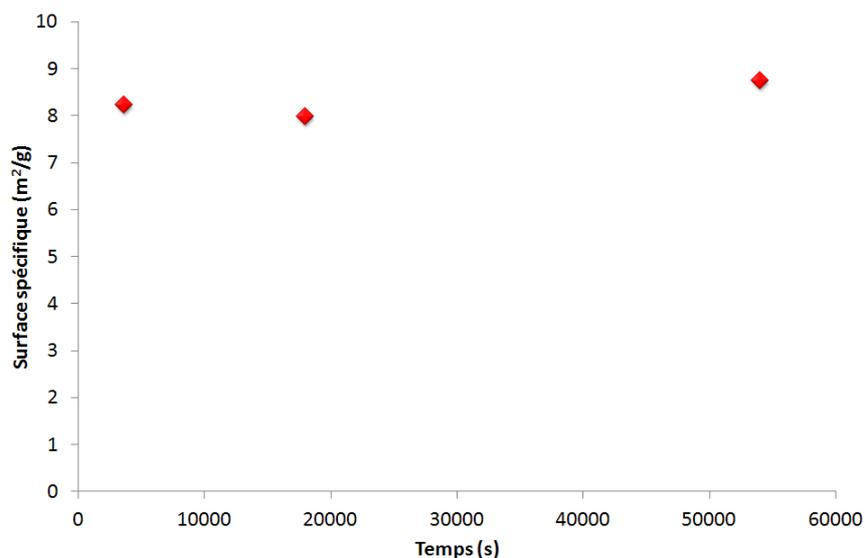


Figure 61 : Evolution de la surface spécifique d'échantillons de CaO (CaCO_3 décarbonatés à 800°C), en fonction du temps de décarbonatation.

La Figure 61 indique que la surface spécifique n'évolue quasiment pas lorsque le temps de décarbonatation de CaO augmente (environ $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Nous n'avons ainsi pas mis en évidence de phénomène de frittage de CaO au cours de cette étape, dans nos conditions expérimentales comme avaient pu le faire Bouquet et al. [7].

B. Etape de carbonatation

Les échantillons de CaO ont été carbonatés jusqu'à différents degrés d'avancement compris entre 0 et 0,85, dans le four tubulaire, à 450 , 550 et 650°C sous 5 kPa de CO_2 . Ces degrés d'avancement ont été calculés grâce à l'Équation 29.

La Figure 62 présente pour les trois températures testées, le degré d'avancement en fonction du temps de carbonatation.

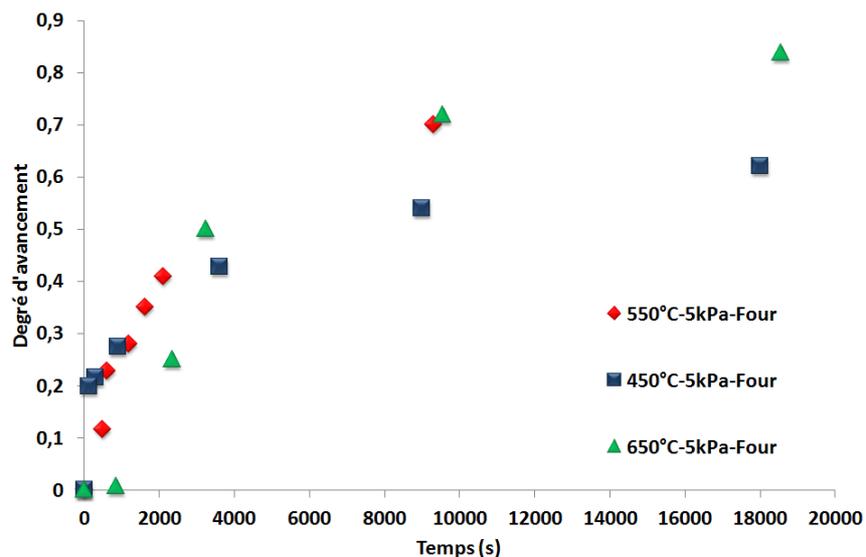


Figure 62 : Degré d'avancement en fonction du temps de carbonatation pour des expérimentations réalisées dans le four tubulaire à différentes températures de carbonatation sous 5 kPa de CO₂.

Les variations de la surface spécifique en fonction du degré d'avancement sont présentées à la Figure 63.

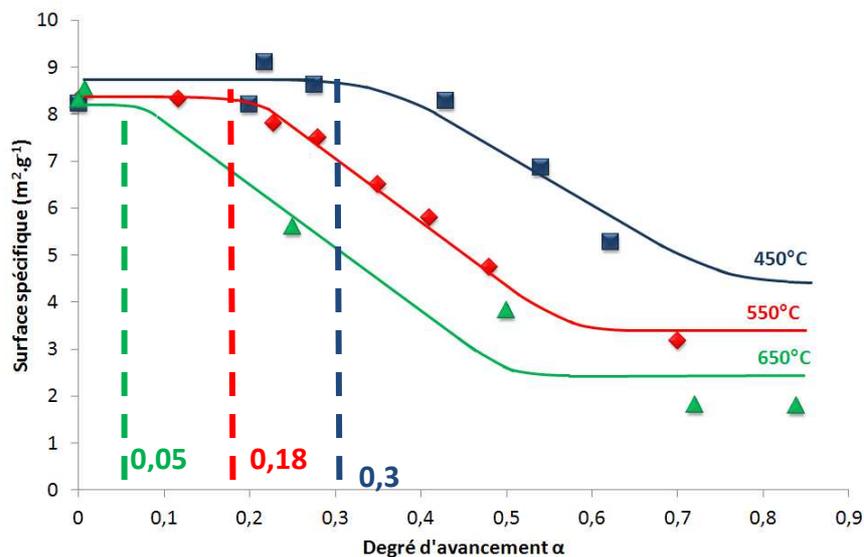


Figure 63 : Evolution de la surface spécifique en fonction du degré d'avancement de la carbonatation à différentes températures (450, 550 et 650°C sous 5 kPa de CO₂). Les pointillés représentent le degré d'avancement $\alpha_{s_{spé}}$ correspondant au début de la chute de surface spécifique pour chaque température.

La surface spécifique des échantillons au tout début de la carbonatation est de l'ordre de $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Puis une diminution de la surface spécifique se produit à un degré d'avancement qui dépend de la température de carbonatation. On constate alors que plus la température de carbonatation est faible, plus le degré d'avancement correspondant au début de la chute de surface spécifique est élevé. A partir des courbes de la Figure 63, nous avons déterminé, pour chaque température, un degré d'avancement $\alpha_{S_{spé}}$ correspondant au degré d'avancement auquel débute la chute de surface spécifique. Ces valeurs sont répertoriées, pour chaque température, dans le Tableau 7 qui comporte également les valeurs de α_{frein} déterminées dans les mêmes conditions expérimentales.

	α_{frein}	$\alpha_{S_{spé}}$
450°C	0,22	0,3
550°C	0,45	0,18
650°C	0,75	0,05

Tableau 7 : Valeurs de α_{frein} et $\alpha_{S_{spé}}$ à 3 températures de carbonatation ($P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$).

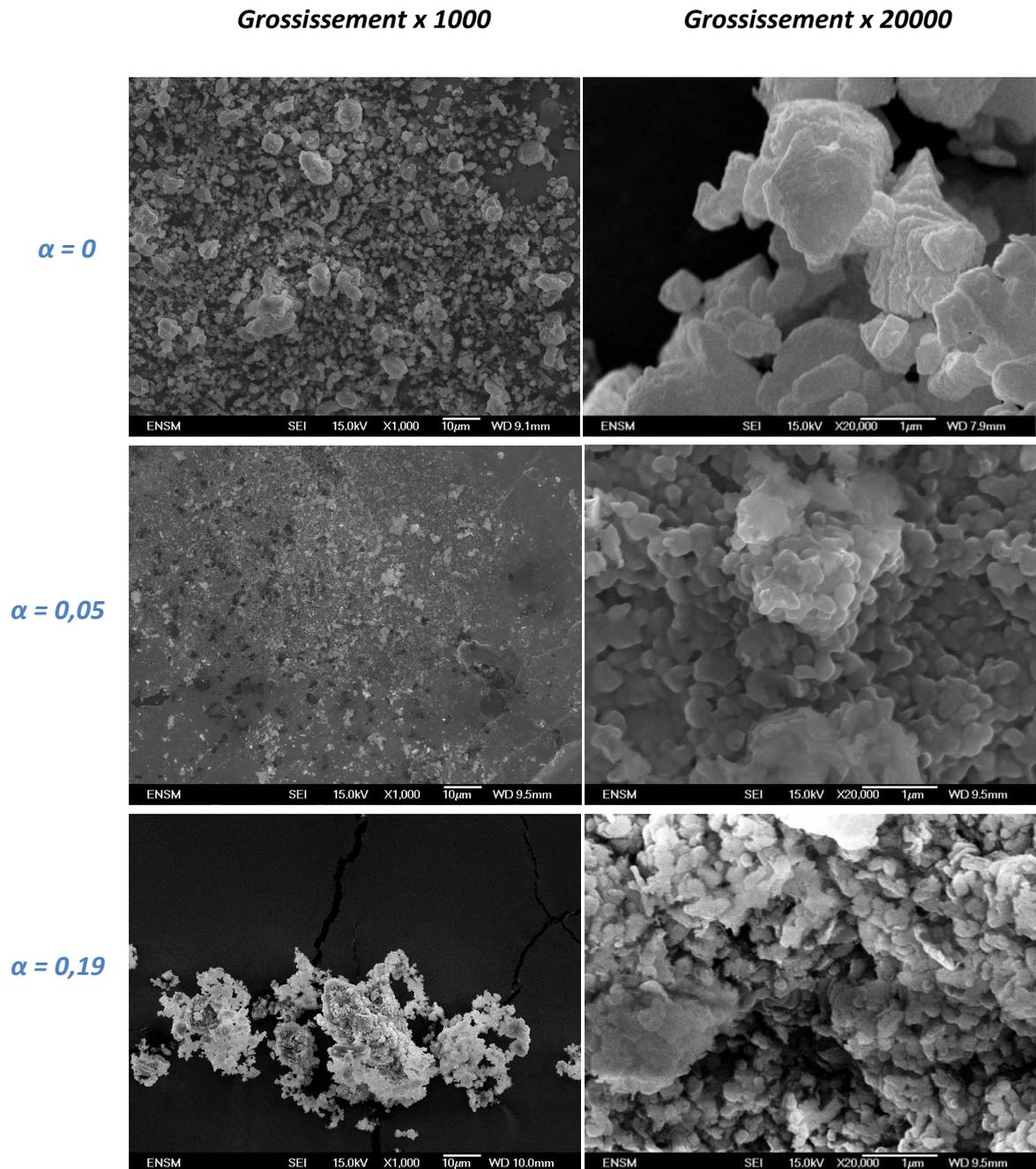
Le Tableau 7 met ainsi en évidence que pour une température donnée, les deux degrés d'avancement ne sont pas les mêmes. Ceci permet de déduire que le freinage cinétique mis en évidence par les résultats thermogravimétriques n'est pas directement corrélé avec la baisse de surface spécifique au cours de la réaction de carbonatation de CaO.

II.3.3 Observation au microscope à balayage électronique

Afin d'observer les changements morphologiques à l'échelle du grain dense et de l'agrégat durant la carbonatation, la microscopie électronique à balayage a été utilisée. La description de l'appareillage est présentée au paragraphe II.1.5.

A. Changements morphologiques au cours de la carbonatation

La Figure 64 montre la surface des agrégats carbonatés à 550°C sous une pression partielle de CO₂ de 5 kPa, jusqu'à différents degrés d'avancement : 0 ; 0,05 ; 0,19 ; 0,36 ; 0,5 ; 0,63 et 0,8.



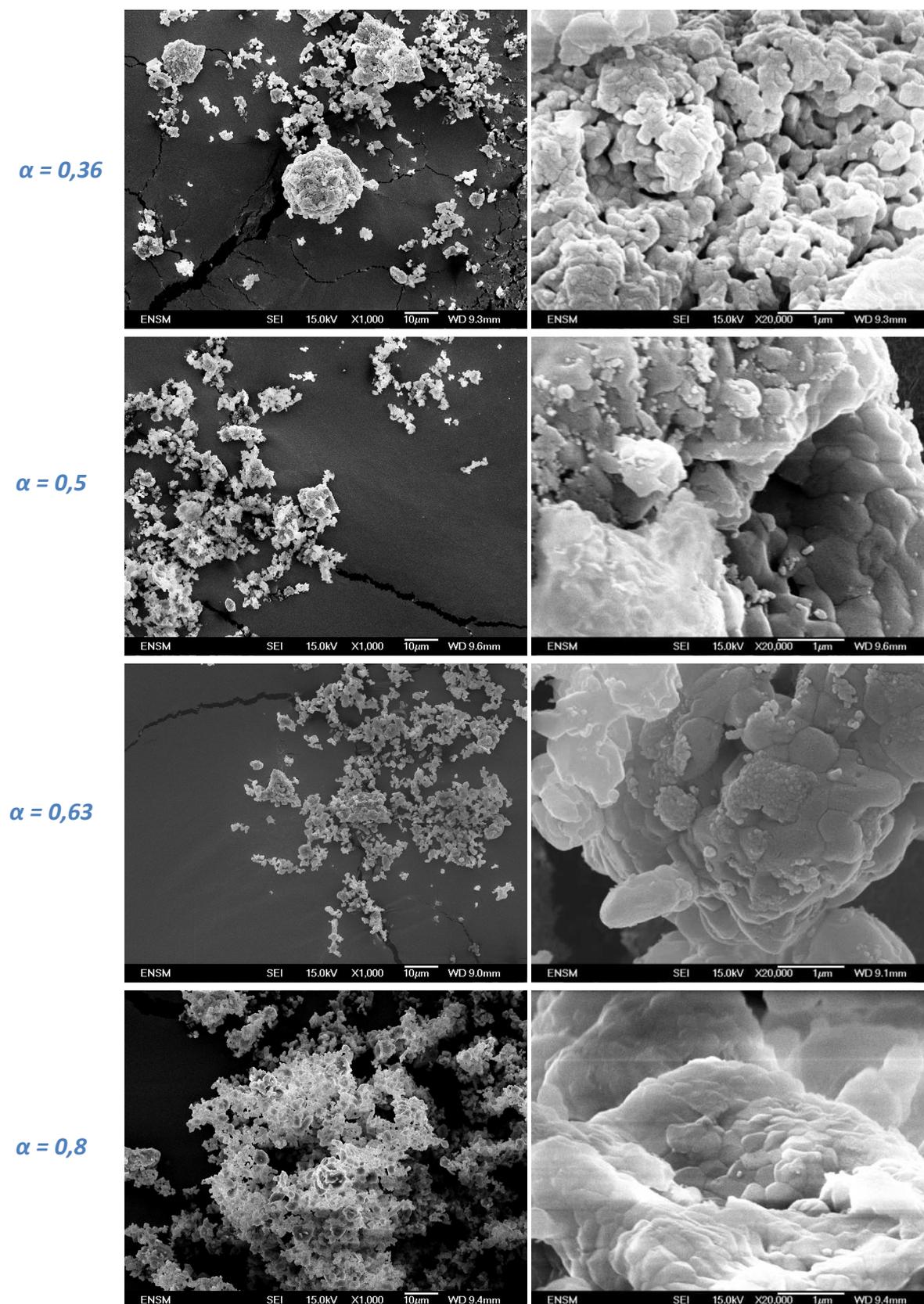


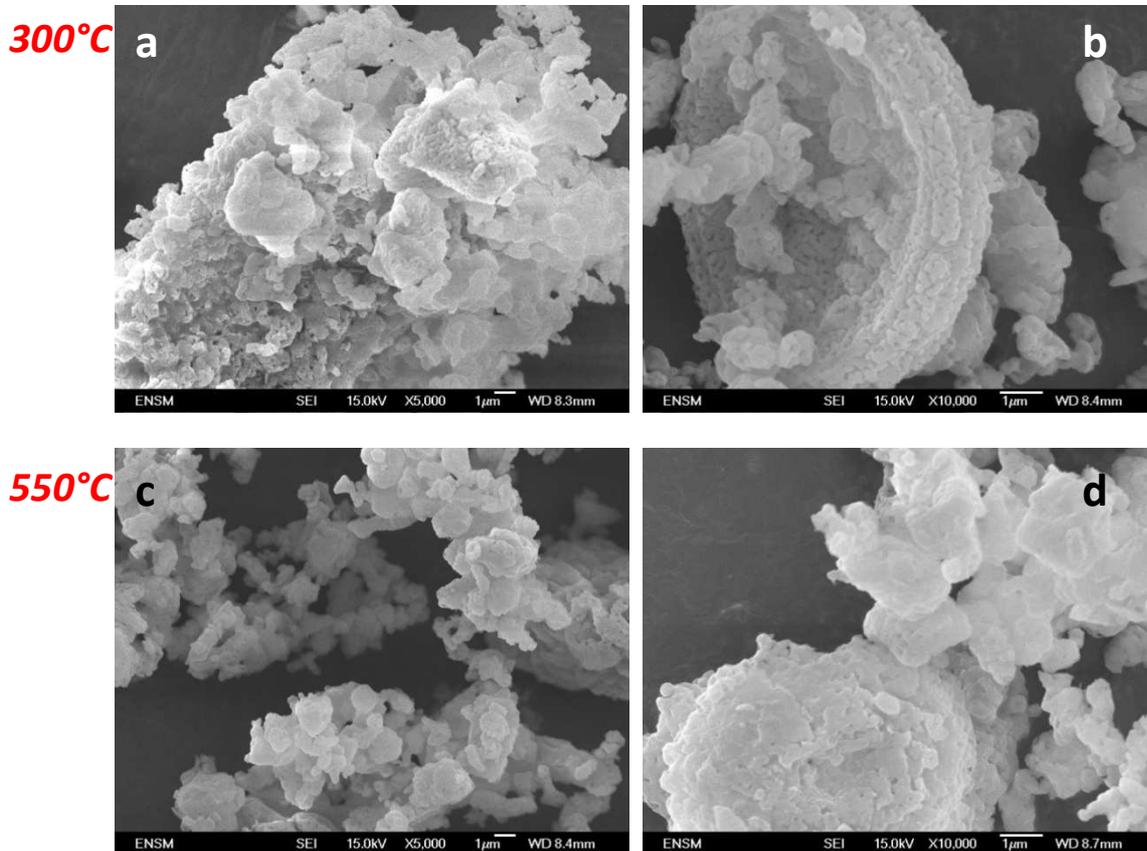
Figure 64 : Clichés MEB de plusieurs échantillons à différents degrés d'avancement de carbonatation (grossissement 1000 à gauche et 20000 à droite) à 550°C sous 5 kPa de CO₂.

Lorsque le degré d'avancement augmente, la taille des grains denses augmente. De plus il ressort nettement des observations à $\alpha > 0,5$ que la porosité à l'intérieur des agrégats a pratiquement disparu. De tels changements ne sont pas surprenant puisque le coefficient d'expansion volumique due à la transformation CaO-CaCO_3 est très important (le rapport des volumes molaires CaCO_3/CaO est égal à 2,13). Autrement dit, pour des grains sphériques, si le rayon initial est égal à $1 \mu\text{m}$, le rayon final atteindra $1,28 \mu\text{m}$ quand CaO sera totalement transformé en CaCO_3 .

B. Effet de la température de carbonatation

Différents clichés MEB d'échantillons carbonatés dans la thermobalance, sous 5 kPa de CO_2 et à différentes températures de carbonatation (300°C , 550°C et 650°C) sont reportés à la Figure 65.

Le degré d'avancement atteint pour les trois échantillons est d'environ 0,4.



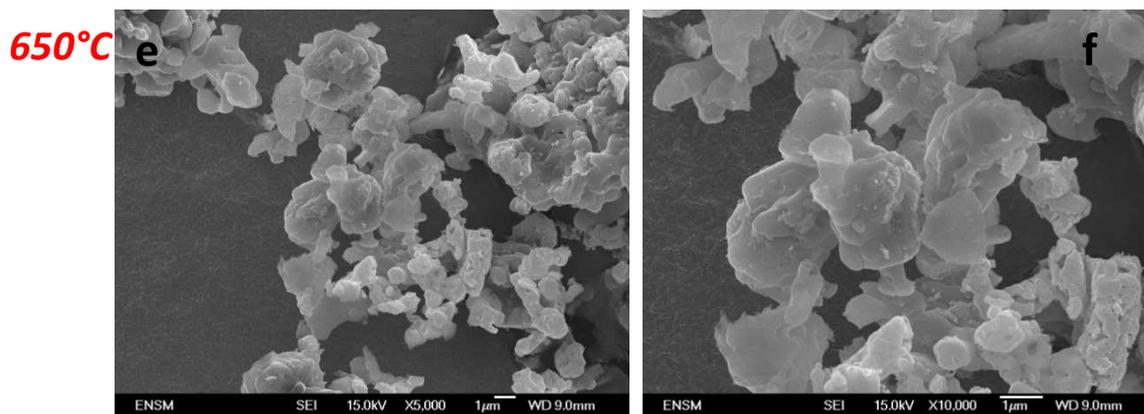


Figure 65 : Clichés MEB d'échantillons carbonatés jusqu'à un degré d'avancement de 0,4 sous 5 kPa de CO_2 à (a-b) 300°C, (c-d) 550°C et (e-f) 650°C.

On remarque ainsi sur la Figure 65, que plus la température de carbonatation augmente, plus la taille des pores semble diminuer.

Afin de quantifier les observations faites au microscope électronique à balayage, nous avons procédé à des mesures de porosité via les méthodes α_s et BJH.

II.3.4 Etude de la porosité

Suite aux observations MEB, il apparaît que la carbonatation de CaO conduit à une évolution de la porosité au niveau des agrégats. Afin de préciser cette évolution, il est possible de déterminer la taille des pores par la méthode BJH (diamètres de pores entre 2 et 50 nm). La méthode α_s sera utilisée pour caractériser la microporosité, c'est-à-dire les pores de diamètre inférieur à 2 nm. L'appareil utilisé est le même que pour les mesures de surface spécifique par la méthode BET, la méthode BJH reposant sur l'exploitation des isothermes de désorption, tandis que la méthode α_s exploite la branche d'adsorption. Les échantillons étudiés ont été obtenus après carbonatation dans le four tubulaire jusqu'à des avancements différents, à 450 et 550°C sous 5 kPa de CO_2 .

A. Etude de la microporosité par la méthode α_s

- Méthode α_s

- *Principe*

Cette méthode consiste à comparer les volumes adsorbés expérimentalement sur un échantillon à ceux adsorbés sur un solide de référence, non poreux. Cette méthode définit un paramètre α_s qui correspond à [85] :

Équation 31

$$\alpha_s = \frac{V}{V_0^*}$$

avec V le volume adsorbé à P/P_0 (sur le solide de référence) et V_0^* le volume adsorbé à $P/P_0 = 0,4$ (sur le solide de référence). P correspond à la pression et P_0 à la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience.

Le diagramme α_s est alors tracé et représente le volume adsorbé expérimentalement en fonction du paramètre α_s . Trois types de courbes peuvent être obtenus selon les caractéristiques de l'échantillon. Ils sont présentés à la Figure 66.

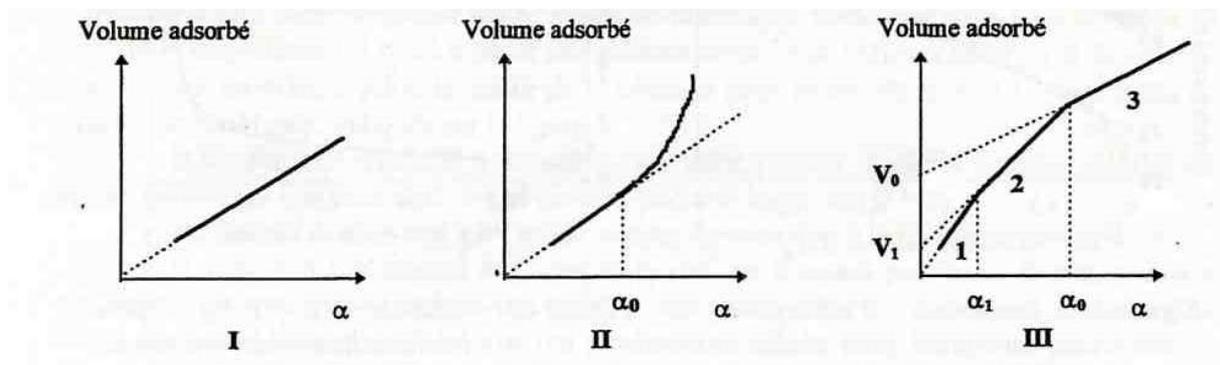


Figure 66 : Différents types de diagrammes α_s [85].

- Le type I correspond à un solide **non poreux**, le volume adsorbé V_{ads} étant proportionnel au volume adsorbé sur le solide de référence (**diamètres des pores supérieurs à 50 nm**). La surface spécifique S_α de l'échantillon est estimée à partir de la pente de la

droite, connaissant la surface spécifique du solide de référence S_0 ($2,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et le volume V_0 adsorbé à $P/P_0 = 0,4$ ($0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) :

Équation 32

$$S_\alpha = \frac{S_0 V_{ads}}{V_0 \alpha_S}$$

- Le type II correspond à un solide **mésoporeux** donnant lieu à la condensation capillaire (**diamètres des pores compris entre 2 et 50 nm**). A partir de $\alpha_S = \alpha_0$, le volume adsorbé sur l'échantillon est supérieur à celui qui serait théoriquement adsorbé sur un solide non poreux de même surface spécifique. La pente de la droite ($\alpha_S < \alpha_0$) permet d'estimer la surface spécifique de l'échantillon.
- Le type III correspond à un solide **microporeux** ne donnant pas lieu à la condensation capillaire (**diamètres des pores inférieurs à environ 2 nm**). Lorsque α est inférieur à α_0 , la surface accessible au gaz diminue au cours de l'adsorption, au fur et à mesure du remplissage des micropores. A partir de α_0 ces pores sont remplis et l'adsorption se déroule comme sur le solide de référence. Les trois portions de droite permettent de déterminer un certain nombre de grandeurs :
 - la pente de la droite 1 permet d'estimer la surface totale de l'échantillon, S_α , d'après l'Équation 32. S_α est supérieure à S_{BET} dans le cas d'un solide microporeux ;
 - la pente de la droite 2 donne la surface développée par les micropores de paramètres α_S inférieur à α_1 . Son ordonnée à l'origine donne le volume des micropores, V_1 ;
 - la pente de la droite 3 permet d'obtenir la fraction de la surface du solide qui n'est pas développée par les pores (S_{ext}). L'ordonnée à l'origine est le volume V_0 adsorbé dans les pores de paramètre α inférieur à α_0 .

○ *Résultats*

Nous avons choisi comme solide non poreux de référence, le matériau initial, à savoir la poudre commerciale de CaCO_3 (n'ayant donc subi ni carbonatation, ni décarbonatation). Le diagramme α_s a ainsi été tracé pour chaque échantillon carbonaté à différents degrés d'avancement à 450°C (Figure 67 (a)) et 550°C (Figure 67 (b)).

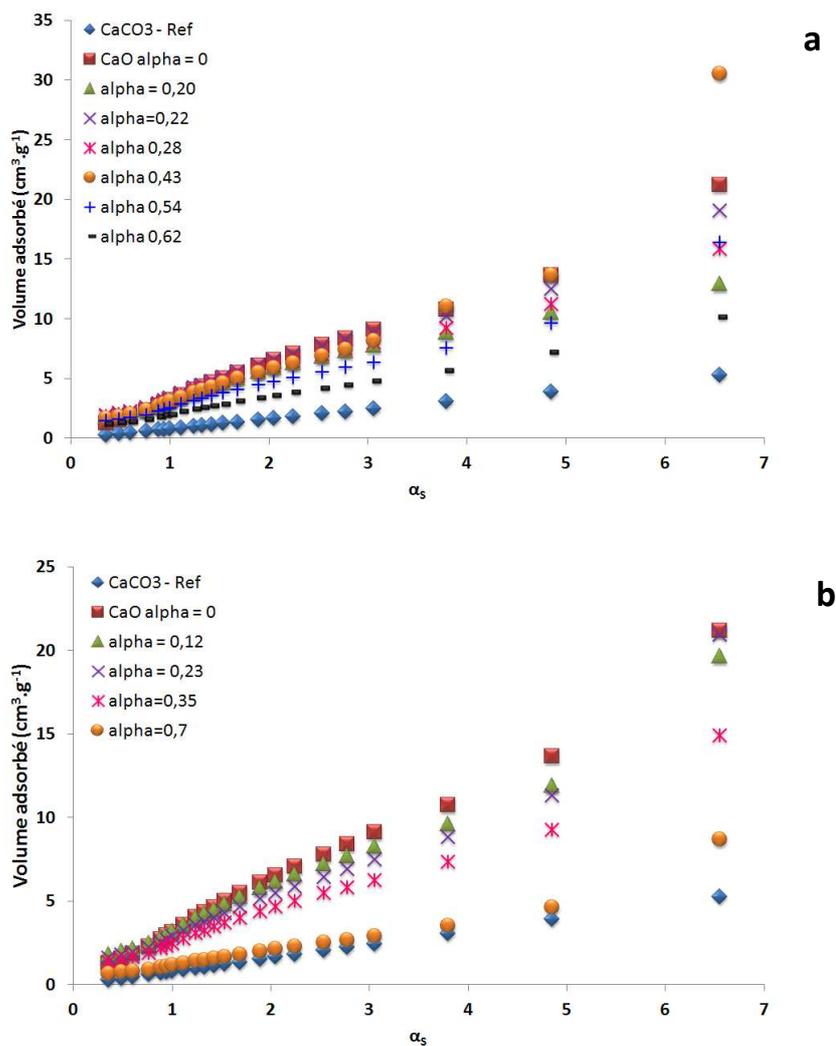


Figure 67 : Diagrammes α_s pour des carbonatations à (a) 450°C et (b) 550°C sous 5 kPa de CO_2 .

Les Figure 67 (a) et (b) montrent des diagrammes α_s qui semblent correspondre à un intermédiaire entre les diagrammes α_s de type I et II présentés à la Figure 66. Cela signifie donc que les pores de nos échantillons carbonatés sont compris entre 2 et 50 nm avec également des pores de tailles supérieures ($> 50 \text{ nm}$).

Nous avons également calculé la pente des courbes pour $\alpha_s < 1$ de manière à obtenir, à partir l'Équation 32, la surface spécifique S_α des échantillons afin de les comparer avec les surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET pour chaque température et chaque degré d'avancement. Les surfaces spécifiques S_α calculées à partir de l'Équation 32 et les surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET sont répertoriées pour chaque température et degré d'avancement dans le Tableau 8.

Température (°C)	Degré d'avancement α	S_α (m ² .g ⁻¹)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)
450°C	0	9	8,7
	0,2	9,1	8,2
	0,22	10,1	9,1
	0,28	9,6	8,6
	0,54	7,6	6,9
	0,62	5,9	5,3
550°C	0	9	8,7
	0,12	9,5	8,3
	0,23	8,6	7,8
	0,35	7,4	6,7
	0,7	3,5	3,2

Tableau 8 : Surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET (S_{BET}) et à partir de l'Équation 32 (S_α) pour des échantillons carbonatés à 450°C et 550°C ($P(CO_2) = 5$ kPa) à différents degrés d'avancement.

Ces valeurs sont représentées en fonction du degré d'avancement à la Figure 68.

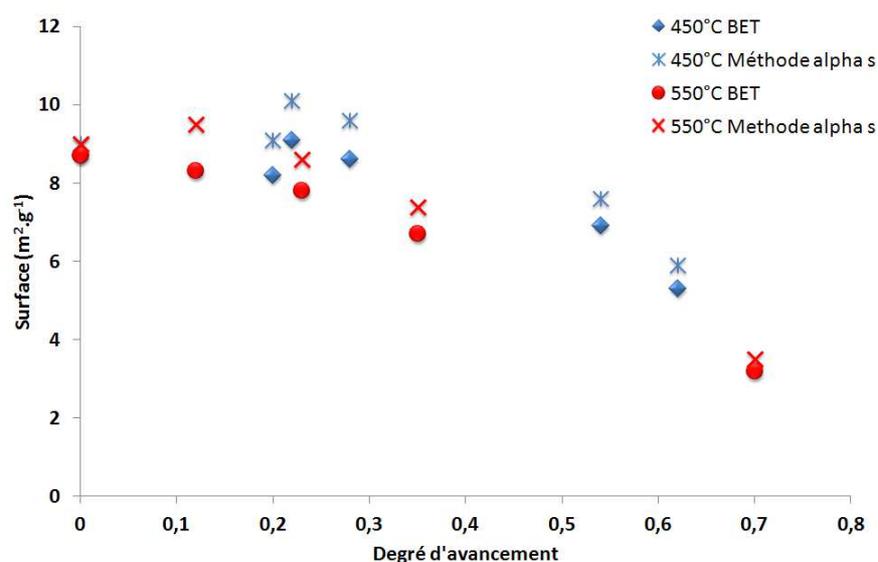


Figure 68 : Surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET (S_{BET}) et à partir de l'Équation 32 (S_α) pour des échantillons carbonatés à 450°C et 550°C ($P(CO_2) = 5$ kPa) en fonction du degré d'avancement.

Quelle que soit la température de carbonatation, on constate que S_x est toujours supérieure à S_{BET} . Nous pouvons donc en déduire qu'au cours de la réaction de carbonatation de CaO, que ce soit à 450° ou 550°C, la taille des mésopores aurait tendance à diminuer pour devenir ainsi des micropores. L'écart entre les deux surfaces spécifiques varie en fonction du degré d'avancement et est tracé à la Figure 69.

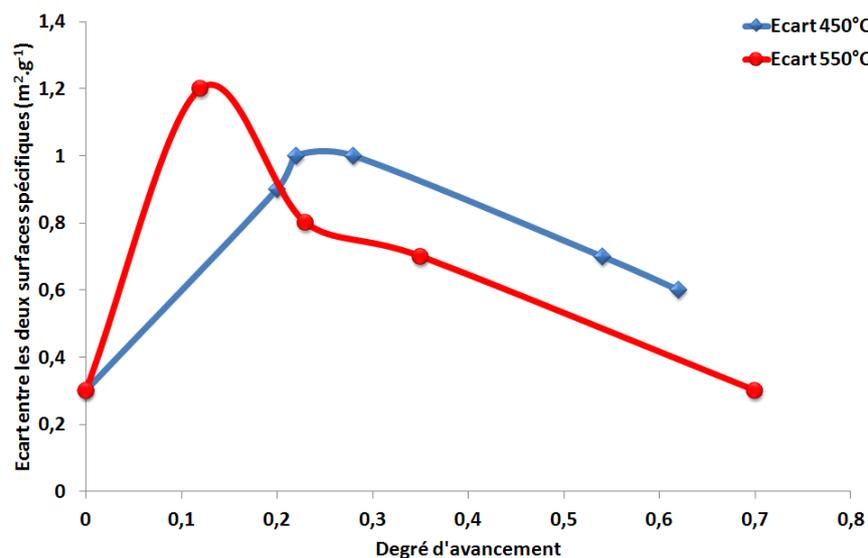


Figure 69 : Ecart entre S_x et S_{BET} en fonction du degré d'avancement pour des carbonatations à 450°C et 550°C ($P(CO_2)=5$ kPa).

Pour chaque température, cet écart atteint un maximum à $\alpha = 0,15$ à 550°C et $\alpha = 0,25$ pour 450°C, puis diminue continuellement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Cet écart correspondrait à la surface poreuse des pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.

B. Etude de la mésoporosité par la méthode BJH

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode Barret, Joyner et Halenda (BJH) [85].

• **Courbes de distribution des volumes poreux**

Les distributions de volumes poreux ont ainsi été tracées en fonction du diamètre des pores pour les échantillons carbonatés à 450°C (Figure 70 (a)) et 550°C (Figure 70 (b)) et pour différents degrés d'avancement.

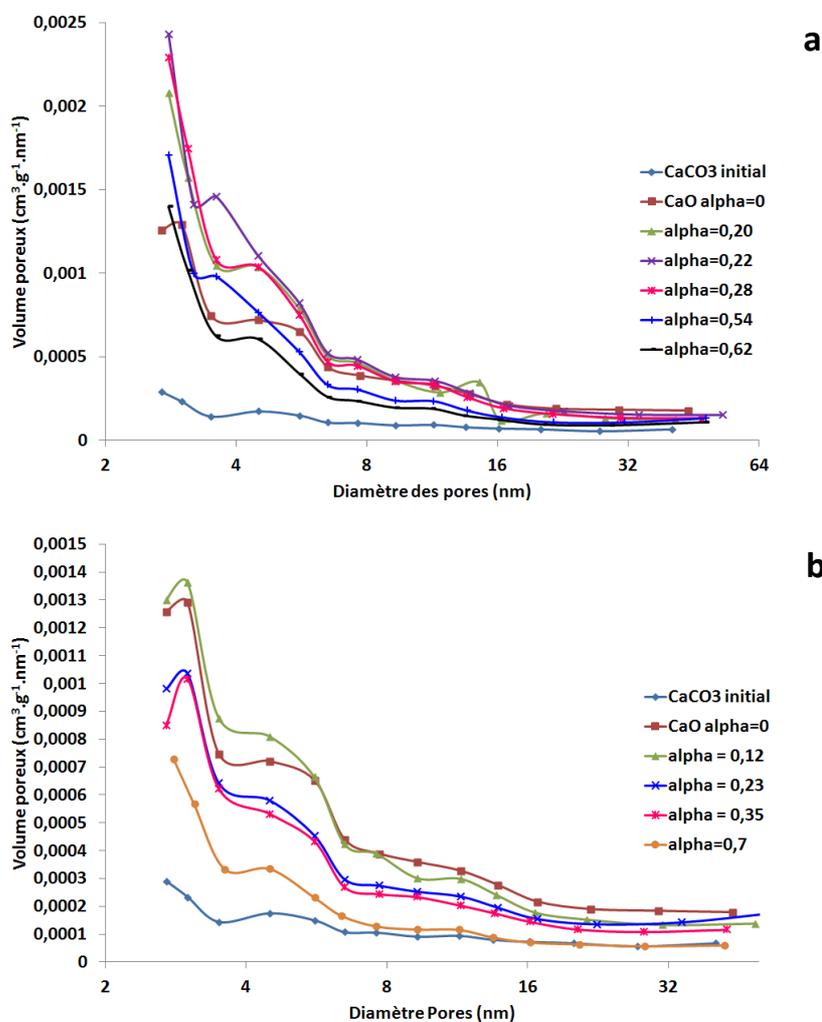


Figure 70 : Distribution de volumes poreux d'échantillons carbonatés à différents degrés d'avancement à (a) 450°C et (b) 550°C sous 5 kPa de CO₂.

Ces graphes permettent de déduire, de part l'existence d'un maximum de volume poreux pour l'échantillon de CaO (degré d'avancement égal à 0), qu'il y aurait une quantité non nulle de micropores.

Afin d'étudier l'évolution du volume total des pores au cours de la réaction, il est nécessaire de se pencher sur les courbes des volumes cumulés.

• **Courbes des volumes cumulés**

Les volumes cumulés ont ainsi été tracés en fonction du diamètre des pores pour les échantillons carbonatés à 450°C (Figure 71(a)) et 550°C (Figure 71 (b)) et pour différents degrés d'avancement.

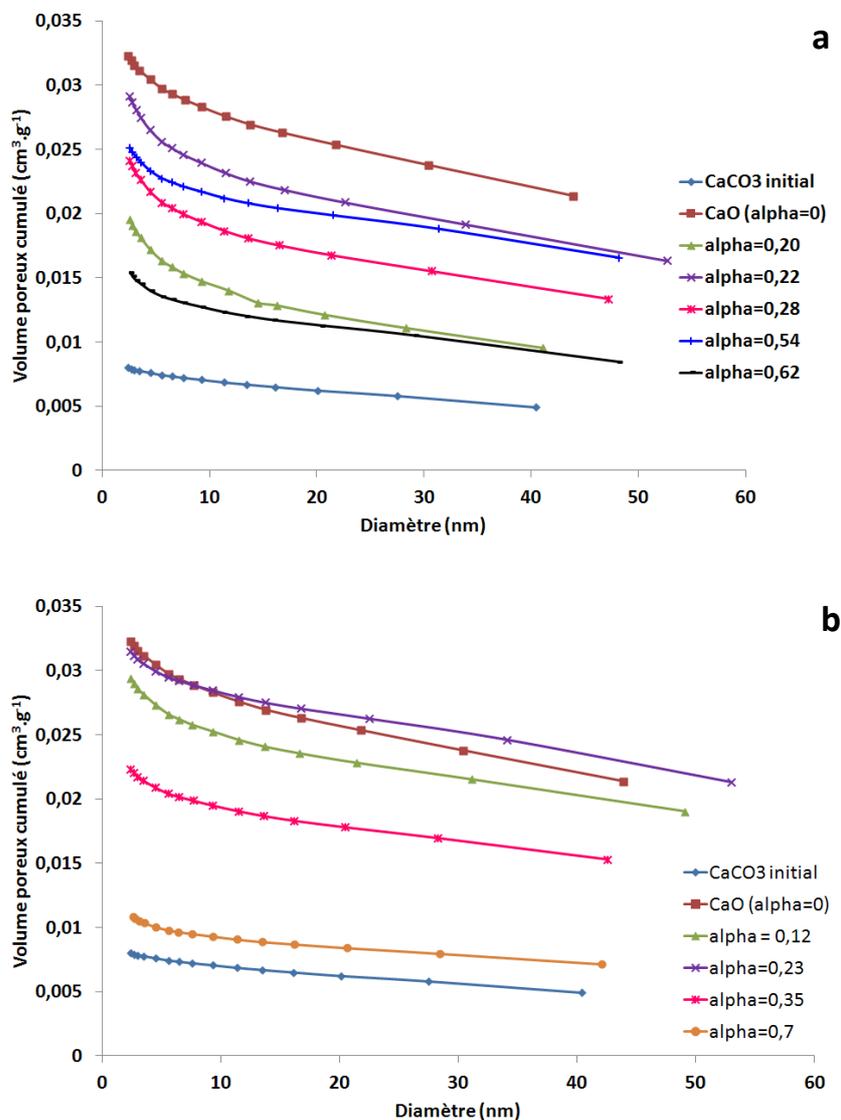


Figure 71 : Courbes de volumes cumulés d'échantillons carbonatés à différents degrés d'avancement à (a) 450°C et (b) 550°C sous 5 kPa de CO₂.

A partir de ces courbes, nous avons tracé les volumes poreux totaux en fonction du degré d'avancement de la réaction de carbonatation (Figure 72).

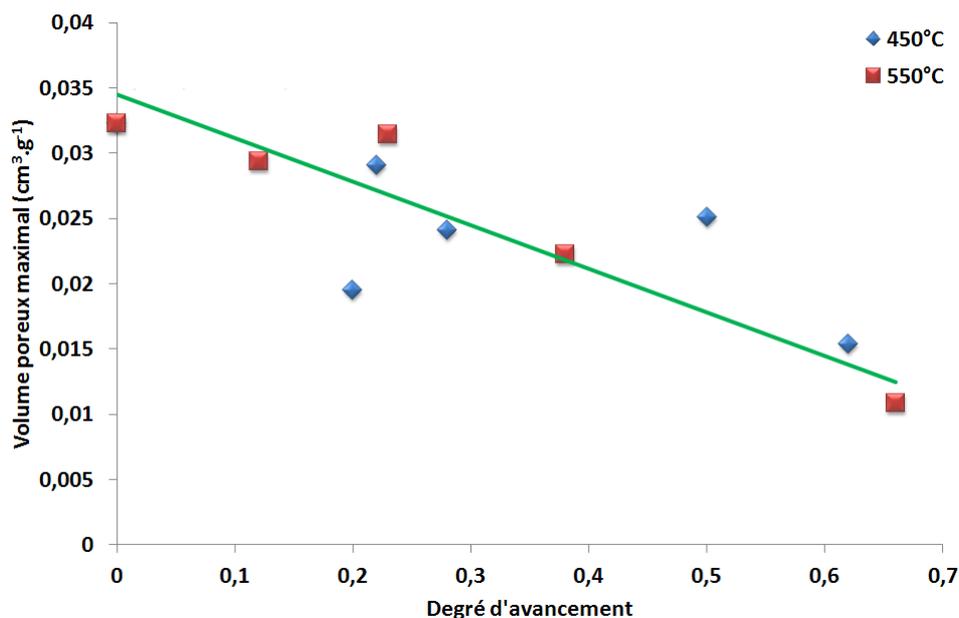


Figure 72 : Volumes poreux totaux en fonction du degré d'avancement pour des carbonatations à 450°C et 550°C sous 5 kPa de CO₂.

La Figure 72 met en évidence une diminution du volume poreux total au cours de la carbonatation de CaO, quelle que soit la température de carbonatation. Cette diminution semble similaire et linéaire (courbe verte sur la Figure 72) à 450°C et à 550°C. Ceci confirme ce que l'on a pu observer en microscopie électronique à balayage, à savoir une diminution de la taille des pores au cours de la carbonatation. En revanche, la température ne semble pas avoir d'effet sur cette diminution.

II.3.5 Conclusion

Afin de procéder à une étude morphologique de la carbonatation, les transformations ont dû être réalisées dans un four tubulaire afin d'obtenir des échantillons de masse suffisante pour les caractérisations par les méthodes BET, α_s et BJH. Ces analyses ont mis en évidence une diminution de la surface spécifique au cours de la carbonatation et ce pour différentes températures de carbonatation. Néanmoins, le freinage cinétique ne peut pas être directement corrélé avec la diminution de surface spécifique. Quant aux observations au microscope électronique à balayage, elles révèlent que la porosité des agrégats semble évoluer (diminution de

la taille et de la quantité de pores) et que la taille des grains denses augmente au cours de la réaction. Afin de confirmer cette diminution de la porosité au cours de la réaction de carbonatation, nous avons également procédé à des analyses BJH. Celles-ci ont ainsi mis en évidence quantitativement une diminution du volume poreux total au cours de la réaction, à différentes températures de carbonatation. La méthode α_s , quant à elle, a permis de montrer que le volume des mésopores diminuait lors de la carbonatation, ces derniers devenant alors des micropores.

II.4 Conclusion des résultats expérimentaux

Tout d'abord, les analyses thermogravimétriques montrent que les courbes cinétiques de carbonatation de CaO peuvent être divisées en trois parties, et ce quelles que soient les conditions de température et de pressions partielles de CO₂ :

- dans un premier temps, l'existence d'un temps de latence τ précèdent la prise de masse due à la carbonatation ;
- puis une accélération de la prise de masse jusqu'à un brusque freinage cinétique de la réaction qui se produit à un degré d'avancement α_{frein} qui dépend des conditions expérimentales ;
- à partir de α_{frein} , la vitesse de carbonatation est beaucoup plus lente et de ce fait, même après 120 heures d'expérience à 650°C, le degré d'avancement maximal de 1 n'est jamais atteint.

L'effet de la température de carbonatation et de la pression partielle de CO₂ sur les deux grandeurs τ et α_{frein} a également été étudié. Il a ainsi été montré qu'une augmentation de la

température provoque une augmentation linéaire du temps de latence et de α_{frein} . Quant à l'augmentation de la pression partielle de CO_2 , celle-ci entraîne une diminution du temps de latence et semble conduire à une augmentation de la valeur de α_{frein} .

Enfin la caractérisation morphologique réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage et des méthodes telles que BET, BJH et méthode α_s , met en évidence au cours de la carbonatation :

- une augmentation de la taille des grains ;
- une diminution de la surface spécifique ;
- une diminution de la taille des pores ;
- une diminution du volume poreux total.

L'augmentation de la taille des grains est attribuée au fort coefficient d'expansion volumique de la réaction de carbonatation de CaO ($z = 2,13$). Ceci entraîne donc une diminution de la taille des pores dans les agrégats. Concernant la diminution de la surface spécifique avec le degré d'avancement de la carbonatation, elle est liée à la diminution du volume poreux (fermeture des pores, en partie, quand le degré d'avancement augmente). Néanmoins, il n'y a pas de corrélation directe entre le freinage cinétique (α_{frein}) et la baisse de surface spécifique ($\alpha_{\text{Spé}}$).

L'évolution de la porosité au cours de la carbonatation se caractérise par une diminution du volume poreux total et par la transformation des mésopores en micropores.

L'issue de cette étude expérimentale donne maintenant lieu à plusieurs interrogations :

- Est-ce qu'un modèle à l'échelle du grain dense sera suffisant pour décrire la totalité de la réaction de carbonatation ?
- Quel est le lien entre la diminution du volume poreux et de la taille des pores, et le freinage cinétique observé en thermogravimétrie ?

Le chapitre III va nous permettre de répondre à ces interrogations.

Chapitre III. Exploitation des résultats et modélisation

Dans ce chapitre, nous utiliserons les résultats expérimentaux obtenus au chapitre précédent en thermogravimétrie et lors des caractérisations des solides afin de proposer une modélisation la plus rigoureuse possible de la réaction de carbonatation de CaO. Ce chapitre étant essentiellement consacré à la modélisation, les températures seront dorénavant exprimées en Kelvin et non plus (comme dans le chapitre II davantage expérimental) en degré Celsius.

III.1 Interprétation qualitative des caractéristiques cinétiques de la réaction

III.1.1 Temps de latence

Les résultats expérimentaux présentés au Chapitre II (section II.2.2.C) ont révélé l'existence d'un temps de latence τ au cours de la réaction de carbonatation de CaO. Il a été montré au cours

d'études précédentes [22; 86] que le temps de latence était lié au processus de germination. En effet, la relation entre temps de latence et fréquence surfacique de germination (en nombre de germes.m⁻¹.s⁻¹) a pu être déterminée pour la réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté [22].

Afin de modéliser au mieux la réaction de carbonatation de CaO, il est donc nécessaire de quantifier l'effet des variables intensives, température et pression partielle de CO₂, sur le temps de latence.

A. Effet de la pression partielle de CO₂

Comme le montre le Tableau 6 présenté au chapitre II, section II.2.3.A, la pression partielle de CO₂ a un effet sur la durée du temps de latence. Ainsi plus la pression de CO₂ est élevée, plus le temps de latence est court. Cette diminution du temps de latence avec la pression est très importante lorsque que la pression passe de 2 à 5 kPa de CO₂ mais beaucoup moins entre 5 et 30 kPa.

Seulement trois pressions partielles de CO₂ ont été étudiées en thermogravimétrie à une température T₀ = 923K. Néanmoins, une loi puissance semble en adéquation avec les points expérimentaux, comme le montre la Figure 73. L'évolution du temps de latence avec la pression partielle de CO₂ semble donc être mathématiquement décrite par la loi suivante :

Équation 33

$$\tau_p(P) = 2,29321 \cdot 10^5 \times P^{-0,680672}$$

avec τ en secondes et P en Pa.

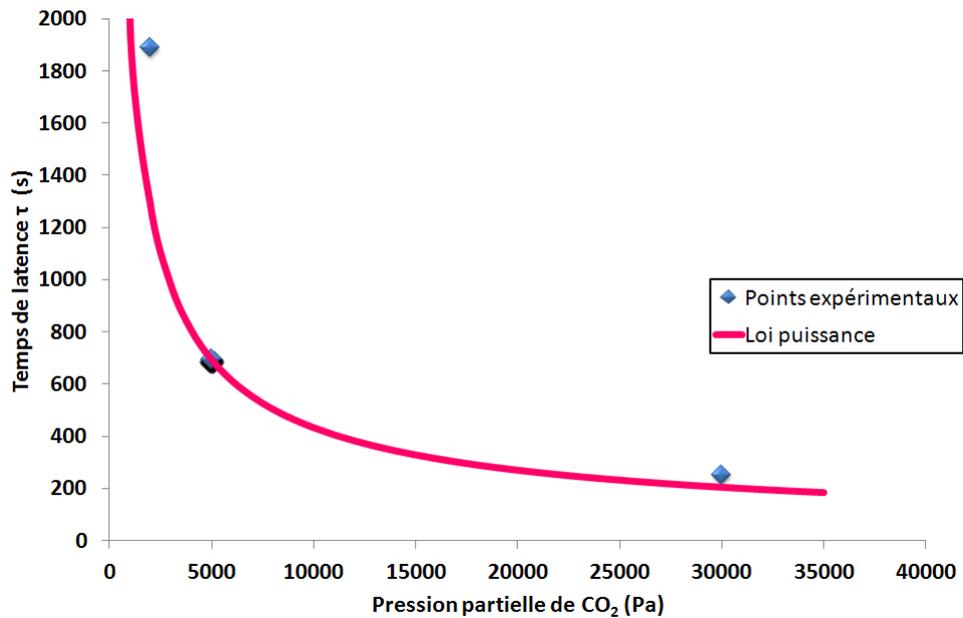


Figure 73 : Loi puissance décrivant l'évolution du temps de latence en fonction de la pression partielle de CO_2 pour $T_0 = 923 \text{ K}$.

B. Effet de la température de carbonatation

L'effet de la température de carbonatation sur la durée du temps de latence a également été étudié à une pression partielle de CO_2 $P_0 = 5 \text{ kPa}$. Nous avons montré au chapitre précédent (section II.2.3.B) que cette durée augmente lorsque la température augmente.

La Figure 74 montre que cette augmentation est linéaire. En effet, l'évolution du temps de latence en fonction de la température peut être décrite par une loi linéaire :

Équation 34

$$\tau_T(T) = 3,50691T - 2540,89$$

avec τ en secondes et T en Kelvin.

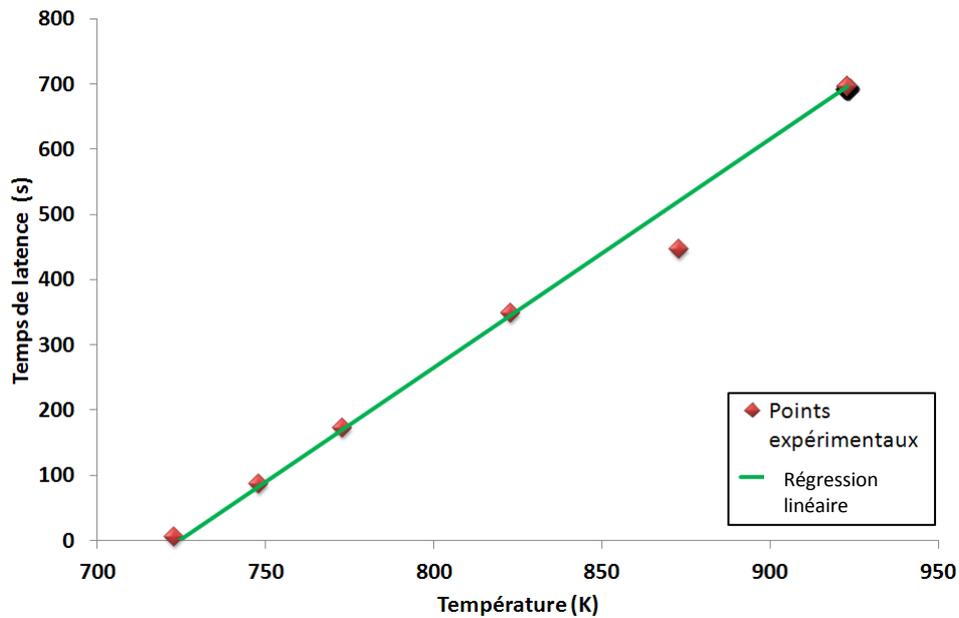


Figure 74 : Loi linéaire décrivant l'évolution du temps de latence en fonction de la température de carbonatation pour $P_0 = 5\text{kPa}$.

La loi linéaire de l'Équation 34 est ainsi en bonne adéquation avec les points obtenus expérimentalement à différentes températures de carbonatation.

C. Loi d'évolution du temps de latence en fonction de la température et de la pression partielle de CO_2

A partir des Équation 33 et 34, il est possible d'établir une loi décrivant l'évolution de τ en fonction de la température et de la pression partielle de CO_2 . L'Équation 35 a été vérifiée à la Figure 75. On constate un bon accord entre points expérimentaux et la nappe d'évolution du temps de latence en fonction de la température et la pression partielle de CO_2 tracée grâce à l'Équation 35.

Équation 35

$$\tau(T, P) = \tau_T(T) + (\tau_P(P) - \tau_P(P_0))$$

avec τ en secondes et T en Kelvin.

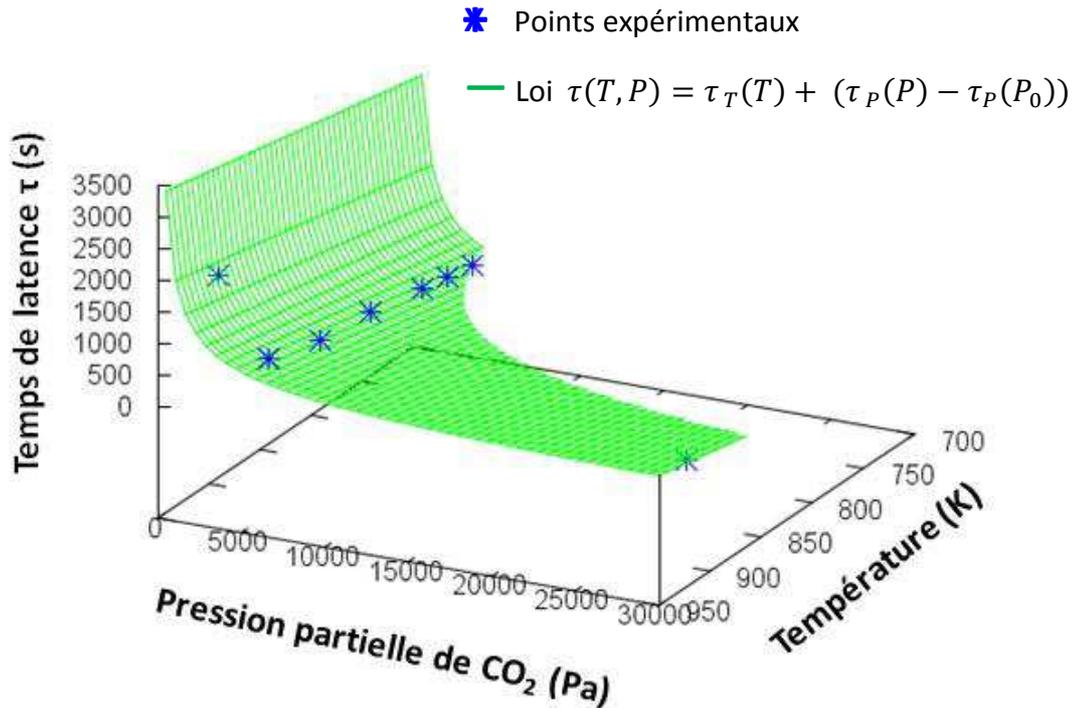


Figure 75 : Comparaison des temps de latence expérimentaux et calculés à partir de l'Équation 35, en fonction de la température de carbonatation et la pression partielle de CO₂.

III.1.2 Freinage cinétique (α_{frein})

Nous avons vu au chapitre II que les courbes cinétiques $\alpha(t)$ de la carbonatation de CaO présentaient deux caractéristiques particulières.

Hormis le temps de latence dont nous venons de voir la dépendance avec la pression partielle de CO₂ et la température, les courbes cinétiques font également apparaître un fort ralentissement de la réaction. Cette importante diminution de la vitesse de carbonatation apparaît à un degré d'avancement noté α_{frein} .

Nous allons maintenant déterminer l'évolution de α_{frein} avec la pression partielle de CO₂ et avec la température.

Le degré d'avancement noté α_{frein} a été déterminé à partir des courbes $\alpha = f(t)$ à différentes températures et pressions partielles de CO₂, comme montré à la Figure 52 du chapitre II paragraphe II.2.2.C. L'erreur estimée sur les valeurs de α_{frein} est de 0,05.

A. Evolution de α_{frein} avec la pression partielle de CO_2

L'évolution du degré d'avancement correspondant au freinage cinétique en fonction de la pression partielle de CO_2 a également été mise en évidence et est présentée au Tableau 6 : le degré d'avancement (α_{frein}) augmente lorsque la pression partielle passe de 2 à 5 kPa et tend à diminuer de 5 à 30 kPa (Figure 76).

B. Evolution de α_{frein} avec la température de carbonatation

L'effet de la température de carbonatation sur le degré d'avancement correspondant au frein cinétique a également été étudié. Nous avons montré au chapitre précédent (section II.2.3.B) que cette valeur augmentait lorsque la température augmentait.

La Figure 76 montre que cette augmentation est linéaire. En effet, l'évolution de α_{frein} en fonction de la température peut être décrite par une loi linéaire de type :

Équation 36

$$\alpha_{\text{frein}} = 2,552 \cdot 10^{-3}T - 1,615$$

avec T en Kelvin.

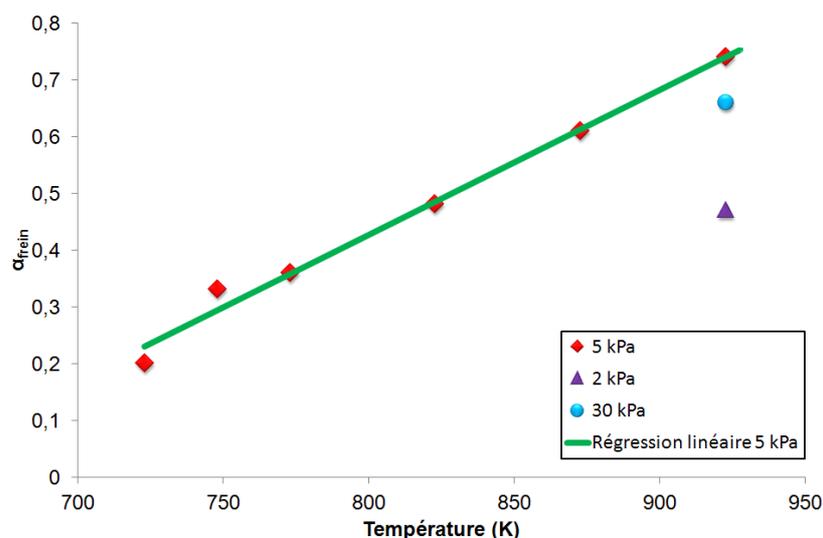


Figure 76 : Loi linéaire décrivant l'évolution de α_{frein} correspondant au freinage cinétique en fonction de la température de carbonatation pour $P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$ (les points à 2 et 30 kPa ont également été placés sur le graphe).

Ce résultat illustre le fait que plus la température de carbonatation augmente, plus le freinage cinétique a lieu à un degré d'avancement important.

III.1.3 Interprétation

Le temps de latence τ et le degré d'avancement correspondant au freinage cinétique α_{frein} varient linéairement avec la température de carbonatation. A l'heure actuelle, nous n'avons pas trouvé de théorie capable d'expliquer un comportement semblable. En effet il est généralement admis que l'inverse du temps de latence est proportionnel à la vitesse de germination [22].

Nous nous baserons dans la suite sur le fait que plus la température est élevée, plus le temps de latence est grand. Concernant le freinage cinétique, aucun cas semblable n'a été reporté à notre connaissance. On peut citer néanmoins qu'un tel blocage a été observé dans le cas de la réaction entre CaO et la vapeur d'eau [28]. Des observations de la morphologie des échantillons avant et après blocage cinétique ont permis d'attribuer l'origine du blocage à un mode de croissance privilégié de l'hydroxyde de calcium autour des grains de CaO. Pour la réaction de carbonatation de CaO, nous avons observé une évolution de la morphologie des agrégats due à une diminution de la taille des pores. Cependant, rien ne permet d'expliquer que α_{frein} varie linéairement avec la température.

De manière qualitative, nous allons considérer un agrégat poreux dans deux cas distincts selon que la température de carbonatation est « basse » ou « haute », et les comparer. Il est utile de rappeler que la transformation conduit à un accroissement du volume des grains du fait des différences de volume molaire entre CaCO_3 et CaO ($z = 2,13$). Il en résulte nécessairement des modifications de la taille des pores au niveau de l'agrégat.

La Figure 77 illustre ces deux situations extrêmes.

A « basse température », le temps de latence est faible. Ceci implique donc une germination rapide. Ainsi, et cela associé au fait que le coefficient de diffusion de CO_2 dans les pores est moins élevé qu'à haute température, les grains périphériques vont germer plus vite que les grains

situés au cœur de l'agrégat. La croissance de CaCO_3 va donc pouvoir entraîner la formation d'une « coquille » dense provoquant alors le blocage de la carbonatation pour des avancements petits (α_{frein} petit).

En revanche, à « haute température », le coefficient de diffusion de CO_2 est plus élevé, les molécules de CO_2 diffusent plus rapidement au sein de l'agrégat. De ce fait, l'ensemble des grains de l'agrégat peuvent germer « en même temps » et la croissance de CaCO_3 a lieu de manière uniforme dans l'agrégat. Le freinage cinétique a lieu ainsi plus tardivement (α_{frein} plus grand) qu'à basse température.

Cette interprétation qualitative des phénomènes de diffusion et de réaction au sein d'un agrégat permet d'expliquer les tendances observées expérimentalement en raisonnant sur une compétition entre la diffusion de CO_2 dans les pores et la germination. Bien évidemment une description plus réaliste de ces phénomènes doit faire intervenir la loi de vitesse de transformation de CaO à l'échelle des grains élémentaires, ainsi que le couplage avec la diffusion des molécules de CO_2 dans les pores. Cette modélisation fait l'objet de la partie suivante.

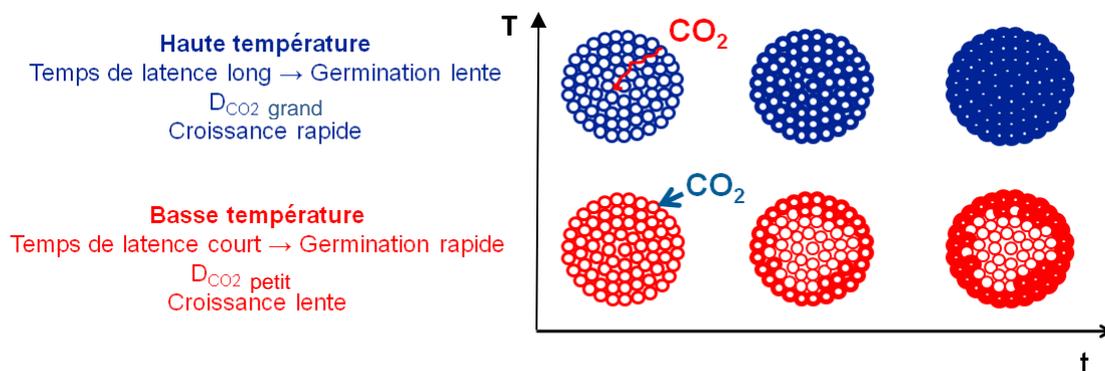


Figure 77 : Deux cas extrêmes de carbonatation de CaO .

III.2 Modélisation

Afin de modéliser la carbonatation de CaO, nous nous sommes basés sur des hypothèses de cinétique hétérogène évoquées au chapitre I, paragraphe I.3.2.B, à savoir l'hypothèse de pseudo-stationnarité et l'hypothèse de l'étape limitante. Nous allons commencer par présenter les tests expérimentaux permettant de vérifier ces hypothèses. L'interprétation des résultats obtenus servira de point de départ à la détermination d'un modèle cinétique de transformation à l'échelle des grains de CaO. Dans une dernière partie sont présentées des simulations numériques de la transformation d'un ensemble d'agrégats poreux au moyen du logiciel CIN 4.

III.2.1 Hypothèses de modélisation et vérifications expérimentales

A. Hypothèse de pseudo-stationnarité

- Principe

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, paragraphe I.3.2.B, la pseudo-stationnarité correspond à la non-accumulation des intermédiaires réactionnels pouvant intervenir dans une réaction. Elle est également établie si les dimensions des zones réactionnelles évoluent peu au cours du temps.

Cela se traduit par la condition mathématique suivante :

$$\text{Équation 37} \\ n_{X_i} \frac{d(Lns)}{dt} \approx 0$$

où n_{X_i} est la quantité de matière de l'espèce X_i et s l'aire de la surface interfaciale.

La vérification expérimentale de cette hypothèse peut être réalisée en mesurant la vitesse d'une réaction par deux techniques différentes comme la thermogravimétrie et la calorimétrie [24].

Dans le cas d'un régime pseudo-stationnaire, le rapport entre les valeurs des vitesses mesurées

doit être indépendant du temps. En effet, si $\frac{d(\Delta m)}{dt}$ est la vitesse de variation de masse et $\frac{dQ}{dt}$ le flux de chaleur, quel que soit le temps t , ou le degré d'avancement, ce rapport s'écrit :

Équation 38

$$\frac{\frac{d(\Delta m)}{dt}}{\frac{dQ}{dt}} = \frac{M_G \nu_G}{\Delta H}$$

où ΔH est la variation d'enthalpie de la réaction de carbonatation, et M_G et ν_G sont respectivement la masse molaire et le coefficient stœchiométrique de CO_2 (soit $M_G = 44 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\nu_G = 1$)

- **Conditions opératoires**

Pour réaliser ce couplage thermogravimétrie/calorimétrie, une thermobalance symétrique SETARAM TAG 16 équipée d'une canne d'analyse thermique différentielle (ATD) et d'une canne fantôme, a été utilisée. Elle permet d'acquérir simultanément les deux signaux souhaités. Des creusets en alumine de 5 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur ont été utilisés. Nous avons procédé aux analyses avec environ 5 mg de poudre de CaCO_3 .

L'installation de génération du mélange gazeux est similaire à celle détaillée à la Figure 48. La seule différence réside au niveau du flux de gaz auxiliaire arrivant au dessus de l'échantillon dans cette configuration et non en-dessous comme cela est le cas pour la thermobalance utilisée pour l'étude thermogravimétrie. Le protocole opératoire est le même que celui présenté à la Figure 49. Les carbonatations ont été réalisées en conditions isotherme et isobare pour une gamme de température comprise entre 723 et 823 K, et pour des pressions partielles de CO_2 de 5 et 30 kPa.

- **Vérification de l'hypothèse de pseudo-stationnarité**

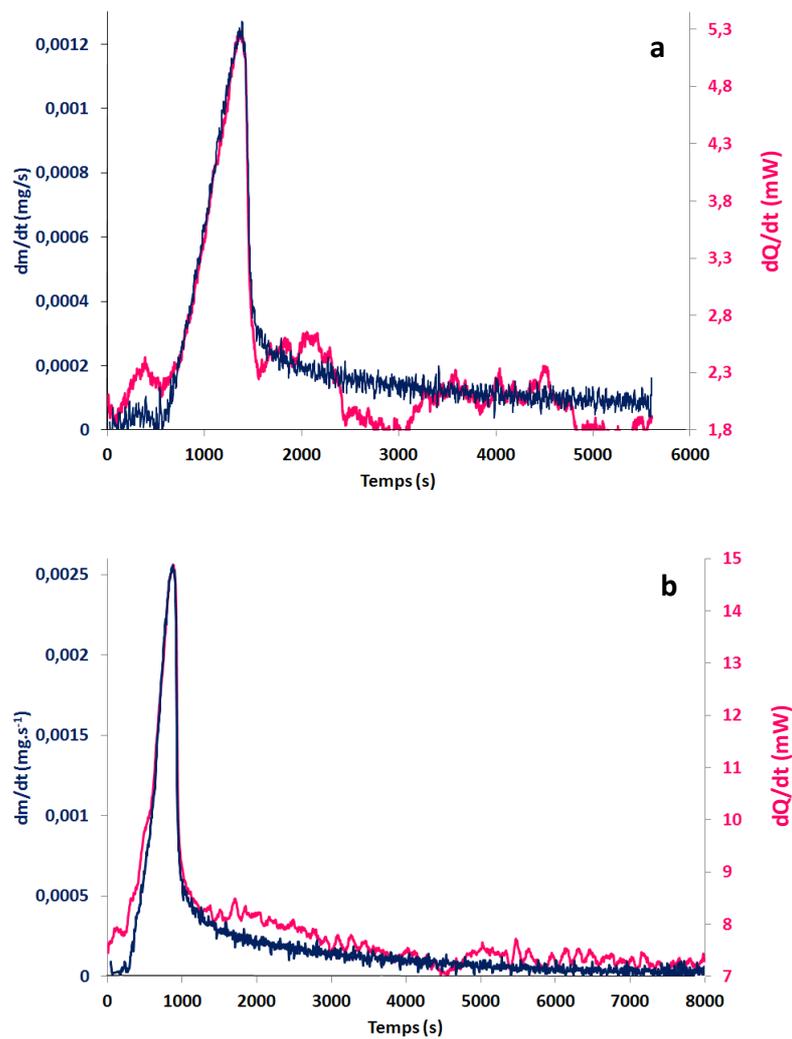
Afin d'étudier les expériences de couplage, la technique d'exploitation utilisée pour juger de la proportionnalité entre la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur est la suivante :

- ⇒ représentation sur un même graphe du flux de chaleur et de la vitesse de prise de masse en fonction du temps ;

⇒ détermination du rapport d'échelle permettant de faire correspondre les deux courbes [24].

L'hypothèse de pseudo-stationnarité a ainsi été vérifiée dans les conditions suivantes : 723 K – 5 kPa (a) ; 773 K – 5 kPa (b) ; 823 K – 5 kPa (c) et 723 K – 30 kPa (d)

Les graphes portant le flux de chaleur et la vitesse de prise de masse en fonction du temps sont présentés à la Figure 78.



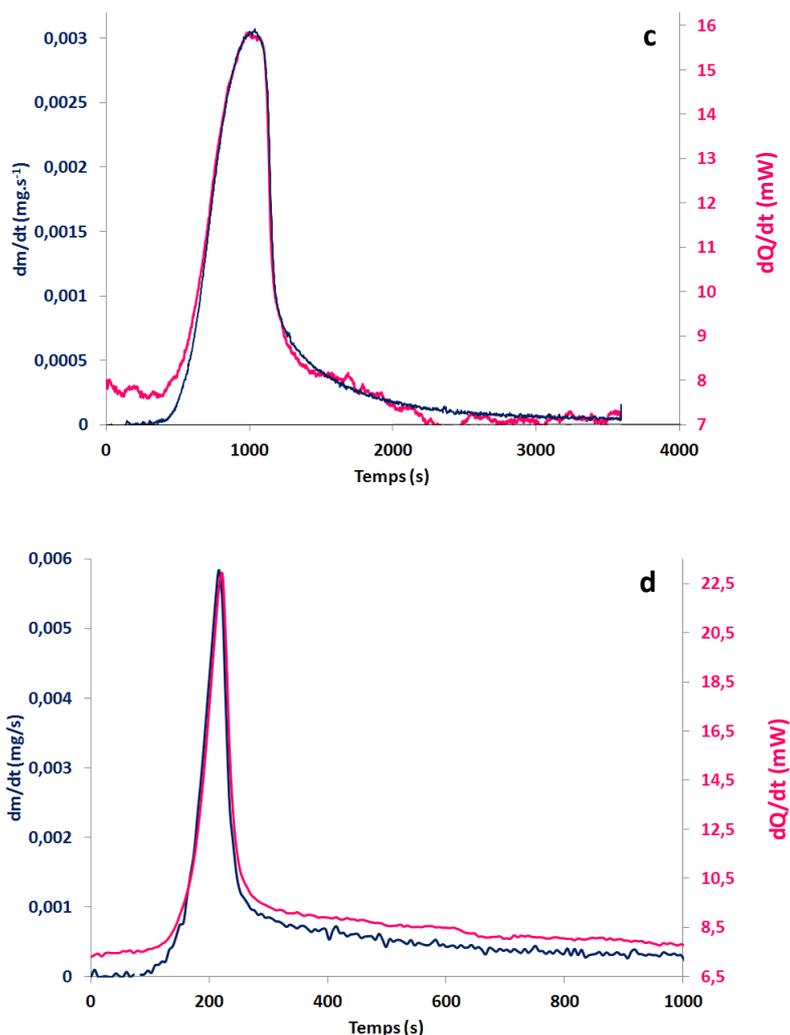


Figure 78 : Flux de chaleur et vitesse de prise de masse en fonction du degré d'avancement pour la carbonatation de l'oxyde de calcium à (a) 723 K et sous 5 kPa de CO_2 , (b) 773 K - 5 kPa de CO_2 , (c) 823 K - 5 kPa de CO_2 et (d) 723 K - 30 kPa de CO_2 .

Quelles que soient les conditions de température et de pression partielle de CO_2 choisies, les courbes de vitesse de prise de masse et du flux de chaleur sont superposables en fonction du temps. En conclusion, l'affinité orthogonale des deux signaux indique que nous sommes en présence d'un régime cinétique pseudo-stationnaire sans accumulation d'espèces intermédiaires dans aucune zone réactionnelle.

B. Hypothèse de l'étape limitante (test du ϕS_m)

L'hypothèse de pseudo-stationnarité étant validée, il est possible de vérifier si la vitesse de réaction peut être décomposé en un produit de deux fonctions, tel que « ϕS_m » [24; 30; 23].

- **Principe**

Comme il a été vu au chapitre I, paragraphe I.3.2.B, afin de modéliser correctement les réactions faisant intervenir à la fois la germination et la croissance, il est possible d'utiliser l'équation générale rappelée ci-dessous :

Équation 39

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi S_m(t, r_0)$$

où ϕ est la réactivité surfacique de croissance qui dépend des variables thermodynamiques (température, pression partielle de CO_2) et s'exprime en $mol.m^{-2}.s^{-1}$ et S_m la fonction d'espace ($m^2.mol^{-1}$), qui caractérise l'étendue de la zone réactionnelle de ou des étape(s) limitante(s) et dépend du temps.

Pour vérifier expérimentalement si la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions selon l'Équation 39, il existe un test expérimental dit du « ϕS_m » [23]. Il fait appel à la méthode des décrochements [87] qui consiste à modifier brusquement, à un instant donné, une variable intensive, telle que la température de carbonatation d'une valeur Y_1 à Y_2 , toutes les autres variables étant maintenues constantes.

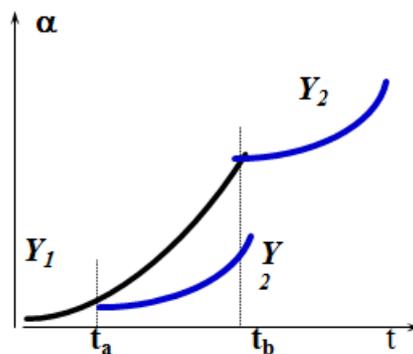


Figure 79 : Principe du test du ϕS_m (d'après [24]).

Ce décrochement de Y_1 à Y_2 est réalisé à différents temps, par exemple t_a et t_b (Figure 79). On détermine avant et après chaque décrochement la vitesse de la réaction et ce pour les différentes expériences.

$$\text{Ainsi, avant le décrochement en } t_a \text{ on aura : } \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{gauche} = \phi(Y_1)S_m(t_a)$$

$$\text{Après le décrochement en } t_a : \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{droite} = \phi(Y_2)S_m(t_a)$$

$$\text{Avant le décrochement en } t_b : \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{gauche} = \phi(Y_1)S_m(t_b)$$

$$\text{Après le décrochement en } t_b : \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{droite} = \phi(Y_2)S_m(t_b)$$

Si la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme de l'Équation 39, alors à chaque temps t , le rapport de la vitesse après décrochement (« à droite ») sur la vitesse avant décrochement (« à gauche ») peut s'écrire :

$$\text{à } t_a \quad R_a = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{droite}}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{gauche}} = \frac{\phi(Y_2)S_m(t_a)}{\phi(Y_1)S_m(t_a)} = \frac{\phi(Y_2)}{\phi(Y_1)}$$

$$\text{à } t_b \quad R_b = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{droite}}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{gauche}} = \frac{\phi(Y_2)S_m(t_b)}{\phi(Y_1)S_m(t_b)} = \frac{\phi(Y_2)}{\phi(Y_1)}$$

Si le rapport des vitesses ne dépend pas du temps ($R_a = R_b$), alors le test est vérifié et la vitesse pourra donc s'écrire selon l'Équation 39. On notera de manière générale :

$$\begin{aligned} &\text{Équation 40} \\ &R = \frac{\phi(Y_2)}{\phi(Y_1)} \end{aligned}$$

La validation de ce test est très importante puisque la plupart des modèles cinétiques de transformation des solides sont basés sur l'approximation de l'étape limitante et donc sur l'Équation 39.

Si le système est pseudo-stationnaire, la vérification de cette hypothèse permet de considérer que la réaction est une suite d'étapes élémentaires dont l'une d'elles impose sa vitesse à la

réaction. La réactivité surfacique de croissance ϕ est alors indépendante du temps. C'est la fonction $S_m(t)$ qui permet de décrire l'allure de la vitesse en fonction du temps.

L'avantage de cette méthode des décrochements est qu'elle permet d'étudier la vitesse et d'accéder à des rapports de réactivité surfacique de croissance, quelles que soient l'histoire de l'échantillon, la reproductibilité des expérimentations ou la complexité de la fonction d'espace (cas des transformations où la germination et la croissance sont en compétition).

- **Conditions d'analyse et résultats**

Les expériences permettant d'effectuer ce test ont été réalisées sur le TAG 16 de Setaram présenté à la Figure 48. Le protocole suivi est le même que celui décrit à la Figure 49.

La méthode des décrochements a été appliquée au cours d'expériences débutant à T_1 . La température de consigne a ensuite été augmentée de T_1 à T_2 telle que $T_2 = T_1 + 15$ K. Ce test a alors été effectué dans plusieurs conditions de températures et de pressions partielles de CO_2 qui sont répertoriées dans le Tableau 9.

$P(\text{CO}_2)$ (kPa)	T_1 (K)	T_2 (K)
5	723	738
5	748	763
5	773	788
5	798	813
5	823	838
30	723	738

Tableau 9 : Conditions expérimentales choisies pour le test du ϕS_m .

Les décrochements ont été réalisés à différents degrés d'avancement. Les vitesses avant et après décrochements ont été prises comme indiqué à la Figure 80, à savoir juste avant le changement de température et au sommet de « l'over-shoot » provoqué par le changement de température (soit un décrochement de température de 18 K).

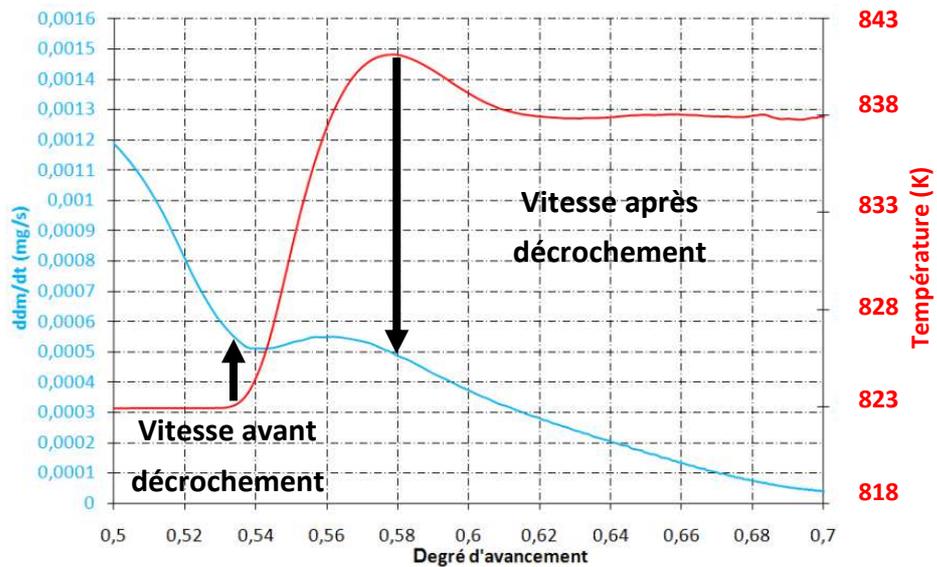


Figure 80 : Vitesses déterminées avant et après chaque décrochement en température à $P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$.

Les rapports des vitesses après et avant décrochement en fonction du degré d'avancement, pour tous les décrochements du Tableau 9 sont représentés à la Figure 81.

La Figure 80 met en évidence un écart du degré d'avancement entre le début et la fin du décrochement. De ce fait, les valeurs des degrés d'avancement indiquées à la Figure 81 sont les valeurs moyennes des deux degrés d'avancement.

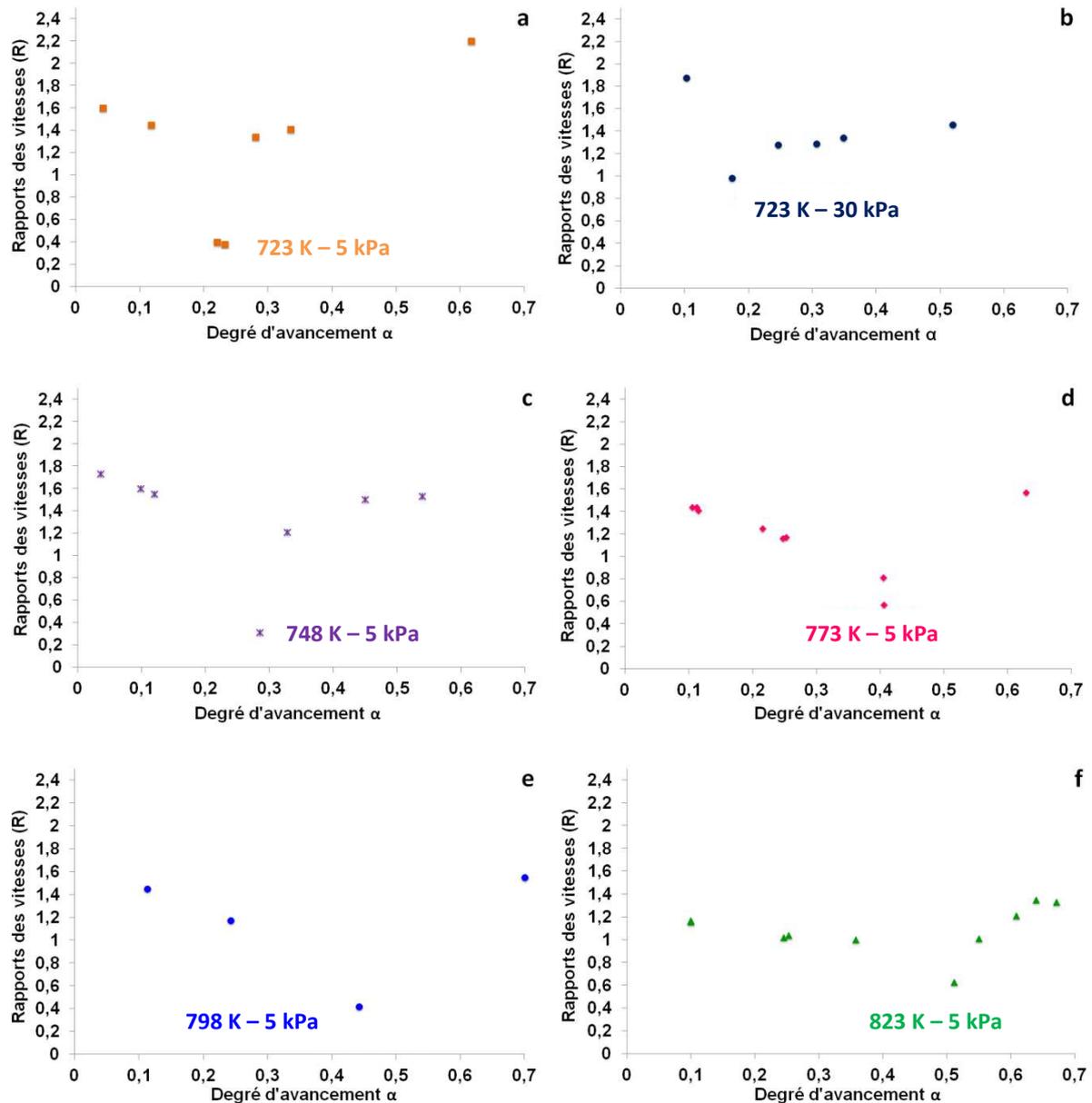


Figure 81 : Résultats du test du ΦS_m pour les décrochements en température réalisés à $P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$ (a, c-f) et $P(\text{CO}_2) = 30 \text{ kPa}$ (b). Les températures indiquées sur les graphes sont les températures T_1 répertoriées dans le Tableau 9.

Quelles que soient les conditions de pressions partielles de CO_2 ou de température, le rapport des vitesses n'est pas constant sur toute la plage de degré d'avancement explorée, soit de 0 à 0,7. Compte tenu du blocage cinétique, il n'a pas été possible d'effectuer des décrochements dans le domaine de degré d'avancement de 0,7 à 1. De manière générale, il est possible de distinguer trois domaines comme le montre la Figure 82 : le premier domaine (I), où le rapport R semble

être constant, le second (II) où le rapport décroît très fortement pour atteindre une valeur minimale R_{\min} (auquel correspond un degré d'avancement $\alpha_{R_{\min}}$) puis augmente, et enfin le dernier domaine (III) où le rapport devient à nouveau constant à une valeur différente de celle du domaine (I). On peut donc en déduire qu'il n'y a pas une seule étape limitante sur la plage de degré d'avancement explorée. Le fait que le test du ϕS_m peut être considéré comme valide dans les domaines I et III (rapport des vitesses constant dans les deux cas) indique que la cinétique de la réaction est régie par une étape limitante dans chaque domaine. Mais la valeur de R étant différente, l'étape limitante dans le domaine I n'est pas identique à celle dans le domaine III.

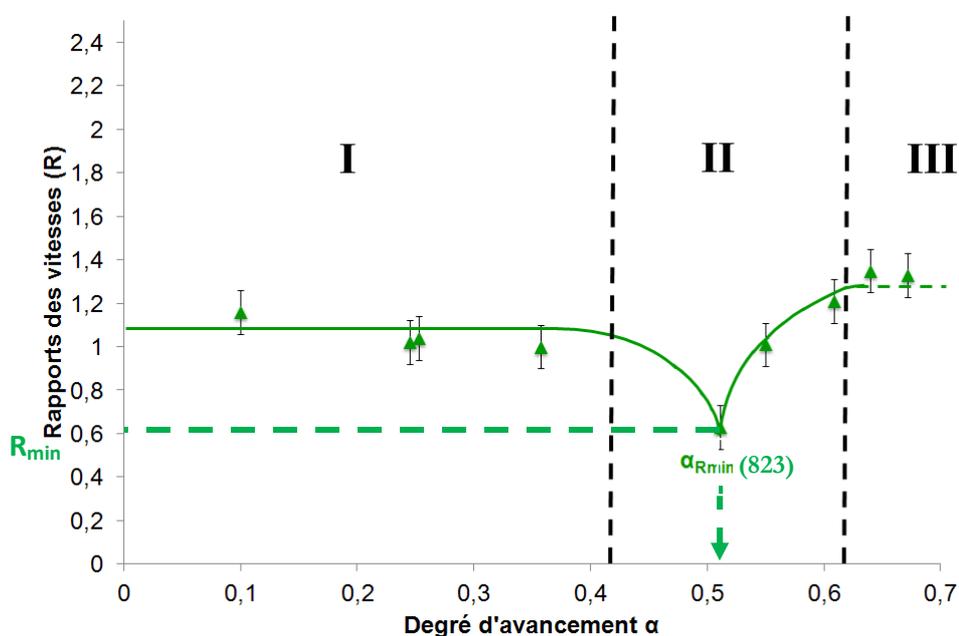


Figure 82 : Illustration des trois domaines mis en évidence par le test du ϕS_m ($T_0 = 823$ K et $P(\text{CO}_2) = 5$ kPa).

De plus, dans les domaines (I) et (III), la valeur de R est supérieure à 1, ce qui signifie que la température a un effet accélérateur sur la réaction. En revanche, dans le domaine II, les valeurs de R_{\min} obtenues sont inférieures à 1 quelles que soient les conditions expérimentales (Figure 82). Ceci implique qu'une augmentation de température de 15 K a un effet inhibiteur sur la réaction ou un effet « anti-Arrhenius ».

Il est également intéressant de comparer les valeurs de α_{frein} avec les valeurs de α_{Rmin} , comme nous avons pu le faire au chapitre II, paragraphe II.3.2.B entre α_{frein} et $\alpha_{\text{Spé}}$. Nous en avons ainsi déduit que la diminution de la surface spécifique au cours de la réaction n'était pas à l'origine du freinage cinétique. Les valeurs de α_{frein} et α_{Rmin} ont été tracées en fonction de la température de carbonatation à la Figure 83.

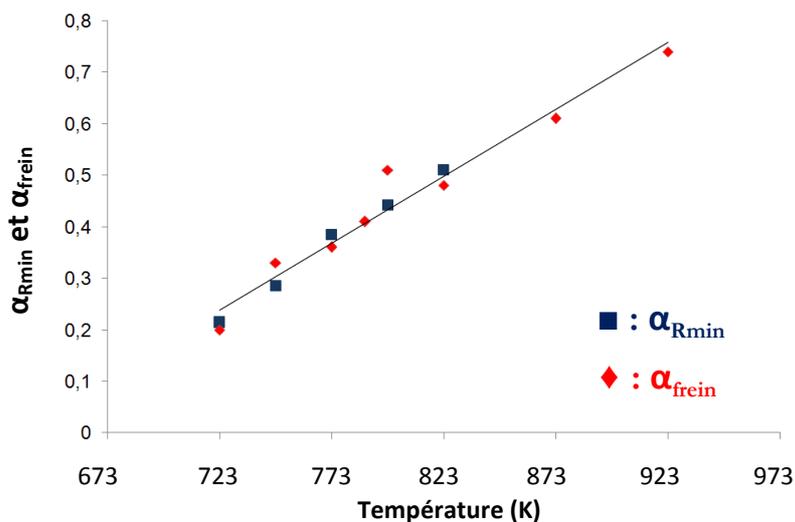


Figure 83 : Comparaison entre α_{frein} et α_{Rmin} en fonction de la température de carbonatation.

On constate ainsi que les valeurs des deux degrés d'avancement sont très similaires. Ces résultats confirment bien le fait que le freinage cinétique n'est pas dû à la diminution de surface spécifique. En effet, α_{Rmin} ne varie qu'avec les conditions de pression et de température car il est lié à la fonction ϕ (T,P) uniquement. Quant à $\alpha_{\text{Spé}}$, il est lié à la fonction d'espace S_m . Or le test du « ϕS_m » prouve que cette fonction n'est pas la seule à être affectée (dans l'Équation 39) par les décrochements en température et que ces derniers ont aussi un effet sur la fonction réactivité de croissance surfacique ϕ .

De manière à expliquer les phénomènes mis en relief par ce test cinétique, notamment l'effet « anti-Arrhenius », il est important de se focaliser sur la thermodynamique de la réaction et plus

spécialement à l'écart entre les conditions expérimentales et les conditions d'équilibre thermodynamique.

III.2.2 Interprétations

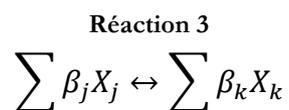
Dans le paragraphe précédent, nous avons pu mettre en évidence un effet ralentisseur de l'augmentation de température et ainsi un effet anti-Arrhenius. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ce phénomène [88] :

- l'énergie d'activation apparente négative ;
- le terme d'écart à l'équilibre.

A. Interprétation qualitative de l'effet anti-Arrhenius

Comme nous l'avons vu au chapitre II, paragraphe II.2.2.C, la carbonatation de CaO est une réaction mettant en jeu deux processus : la germination et la croissance. De manière générale, ϕ est liée à la croissance, exceptée si la germination est lente et la croissance instantanée. Ce dernier cas ne concerne pas la carbonatation de CaO, de ce fait nous pouvons relier ϕ à la croissance.

Dans la mesure où le processus de croissance est concerné, il est intéressant de rappeler qu'un mécanisme de croissance peut être décomposé en une séquence d'étapes élémentaires : adsorption, réactions interfaciales et diffusions faisant intervenir les éléments de structure des réseaux cristallins, les gaz réactifs et produits, et des intermédiaires réactionnels tels que les espèces adsorbées et les défauts ponctuels. Sans entrer dans les détails du mécanisme de croissance de CaCO₃, il est possible de représenter les étapes d'adsorption ou les réactions interfaciales par l'étape élémentaire suivante :



où X_j et X_k sont des espèces chimiques (intermédiaires réactionnels, réactifs, produits) et β_j et β_k les coefficients stœchiométriques correspondants qui sont aussi les ordres cinétiques respectifs

des espèces chimiques, la réaction étant supposée élémentaire. Si la Réaction 3 est supposée être l'étape limitante de la croissance, la fonction réactivité surfacique de croissance ϕ peut être exprimée grâce à l'Équation 41 :

$$\text{Équation 41} \\ \phi = k_i \prod [X_j]^{\beta_j} - k'_i \prod [X_k]^{\beta_k}$$

où k_i est la constante cinétique de l'étape i et k'_i celle de l'étape opposée (k_i et k'_i suivent la loi d'Arrhenius). L'Équation 41 peut s'écrire :

$$\text{Équation 42} \\ \phi = k_i \prod [X_j]^{\beta_j} \left(1 - \frac{\prod [X_k]^{\beta_k}}{\prod [X_j]^{\beta_j} \frac{k_i}{k'_i}} \right)$$

Si l'étape limitante est une diffusion à l'état solide d'un intermédiaire réactionnel Y , la fonction réactivité surfacique de croissance est donnée par [36] :

$$\text{Équation 43} \\ \phi = D_Y \frac{\Delta C_Y}{l_0}$$

où D_Y est le coefficient de diffusion de l'espèce Y , ΔC_Y est la différence de concentrations en Y des deux côtés de la couche diffusionnelle, et l_0 est une longueur prise égale à 1 m de manière à respecter l'unité de ϕ (en $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$). De plus, comme en cinétique homogène, le fait qu'une des étapes élémentaires du mécanisme soit supposée limitante implique que toutes les autres étapes soient à l'équilibre (dans le cas de la diffusion, cela se traduit par $\Delta C_Y = 0$). Pour chacune des étapes non limitantes, il est donc possible d'écrire la constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces impliquées dans l'étape réactionnelle considérée. Cela permet d'obtenir un ensemble d'équations dont les inconnues sont les concentrations des espèces intermédiaires. En général, un tel système d'équations peut être résolu, conduisant alors à l'expression finale de ϕ , qui est exprimé ci-dessous pour la carbonatation de CaO :

Équation 44

$$\phi = k_i \prod [X_j]^{\beta_j} \left(1 - \left[\frac{P_{CO_2}^{eq}}{P_{CO_2}^{exp}} \right]^{1/\lambda} \right)$$

dans laquelle le terme $\left(1 - \left[\frac{P_{CO_2}^{eq}}{P_{CO_2}^{exp}} \right]^{1/\lambda} \right)$ représente l'écart à l'équilibre avec $P_{CO_2}^{exp}$ la pression partielle expérimentale de CO_2 et $P_{CO_2}^{eq}$ est la pression d'équilibre de la réaction de carbonatation (elle est l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction globale et dépend uniquement de la température), et λ est le « coefficient multiplicateur » qui dépend seulement de l'étape limitante considérée, la combinaison linéaire des différentes étapes élémentaires devant permettre de retrouver la réaction bilan (soit pour la réaction de carbonatation : $CaO + CO_2 = CaCO_3$).

En combinant l'Équation 40 et l'Équation 44, l'expression du rapport R des vitesses correspondant à un décrochement en température devient :

Équation 45

$$R = \frac{[k_i \prod [X_j]^{\beta_j}]_{droite}}{[k_i \prod [X_j]^{\beta_j}]_{gauche}} \times \frac{\left[1 - \left(\frac{(P_{CO_2}^{eq})_{droite}}{P_{CO_2}^{exp}} \right)^{1/\lambda} \right]}{\left[1 - \left(\frac{(P_{CO_2}^{eq})_{gauche}}{P_{CO_2}^{exp}} \right)^{1/\lambda} \right]}$$

où $(P_{CO_2}^{eq})_{droite}$ et $(P_{CO_2}^{eq})_{gauche}$ correspondent respectivement à la pression d'équilibre en CO_2 après et avant le décrochement (la pression partielle expérimentale $P_{CO_2}^{exp}$ ne changeant pas lors du décrochement).

En fait, les valeurs de $P_{CO_2}^{eq}$ avant et après les décrochements en température sont fixées par la température expérimentale. La masse d'échantillon dans le creuset d'analyse de la thermobalance étant faible et le système étant maintenu à la température de carbonatation pendant 15 minutes avant l'introduction de CO_2 , la température est supposée peu varier au sein de la poudre du fait

de l'exothermicité de la réaction. Ainsi, la diminution de R jusqu'à des valeurs inférieures à 1 peut être due à l'existence de gradients de pression de CO_2 à l'intérieur des pores dans les agrégats.

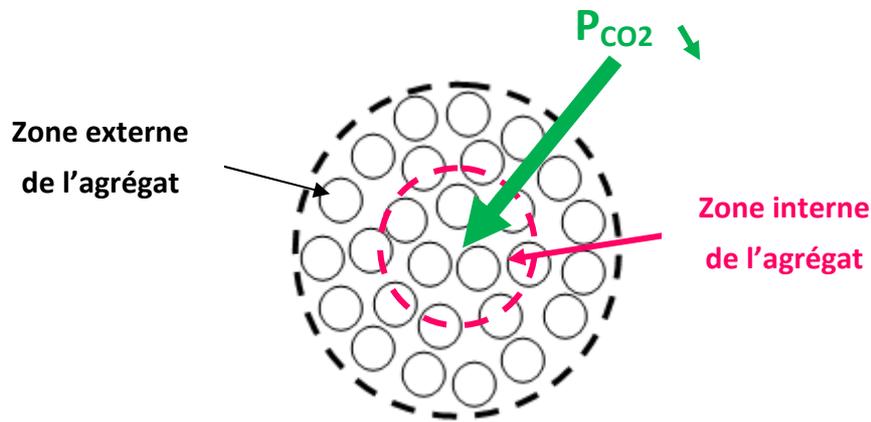


Figure 84: Schématisation du système grains/agrégats et du gradient de pression.

Ceci est illustré par la Figure 85 ((a) et (b)) qui représente la courbe de la pression d'équilibre ($P_{\text{CO}_2}^{eq}$) en fonction de la température. La pression partielle expérimentale ($P_{\text{CO}_2}^{exp}$) de CO_2 a été reportée sur ces diagrammes en considérant deux cas : la Figure 85 (a) correspond à la pression réelle fixée dans le mélange gazeux, et donc à la pression partielle en CO_2 à l'entrée d'un pore, par exemple 5 kPa (périphérie de l'agrégat), tandis que pour la Figure 85 (b), nous avons considéré une valeur de pression partielle beaucoup plus faible, par exemple 0,4 kPa. Ces valeurs arbitraires ont été choisies pour illustrer l'impact du terme d'écart à l'équilibre sur le résultat d'un décrochement de 15 K.

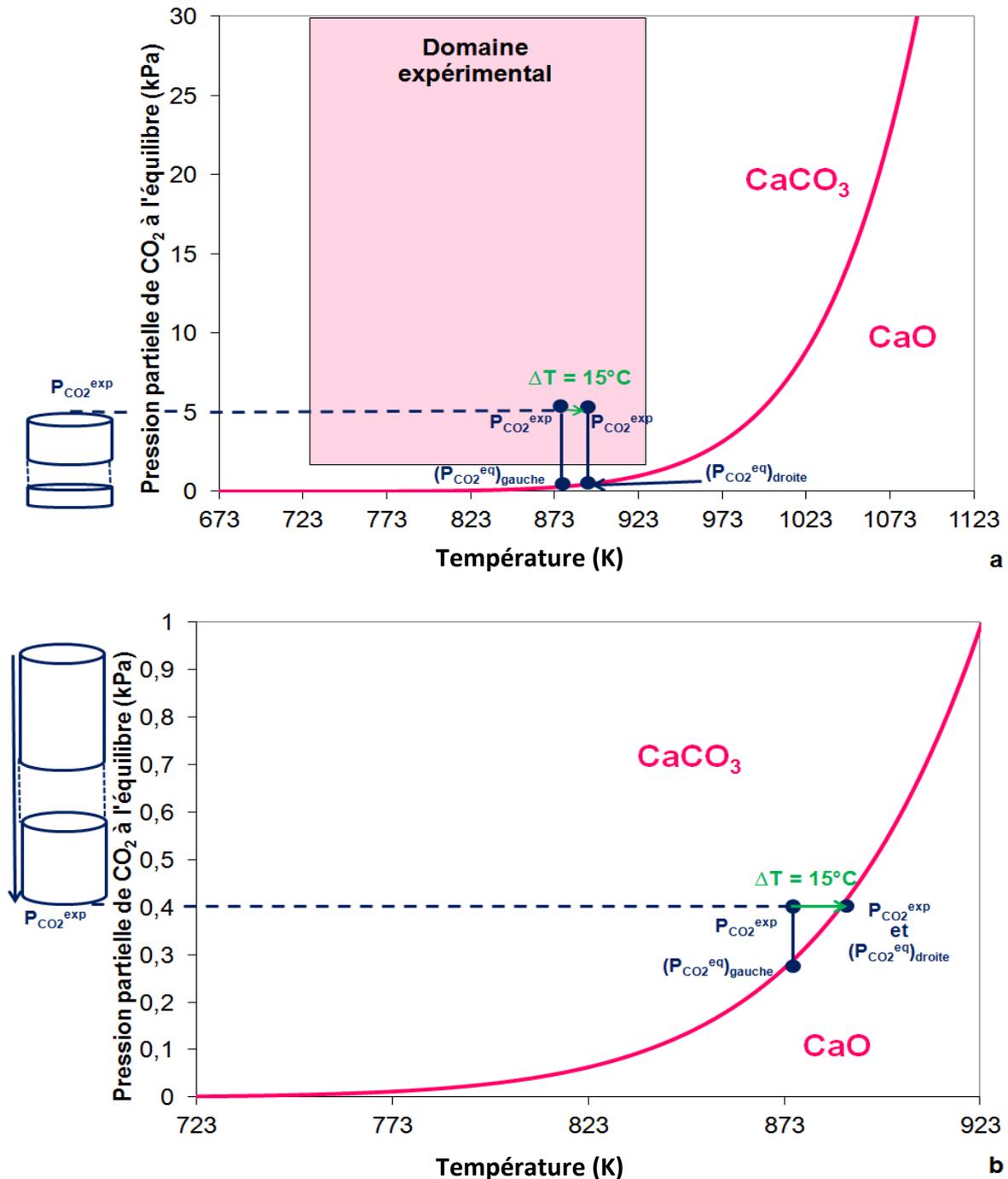


Figure 85 : Courbe d'équilibre thermodynamique de la carbonatation de CaO portant $P(CO_2)_{eq}$ en fonction de la température. $P(CO_2)_{exp}$ est considérée à l'entrée (a) et au fond (b) d'un pore.

La Figure 85 (a) montre que dans le premier cas (zone externe des agrégats), $P_{CO_2}^{exp}$ est fixée par les conditions expérimentales dans le flux de gaz de la thermobalance. A l'intérieur de l'agrégat, la pression partielle de CO₂ est inférieure à $P_{CO_2}^{exp}$ du fait de la diffusion dans les pores et de la consommation de CO₂ par la réaction.

Avant le décrochement en température, la $P_{CO_2}^{exp}$ au fond d'un pore (zone interne de l'agrégat) doit donc être plus proche de la courbe d'équilibre que $P_{CO_2}^{exp}$ à l'extérieur (zone externe de l'agrégat) et peut atteindre quasiment la valeur $(P_{CO_2}^{eq})_{droite}$ après le décrochement en température. Donc, au fur et à mesure que la réaction progresse et que CO_2 est consommé au sein d'un agrégat, on s'attend à ce que le rapport $\frac{P_{CO_2}^{eq}}{P_{CO_2}^{exp}}$ augmente lors du décrochement.

Ainsi, en extrapolant au comportement des agrégats de CaO et en admettant que $\frac{[k_i \Pi [X_j]^{\beta_j}]_{droite}}{[k_i \Pi [X_j]^{\beta_j}]_{gauche}}$ reste très supérieur à 1, des valeurs de R inférieures à 1 (domaine II de la Figure 82) pourraient correspondre à des conditions de pression partielle locale de CO_2 voisines des conditions d'équilibre après décrochement, c'est-à-dire vérifiant la condition suivante :

Équation 46

$$1 - \left(\frac{(P_{CO_2}^{eq})_{droite}}{P_{CO_2}^{exp}} \right)^{1/\lambda} \ll 1 - \left(\frac{(P_{CO_2}^{eq})_{gauche}}{P_{CO_2}^{exp}} \right)^{1/\lambda}$$

Donc avec un rapport $\frac{(P_{CO_2}^{eq})_{droite}}{P_{CO_2}^{exp}}$ plus proche de 1 que $\frac{(P_{CO_2}^{eq})_{gauche}}{P_{CO_2}^{exp}}$.

La condition de l'Équation 46 serait alors satisfaite au niveau de la zone interne de l'agrégat expliquant la diminution des valeurs de R à des valeurs inférieures à 1.

Evidemment, ceci est une description qualitative et **très simplifiée** de ce qui se passe réellement à l'échelle de l'agrégat : le transport et la consommation de CO_2 et les gradients de températures dus à l'exothermicité de la réaction (-179 kJ.mol^{-1}) doivent également être considérés, ainsi que leurs variations avec le temps et l'espace, afin d'avoir une validation quantitative de tous les phénomènes. C'est ce que nous verrons au paragraphe III.2.3.

Nous venons de voir que dans le deuxième domaine de la réaction, il n'est pas possible de considérer une étape élémentaire limitant la vitesse de carbonatation, et qu'il est nécessaire de

prendre en compte à la fois la réaction chimique au niveau du grain, mais également les phénomènes de transferts de matière et de chaleur.

Au contraire, dans les domaines (I) et (III), le test du ΦS_m nous a montré que la vitesse de réaction pouvait être déterminée par celle d'une des étapes élémentaires du mécanisme réactionnel. Néanmoins, cette étape limitante n'est certainement pas la même dans les deux domaines (I) et (III) puisque la valeur du rapport R est différente dans ces deux domaines.

Dans le domaine (I), les gradients de pression partielle de CO_2 dans les agrégats sont faibles. Tous les grains de CaO dans l'agrégat peuvent être considérés comme étant à la même température et la diffusion de CO_2 dans l'espace poreux est rapide. Nous pouvons en première approximation utiliser dans ce domaine un modèle de transformation de grains denses dans des conditions isothermes et isobares.

Dans le domaine (III), l'étape limitante est différente. Au fur et à mesure que les grains de CaO se transforment, l'espace poreux diminue (cf. chapitre II) ; ceci va entraîner la fermeture de la porosité à la périphérie des agrégats, avec formation d'une « coquille » dense de CaCO_3 empêchant le transport de CO_2 en phase gaz [83]. Il faut alors envisager la diffusion de CO_2 aux joints de grains ou dans le volume de CaCO_3 sous forme de défauts ponctuels.

B. Conclusion

Sur l'ensemble du domaine de degrés d'avancement α exploré, le test du ΦS_m a permis de montrer qu'il existe trois domaines cinétiques distincts conduisant aux premières conclusions suivantes :

- peu après l'établissement des conditions expérimentales, tous les grains de l'agrégat sont dans les mêmes conditions de température et de pression partielle de CO_2 . Ils se comportent donc tous de la même manière et la réaction débute à l'échelle du grain dense avec une vitesse déterminée par une étape limitante du mécanisme de croissance. La plage des degrés d'avancement correspondants varie de [0-0,15] à [0-0,4] quand la température

augmente de 723 à 823 K. C'est dans ce domaine que nous pourrions étudier le modèle de transformation à l'échelle des grains denses (cf. paragraphe III.2.3).

- Au fur et à mesure que la réaction progresse, la taille des grains augmente du fait du coefficient d'expansion volumique ce qui entraîne une diminution de la taille des pores. Les molécules de CO₂ ont donc de plus en plus de mal à atteindre l'intérieur des agrégats, ce qui va entraîner une baisse de la pression partielle de CO₂ au fond des pores (le CO₂ présent est consommé par la réaction). La vitesse devient donc limitée par l'apport de CO₂ au fond des pores. Dans ce domaine, il sera alors nécessaire de prendre en compte en plus de la réaction à l'échelle des grains denses (comme dans le premier domaine), le transport de CO₂ dans la porosité des agrégats ainsi que le transfert de chaleur. Cette modélisation incluant ces phénomènes chimiques et physiques sera détaillée dans la section III.2.4.
- Enfin dans le troisième et dernier domaine, les grains situés dans la zone externe de l'agrégat ont réagi et la porosité s'est fermée. Il s'est donc formé une coquille dense de CaCO₃ à la périphérie des agrégats. Afin d'atteindre le cœur des agrégats, CO₂ doit donc diffuser à travers cette coquille de CaCO₃ (soit en volume, soit aux joints de grains). La modélisation consisterait à un modèle de croissance dont la vitesse serait contrôlée probablement par la diffusion de CO₂ à travers la couche de CaCO₃. Compte tenu des faibles vitesses observées, nous n'aborderons pas l'étude de ce domaine dans la suite.

Enfin, nous avons pu confirmer grâce au test expérimental du « ΦS_m » que la diminution de la surface spécifique, généralement désignée comme étant responsable de la perte de capacité de capture de CO₂ par CaO est une conséquence de l'ensemble du processus et non la cause.

Nous avons vu dans le premier domaine que la vitesse était gouvernée par une étape limitante de croissance. Les paragraphes suivants présentent le choix du modèle de transformation des grains denses, ainsi que la description de ce modèle, et enfin l'application du modèle aux courbes

cinétiques obtenues expérimentalement. Cette modélisation permet alors d'obtenir l'évolution de la réactivité surfacique de croissance avec les variables température de carbonatation et pression partielle de CO_2 . Enfin, un essai de modélisation à l'aide du logiciel CIN4 à l'échelle de l'agrégat dans les domaines I et II est présenté.

III.2.3 Choix d'un modèle à l'échelle du grain dense

A. Choix du modèle

Les résultats de thermogravimétrie nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'un temps de latence pour chaque expérience dans différentes conditions de température et de pression partielle de CO_2 . Ce temps de latence s'avère dans certains cas plus long que la phase rapide de carbonatation (jusqu'au freinage cinétique). On peut en déduire que le premier germe de CaCO_3 à la surface des grains denses de CaO se forme avec difficulté. En revanche, une fois ce premier germe formé, le processus de croissance est relativement rapide (cf. allure des courbes $\alpha(t)$ de la Figure 55). De manière à décrire le début des courbes cinétiques, nous avons donc choisi un modèle à un germe par grain avec une croissance isotrope interne de ce germe.

B. Description du modèle de croissance isotrope à un germe par grain

Comme représenté sur la Figure 86, ce modèle suppose que les grains sont sphériques et que chaque grain se transforme à partir d'un germe unique, apparaissant au temps t_0 (aucun autre germe à $t > 0$). Tous les grains se comportent donc de la même façon. La croissance est isotrope et à développement interne.

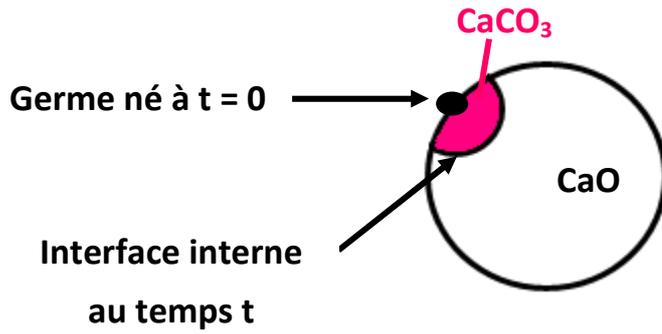


Figure 86 : Schéma du modèle de croissance isotrope à un germe par grain.

L'étape limitante est supposée se dérouler à l'interface interne entre CaO et CaCO₃.

Le calcul de la vitesse de variation du volume de CaO repose sur l'évaluation de l'aire de l'interface CaO/CaCO₃, nommée S_i . Cette dernière est calculée de manière géométrique et correspond à :

Équation 47

$$S_i = 2\pi r^2 \left(1 - \frac{r}{2r_0}\right)$$

A partir de l'Équation 9, et prenant en compte que la croissance est limitée par une étape d'interface interne ($S_m = S_i/n_0$), on a donc pour $d\alpha/dt$ en fonction de r , l'expression :

Équation 48

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{S_i}{n_0} = \frac{2\pi\phi}{n_0} r^2 \left(1 - \frac{r}{2r_0}\right)$$

avec n_0 la quantité de matière à l'instant t_0 et r_0 le rayon initial du grain dense de CaO.

r est calculé à partir de la diminution de volume de CaO. Pour t compris entre τ et t , on a :

Équation 49

$$r = V_{mCaO} \phi (t - \tau)$$

En remplaçant r par l'expression 49 dans l'équation 48, $d\alpha/dt$ devient :

Équation 50

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{2\pi V_{mCaO}^2 \phi^3}{n_0} (t - \tau)^2 \left(1 - \frac{V_{mCaO} \phi}{2r_0} (t - \tau)\right)$$

Comme $n_0 = \frac{V_0}{V_{mCaO}} = \frac{4}{3} \pi \frac{r_0^3}{V_{mCaO}}$, la vitesse de réaction s'exprime par :

Équation 51

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{mCaO}^3\phi^3}{2r_0^3} (t - \tau)^2 \left(1 - \frac{V_{mCaO}\phi}{2r_0} (t - \tau) \right)$$

Par intégration, l'expression du degré d'avancement est alors :

Équation 52

$$\alpha = \frac{V_{mCaO}^3\phi^3}{2r_0^3} (t - \tau)^3 \left(1 - \frac{3V_{mCaO}\phi}{8r_0} (t - \tau) \right)$$

Le détail des calculs est présenté à l'Annexe C.

Le modèle de germination-croissance isotrope à 1 germe par grain « instantanée » conduit à une courbe de vitesse qui présente un maximum en fonction du temps comme celles que nous avons obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique.

Dans les expressions du degré d'avancement (Équation 52) et de la vitesse de réaction (Équation 51) en fonction du temps, quatre grandeurs interviennent : le volume molaire de CaO qui est égal à $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, le rayon initial des grains de CaO qui a été déterminé par observations MEB et qui vaut $1 \mu\text{m}$, et enfin la réactivité surfacique de croissance ϕ et le temps de latence τ qui seront les paramètres ajustables lors de la confrontation du modèle aux courbes expérimentales.

Ce modèle va donc être confronté aux courbes cinétiques obtenues par thermogravimétrie en conditions isothermes et isobares. L'ajustement du modèle se fera du temps t_0 (défini au chapitre II) jusqu'au degré d'avancement correspondant à la fin du domaine I déterminé à l'aide du test du ϕS_m . Ainsi, une valeur de la réactivité surfacique de croissance ϕ pourra être déterminée pour chaque condition expérimentale étudiée ainsi qu'un temps de latence τ .

La modélisation va donc nous permettre d'obtenir les variations de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle en CO_2 et de la température de carbonatation.

C. Comparaison modèle-expérience

Afin d'ajuster au mieux le modèle décrit précédemment aux données expérimentales, le logiciel de modélisation de cinétique chimique hétérogène CIN4 a été utilisé. Ce logiciel a été développé

dans le département PRESSIC du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, en collaboration avec la société ASTEK Rhône-Alpes. Le modèle de croissance isotrope à un germe par grain a donc été implémenté dans le logiciel CIN4.

- **Optimisation**

Nous venons de voir au paragraphe III.2.3.B que le seul paramètre ajustable pour le modèle de croissance isotrope à un germe par grain est la fonction réactivité surfacique de croissance ϕ . Mais les résultats expérimentaux ont également mis en évidence l'existence d'un temps de latence τ . Le module d'optimisation de CIN4 a donc été configuré de manière à ajuster les paramètres ϕ et τ afin d'obtenir le meilleur accord entre les courbes expérimentales et les courbes calculées, et ce pour chaque condition expérimentale.

Cet ajustement est effectué grâce à la méthode des moindres carrés.

- **Résultats de l'optimisation**

L'optimisation a été testée sur des expériences menées aux conditions répertoriées dans le Tableau 10. La simulation est effectuée du temps t_0 (le temps de latence étant inclus) jusqu'à la fin du domaine I mis en évidence par le test du ϕS_m . Le degré d'avancement correspondant à la fin de ce domaine est indiqué, pour les différentes conditions expérimentales, dans le Tableau 10.

Température (K)	Pression partielle de CO ₂ (kPa)	α correspondant à la fin du 1 ^{er} domaine
723	30	0,1
725	5	0,15
748	5	0,2
773	5	0,33
798	5	0,38
823	5	0,42

Tableau 10 : Limite du domaine d'application du modèle à un germe par grain en fonction des conditions expérimentales.

Les courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ sont présentées à la Figure 87 pour l'expérience à 773 K sous 5 kPa de CO_2 (les autres courbes, à différentes températures et pressions partielles de CO_2 sont présentées à l'Annexe D). Les courbes en rouge correspondent aux points expérimentaux et la courbe bleue est issue de la simulation du modèle à un germe par grain.

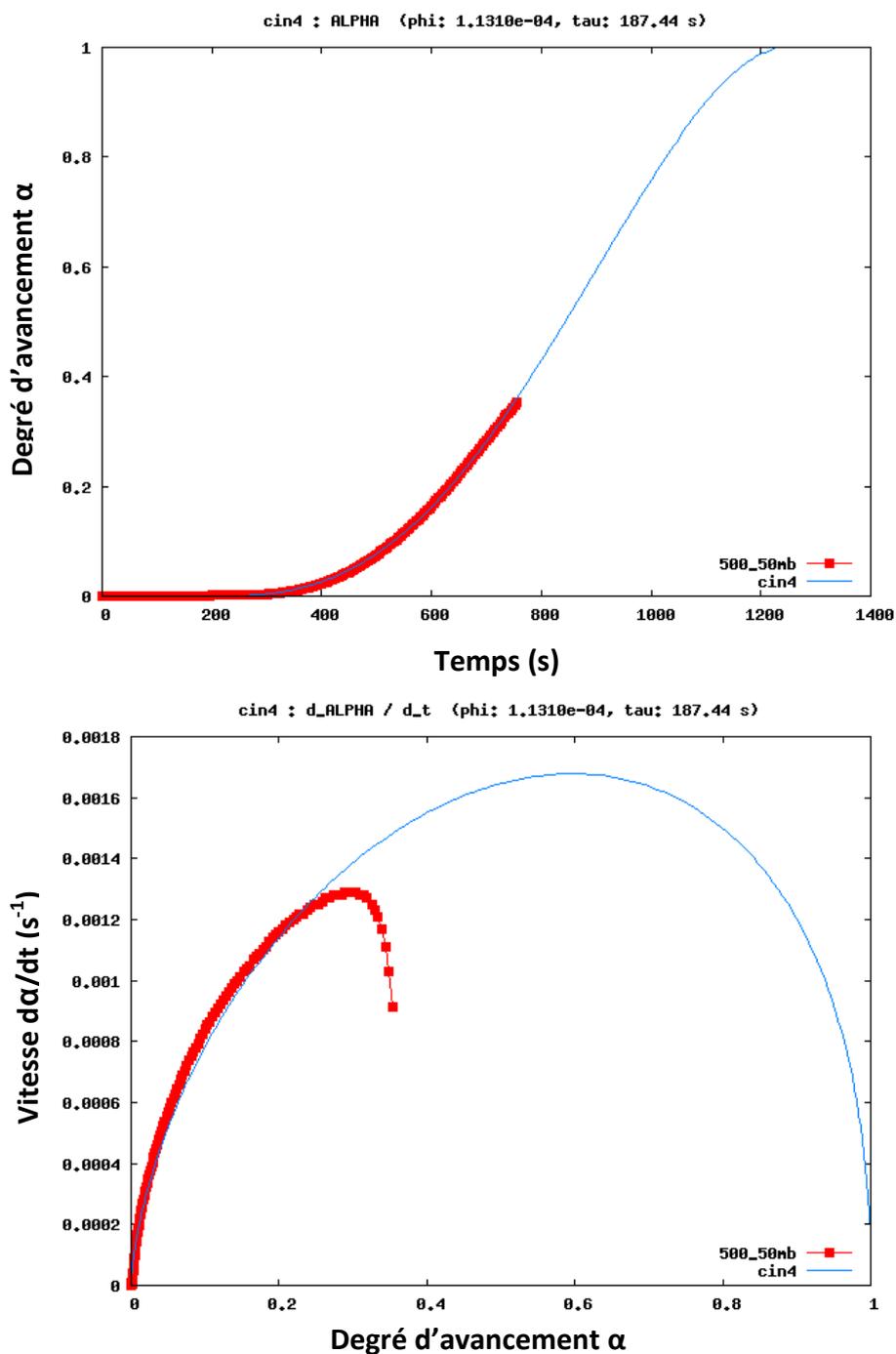


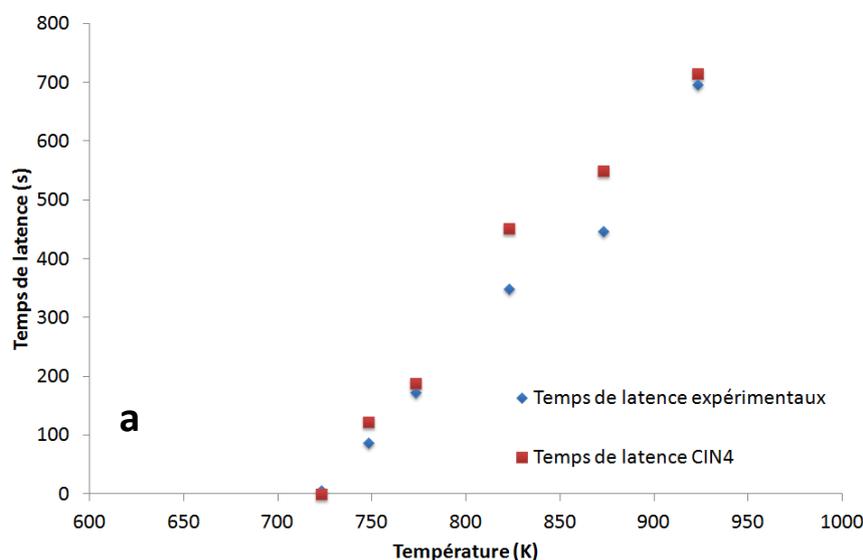
Figure 87 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt$ (α) pour l'expérience à 773 K sous 5 kPa de CO_2 .

La valeur de la réactivité surfacique de croissance ϕ optimale pour cette expérience est égale à $1,131.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le Tableau 11 répertorie, pour chaque condition de température et pression partielle de CO_2 , les valeurs de réactivité surfacique de croissance optimales ainsi que les temps de latence τ_{CIN4} , déterminés par la simulation via CIN4. Les temps de latence expérimentaux (τ_{exp}) déterminés comme indiqué dans le chapitre II, paragraphe II.2.1.C, et à partir desquels les lois $\tau(T,P)$ ont été obtenues (paragraphe III.1.1.C), sont également indiqués dans le Tableau 11.

Température (K)	P(CO_2)(kPa)	ϕ optimales ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	τ_{CIN4} (s)	τ_{exp} (s)
723	30	$3,1240.10^{-4}$	94,655	93
723	5	$9,9127.10^{-5}$	0	6
748	5	$1,2304.10^{-4}$	122,70	87
773	5	$1,1310.10^{-4}$	187,44	172
823	5	$9,9961.10^{-5}$	451,65	348
873	5	$9,5874.10^{-5}$	548,90	447
923	5	$5,9081.10^{-5}$	714	696
923	2	$2,3457.10^{-6}$	1487	1889
923	30	$3,5891.10^{-4}$	255,6	249

Tableau 11 : ϕ optimales et temps de latence à différentes conditions expérimentales, déterminés grâce à la simulation via CIN 4.

Les valeurs des temps de latence τ_{CIN4} et τ_{exp} sont comparés à la Figure 88 en fonction de la température pour une pression partielle de CO_2 de 5 kPa (a) et en fonction de la pression partielle de CO_2 à 923 K (b).



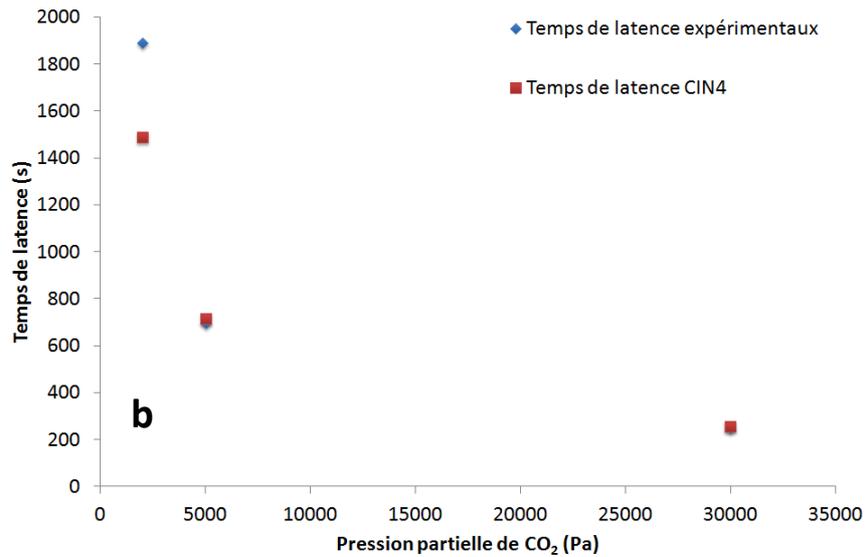


Figure 88 : Temps de latence (τ_{CIN4} et τ_{exp}) en fonction de la température de carbonatation ($P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$) (a) et en fonction de la pression partielle de CO_2 ($T = 923 \text{ K}$) (b).

On constate que les valeurs de ces temps de latence sont assez proches. Nous avons décidé, pour la suite des simulations (modélisation à l'échelle de l'agrégat) d'utiliser les valeurs des temps de latence déterminés expérimentalement.

Remarque: la simulation via CIN4 a été élargie aux conditions expérimentales dans lesquelles le test du « ϕSm » n'a pas été effectué, c'est-à-dire pour lesquelles on ne connaît pas la fin du domaine (I). Néanmoins les résultats obtenus (cf. Annexe D) sont satisfaisants.

- **Lois d'évolution de la réactivité surfacique de croissance ϕ avec la température et la pression partielle de CO_2**

Les résultats de l'optimisation ont permis de déterminer la loi de variation de ϕ en fonction de la température de carbonatation et de la pression partielle de CO_2 .

Dans un premier temps, ϕ a été tracée en fonction de la température (Figure 89) pour une pression partielle de CO_2 P_0 égale à 5 kPa. ϕ diminue de manière linéaire avec la température et suit une loi de type :

Équation 53

$$\phi_T(T) = -3,84261 \cdot 10^{-7} \times T + 4,13767 \cdot 10^{-4}$$

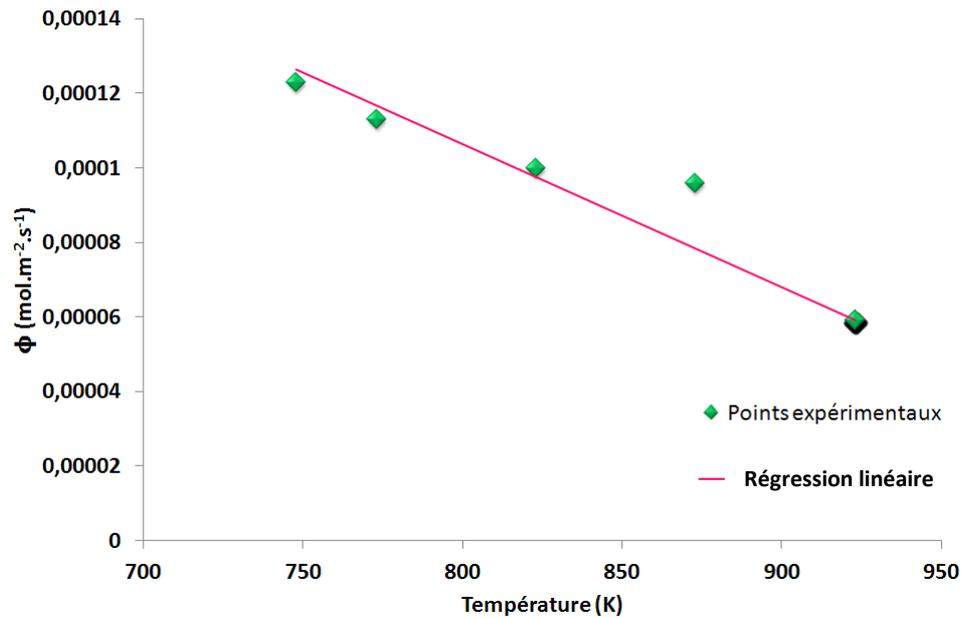


Figure 89 : Evolution de ϕ en fonction de la température pour $P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$.

Dans un second temps, l'évolution de ϕ en fonction de la pression partielle de CO_2 a été étudiée pour une température de carbonatation T_0 de 923 K (Figure 90). Dans ce cas, ϕ augmente avec la pression partielle de CO_2 en suivant une loi de type Langmuir donnée ci-dessous :

Équation 54

$$\phi_P(P) = \frac{1,1905 \cdot 10^{-8} P}{1 + 1,5 \cdot 10^{-6} P}$$

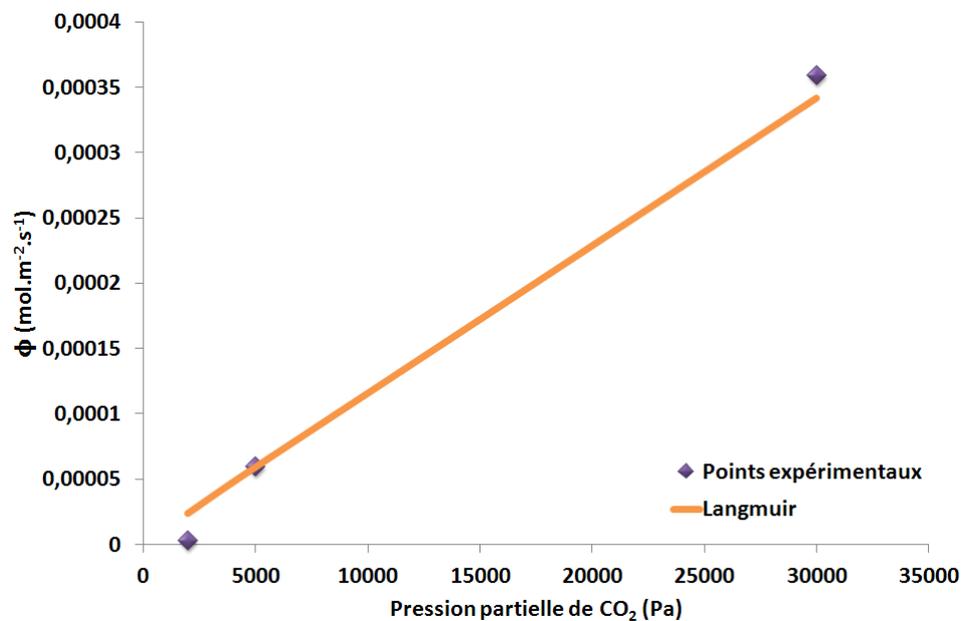


Figure 90 : Evolution de ϕ en fonction de la pression partielle en CO_2 pour $T = 923 \text{ K}$.

A partir des équations 59 et 60, il est possible de déterminer une expression de ϕ en fonction simultanément de la température et de la pression partielle de CO_2 . La loi donnée à l'Équation 55 a ainsi été choisie. Dans cette équation, nous avons fait intervenir le terme d'écart à l'équilibre jouant un rôle important dans la carbonatation de CaO (paragraphe III.2.2.A). Comme le montre la Figure 91, cette expression est en accord avec les résultats expérimentaux.

Équation 55

$$\phi(T, P) = [\phi_T(T) + (\phi_P(P) - \phi_P(P_0))] \times \left(1 - \frac{P^{eq}}{P^{exp}}\right)$$

* Points expérimentaux

— Loi $\phi(T, P) = [\phi_T(T) + (\phi_P(P) - \phi_P(P_0))] \times \left(1 - \frac{P^{eq}}{P^{exp}}\right)$

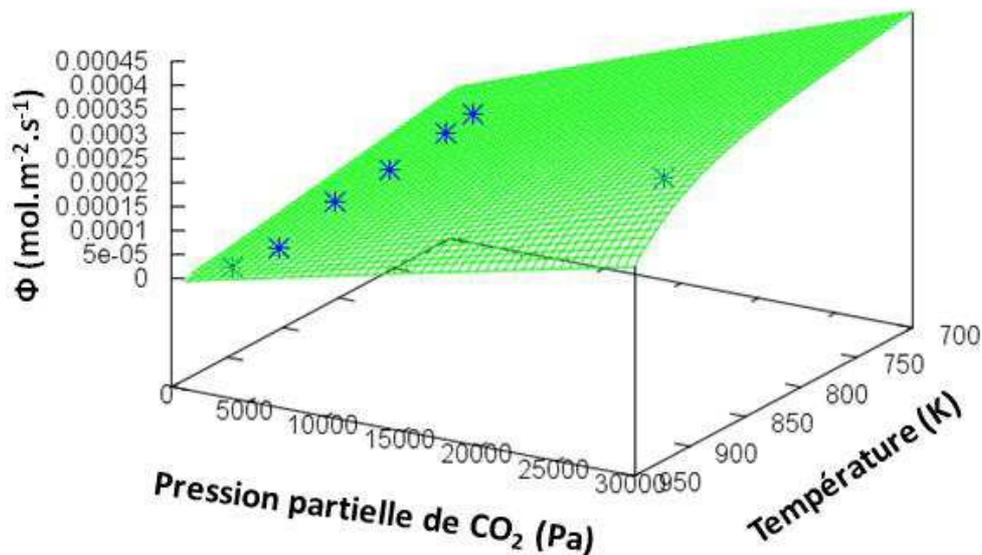


Figure 91 : Comparaison entre les ϕ expérimentaux et les ϕ déterminés à partir de l'équation 61 en fonction de la température et de la pression partielle de CO_2 .

III.2.4 Modélisation à l'échelle de l'agrégat

Afin de décrire le freinage cinétique mis en évidence par les analyses thermogravimétriques (chapitre II, paragraphe II.2.2.), nous avons vu qu'il fallait raisonner à l'échelle de l'agrégat et prendre en compte l'existence d'un gradient de pression partielle de CO_2 à l'intérieur de ces

agrégats. Il est donc nécessaire de coupler la cinétique de réaction à l'échelle des grains denses avec les transferts de matière et de chaleur au sein d'un agrégat. Le logiciel CIN4 permet de procéder à cette modélisation.

A. Hypothèses de modélisation

Le logiciel CIN4 permet de modéliser les réactions solide-gaz à différentes échelles grâce au couplage de la cinétique chimique avec les transferts de matière et de chaleur à l'échelle de l'agrégat et/ou à l'échelle du réacteur. Pour notre étude de la carbonatation de CaO, deux échelles de taille sont prises en compte pour cette modélisation : l'échelle des grains denses et l'échelle de l'agrégat. Nos expériences ayant été réalisées à l'aide de lits fins de poudre, nous ferons l'hypothèse que le comportement de la poudre dans la nacelle est identique à celui d'un agrégat, ce qui revient à supposer que la température et la pression partielle de CO₂ entre les agrégats est la même en tout point de la poudre à un temps donné.

A l'échelle de l'agrégat, les échanges de chaleur et de matière sont régis par les équations de diffusion de la chaleur et des espèces gazeuses.

Les hypothèses suivantes ont été prises en compte :

- les agrégats sont sphériques et isotropes ;
- tous les agrégats ont le même rayon. Celui-ci a été déterminé par les observations au microscope électronique à balayage et fixé à 25 μm ;
- la convection est négligée dans les agrégats. La diffusion est le seul mécanisme de transfert envisagé, aussi bien pour la chaleur que pour la matière ;
- le gaz est considéré comme un gaz parfait ;
- les propriétés physiques à l'échelle de l'agrégat sont supposées constantes au cours du temps.

La modélisation envisagée prend en compte la résolution de deux équations bilan :

- le problème thermique dans l'agrégat. Compte tenu de la sphéricité de l'agrégat, la température le long d'un rayon est calculée, et un flux nul au centre de l'agrégat ainsi qu'une température imposée en frontière externe sont adoptées ;
- l'équation de conservation pour l'espèce gazeuse réactive. Compte tenu toujours de la première hypothèse, la pression partielle le long d'un rayon est calculée, et un flux nul au centre de l'agrégat ainsi qu'une pression partielle imposée en frontière externe sont adoptées.

Chaque grain dense de l'agrégat se transforme selon le modèle cinétique appliqué qui est celui à un germe par grain suivi d'une croissance isotrope, modèle décrit précédemment (cf. chapitre III, paragraphe III.2.3.B). Sur une couronne de l'agrégat, tous les grains se comportent de la même manière, la température et la pression partielle de CO_2 à leur surface étant la même à un instant donné.

A chaque instant et à chaque endroit dans l'agrégat, la connaissance de T et $P(\text{CO}_2)$ permet de déterminer la vitesse de réaction $d\alpha/dt$ d'un grain à l'aide du modèle cinétique et des lois $\phi(T,P)$ et $\tau(T,P)$. Cette vitesse de réaction permet de déterminer les sources thermiques et les sources de pression partielle dues à la réaction chimique. La résolution des équations de conservations de la chaleur et de matière permet alors de calculer les nouvelles températures et pression partielle en chaque point. Le calcul peut alors passer au pas de temps suivant.

De ce fait, les données suivantes sont nécessaires:

- les variations de ϕ et τ avec la pression partielle de CO_2 et la température de carbonatation, déterminées précédemment (cf. paragraphe III.1.1.C et III.2.3.C) ;
- l'évolution de la porosité et du rayon des pores avec le degré d'avancement de la réaction et avec la température;
- la conductivité thermique du milieu granulaire ;
- les capacités calorifiques et les enthalpies de formation des constituants du système (CaO , CaCO_3 , CO_2) déjà mentionnées au chapitre II, paragraphe II.2.1 ;

- le coefficient de diffusion de CO_2 dans les pores de l'agrégat.

Les paragraphes suivants présentent la détermination des lois d'évolution de la porosité, du rayon des pores, du coefficient de diffusion et de la conductivité thermique.

B. Evolution de la porosité avec le degré d'avancement de la réaction

Dans ce qui suit, nous distinguerons le volume de solide et le volume de l'agrégat, ce dernier comprenant le volume de pores en plus du volume de solide. On notera :

- V_0 le volume initial de CaO solide ;
- V_a le volume de l'agrégat, considéré comme constant tout au long de la réaction ;
- ϵ_0 la porosité initiale ;
- $\epsilon(\alpha)$ la porosité au degré d'avancement α ;
- $V(\alpha)$ le volume de solide au degré d'avancement α ;
- $V_{\text{CaO}}(\alpha)$ le volume de CaO au degré d'avancement α ;
- $V_{\text{CaCO}_3}(\alpha)$ le volume de CaCO_3 au degré d'avancement α ;
- n_0 le nombre de moles initiales de CaO ;
- $n_{\text{CaO}}(\alpha)$ le nombre de moles de CaO au degré d'avancement α ;
- $n_{\text{CaCO}_3}(\alpha)$ le nombre de moles de CaCO_3 au degré d'avancement α ;
- $V_{m\text{CaCO}_3}$ le volume molaire de CaCO_3 .

Pour une valeur de α donnée, la porosité ϵ est définie par :

$$\text{Équation 56}$$
$$\epsilon(\alpha) = \frac{V_a - V(\alpha)}{V_a} = 1 - \frac{V(\alpha)}{V_a}$$

Quant au volume de solide au degré d'avancement α , il dépend du volume de CaO et de CaCO_3 :

$$\text{Équation 57}$$
$$V(\alpha) = V_{\text{CaO}}(\alpha) + V_{\text{CaCO}_3}(\alpha)$$

Il existe une relation entre V_{CaO} et le degré d'avancement :

$$\text{Équation 58}$$

$$\alpha = 1 - \frac{n_{CaO}(\alpha)}{n_0} = 1 - \frac{V_{CaO}(\alpha)}{V_0}$$

De même :

$$\text{Équation 59}$$

$$\alpha = \frac{n_{CaCO_3}(\alpha)}{n_0} = \frac{V_{CaCO_3}(\alpha)}{n_0 V_{mCaCO_3}}$$

On obtient donc, pour le volume de solide au degré d'avancement α :

$$\text{Équation 60}$$

$$V(\alpha) = V_0(1 - \alpha) + n_0 V_{mCaCO_3} \alpha$$

Or le coefficient d'expansion volumique z étant $\frac{V_{mCaCO_3}}{V_{mCaO}}$ (cf. Équation 2), l'expression du volume de solide au degré d'avancement α devient :

$$\text{Équation 61}$$

$$V(\alpha) = V_0[1 + (z - 1)\alpha]$$

D'où :

$$\text{Équation 62}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_0}{V_a}[1 + (z - 1)\alpha]$$

Or, le volume initial de CaO est égal à :

$$\text{Équation 63}$$

$$V_0 = V_a(1 - \varepsilon_0)$$

De ce fait, on obtient pour l'expression de la porosité en fonction du degré d'avancement :

$$\text{Équation 64}$$

$$\varepsilon(\alpha) = 1 - (1 - \varepsilon_0)[1 + (z - 1)\alpha]$$

Concernant la porosité initiale, nous l'avons prise égale à 0,36 qui correspond à la porosité limite déterminée par Scott et al. [89] pour un empilement aléatoire de sphères de même diamètre. Cette valeur est en accord avec la porosité initiale d'une poudre de CaO utilisée dans l'étude de

l'hydratation de CaO par Serris et al. [28]. Néanmoins, nous verrons au paragraphe III.2.5 que la simulation des courbes par CIN4 est fortement dépendante de cette valeur initiale de la porosité.

C. Expression du rayon des pores en fonction de la porosité et du degré d'avancement

Afin de déterminer l'évolution du rayon moyen des pores \bar{r}_p dans les agrégats, plusieurs facteurs doivent être pris en compte :

- le rayon moyen initial des pores \bar{r}_{p0} lorsque $\alpha = 0$. Celui-ci a été évalué à 0,6 μm . Cette valeur correspond à la taille de cavités calculée dans le cas d'un empilement dense de grains ;
- la diminution de la porosité et du rayon moyen des pores au cours de la réaction, mise en évidence par les analyses BJH (chapitre II, paragraphe II.3.4.B) ;
- le degré d'avancement α_{frein} auquel se produit le freinage cinétique pour chaque température de carbonatation. Cette valeur est comprise entre 0,2 pour une température de 723 K et 0,74 pour une température de 923 K sous 5 kPa de CO_2 .

Les variations du rayon moyen des pores au cours de la réaction dépendent donc de la température de carbonatation et du degré d'avancement de la réaction. La loi d'évolution du rayon moyen des pores au cours de la carbonatation devra donc faire intervenir ces deux paramètres. Pour ce faire, les hypothèses suivantes ont été émises :

- le rayon moyen des pores diminue quand le degré d'avancement augmente ;
- à α_{frein} on considérera que le rayon moyen des pores est égal au rayon d'une molécule de CO_2 ($r_{\text{CO}_2} \approx 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [90]) ;
- pour $\alpha > \alpha_{\text{frein}}$, le rayon moyen des pores \bar{r}_p tend vers 0 ;
- l'expression de α_{frein} en fonction de la température est du type : $aT+b$.

D'où la loi :

Équation 65

$$\bar{r}_p = \bar{r}_{p0} \exp\left(\frac{\alpha}{aT + b}\right)$$

avec $\bar{r}_p(\alpha_{frein}) = r_{CO_2}$

L'équation donnant l'évolution de α_{frein} avec la température de carbonatation utilisée est, nous le rappelons, la suivante :

Équation 36

$$\alpha_{frein} = 2,552. 10^{-3} T - 1,615$$

avec T en kelvin.

Pour $\alpha_{frein} = \alpha$, on a donc depuis l'Équation 65 :

Équation 66

$$\alpha_{frein} = \text{Ln}\left(\frac{r_{CO_2}}{\bar{r}_{p0}}\right) \times (aT + b)$$

Par analogie entre les équations 36 et 66, il est possible des calculer les coefficients a et b :

$$a = \frac{2,552. 10^{-3}}{\text{Ln}\left(\frac{r_{CO_2}}{\bar{r}_{p0}}\right)} = -3,4137. 10^{-4}$$

et

$$b = \frac{-1,615}{\text{Ln}\left(\frac{r_{CO_2}}{\bar{r}_{p0}}\right)} = 2,1603. 10^{-1}$$

Finalement, l'évolution de \bar{r}_p (en m) avec le degré d'avancement de la réaction et la température de carbonatation est donc donnée par :

Équation 67

$$\bar{r}_p = 0,6. 10^{-6} \times \exp\left(\frac{\alpha}{-3,4137. 10^{-4}T + 2,1603. 10^{-1}}\right)$$

La Figure 92 représente les variations de \bar{r}_p en fonction du degré d'avancement pour les températures de carbonatation étudiées.

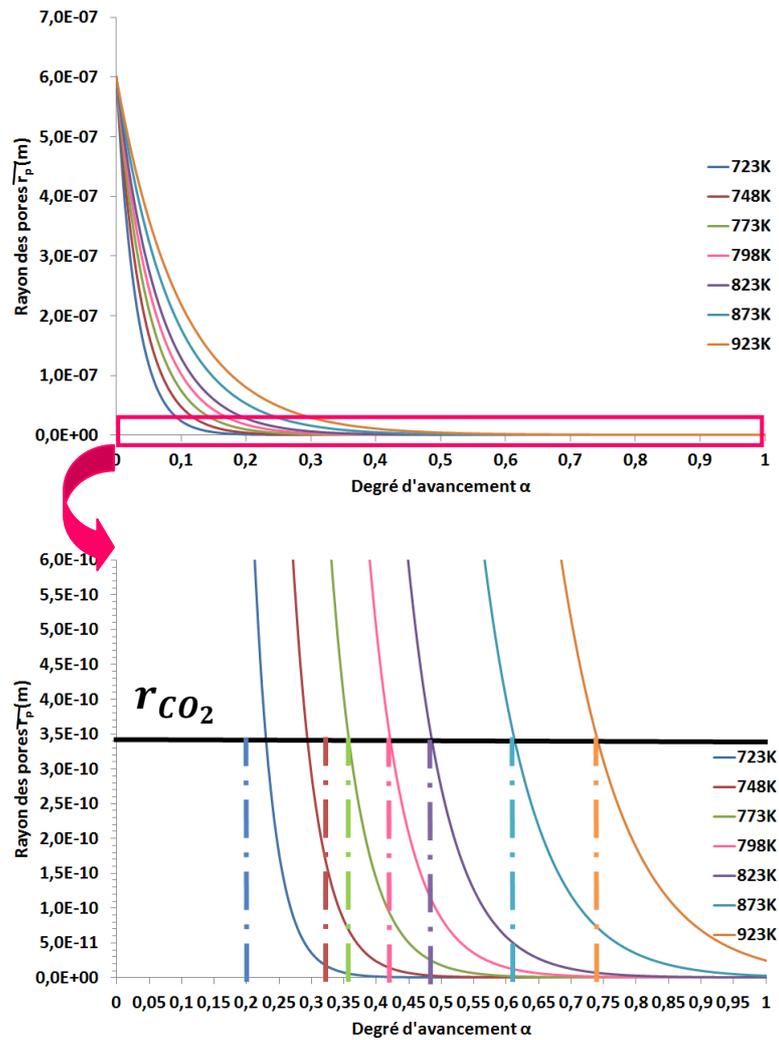


Figure 92 : Variation du rayon moyen des pores en fonction du degré d'avancement de la carbonatation pour différentes températures. Les lignes en pointillés représentent les valeurs de α_{frein} pour chaque température de carbonatation.

La Figure 92 (b) permet de vérifier que pour chaque α_{frein} , \bar{r}_p correspond bien à r_{CO_2} .

Remarque : la loi d'évolution de α_{frein} n'étant établie qu'en fonction de la température, la modélisation à l'échelle de l'agrégat ne se fera que pour une pression partielle de CO_2 de 5 kPa.

D. Diffusion du CO_2 au sein de l'agrégat

Le transfert de matière dans un milieu poreux est principalement déterminé par les caractéristiques de ce milieu, à savoir la taille des pores et la distribution de taille des pores. Les

deux types de diffusion, qui sont présentés à la Figure 93, sont les suivants : la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen [91].

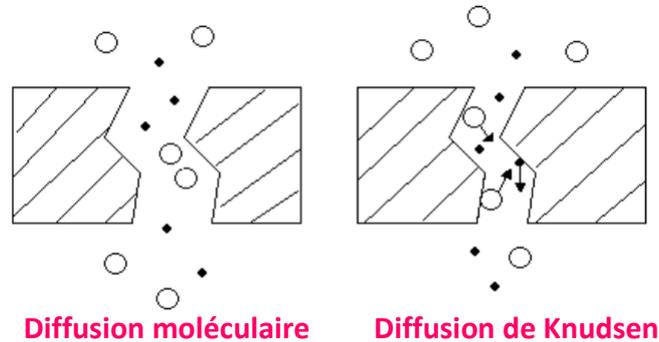


Figure 93 : Illustration de deux types de diffusion dans un milieu poreux [91].

Le coefficient de diffusion moléculaire du mélange gazeux a été calculé en se basant sur la théorie de diffusion de Chapman-Enskog [92] . En considérant les gaz comme parfaits, l'expression du coefficient de diffusion moléculaire du mélange He/CO₂ est donnée par (en m².s⁻¹) :

Équation 68

$$D_{He/CO_2} = 0,001858 \times 10^{-4} \times \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_{CO_2}} + \frac{1}{M_{He}} \right)}}{P \sigma_{He/CO_2}^2 \Omega_{D,He/CO_2}}$$

avec P, la pression totale en atm égale à 1, M_{He} et M_{CO₂} , les masses molaires respectives de l'hélium et du dioxyde de carbone, T la température en Kelvin, $\Omega_{D,He/CO_2}$ l'intégrale de collision et σ_{He/CO_2} le coefficient de collision du mélange CO₂/He.

L'intégrale de collision est une fonction tabulée de la température réduite $kT/\epsilon_{He/CO_2}$ dont les valeurs ont été reportées par Satterfield et al. [93], k étant la constante de Boltzmann ($k = 1,2807 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$). Les coefficients de collision utilisés ici (σ_{He/CO_2} et ϵ_{He/CO_2}) interviennent dans l'expression d'un potentiel d'interaction de Lennard-Jones. Ces paramètres sont issus d'expériences de mesure de diffusions généralement difficiles. On se contente ainsi des estimations suivantes :

Équation 69

$$\sigma_{He/CO_2} = \frac{1}{2} (\sigma_{CO_2} + \sigma_{He})$$

avec $\sigma_{CO_2} = 3,996 \cdot 10^{-10}$ m et $\sigma_{He} = 2,576 \cdot 10^{-10}$ m ce qui donne $\sigma_{He/CO_2} = 3,286 \cdot 10^{-10}$ m [93].

De même, on considérera :

Équation 70

$$\epsilon_{He/CO_2} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$$

avec $\epsilon_{He} = 1,022 \cdot 10^{-22}$ et $\epsilon_{CO_2} = 2,6239 \cdot 10^{-21}$ ce qui conduit à $\epsilon_{He/CO_2} = 5,178 \cdot 10^{-22}$.

D'après Satterfield et al. [93], pour une température de 923 K, on a $\Omega_{D,He/CO_2} = 0,6436$. Cette valeur évoluant très peu dans notre gamme de température (de 0,6436 à 0,67), nous la considérerons comme une constante.

De ce fait, l'expression du coefficient de diffusion moléculaire du mélange gazeux en fonction de la température, en $m^2 \cdot s^{-1}$, est donnée par :

Équation 71

$$D_{He/CO_2} = 1,396 \cdot 10^{-8} \times T^{3/2}$$

Le coefficient de diffusion de Knudsen est utilisé dans le cas où la densité des gaz est faible ou lorsque les pores sont de petite taille. Les molécules de gaz entrent alors en collision avec les parois des pores de manière plus fréquente qu'entre elles. Dans le cas où le rayon des pores cylindriques est supérieur à $10 \cdot 10^{-10}$ m, le coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2 \cdot s^{-1}$) est exprimé de la manière suivante :

Équation 72

$$D_{Kn} = \frac{2}{3} \times \bar{v} = \frac{2}{3} \times \bar{r}_p \times \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

avec \bar{v} la vitesse moléculaire moyenne du dioxyde de carbone. En combinant les équations 67 et 72, on obtient :

Équation 73

$$D_{Kn} = 4 \cdot 10^{-7} \times \exp\left(\frac{\alpha}{-3,4137 \cdot 10^{-4} T + 2,1603 \cdot 10^{-1}}\right) \times \sqrt{0,4814 T}$$

Sur la Figure 94, nous avons représenté les coefficients de diffusion moléculaire et de Knudsen en fonction du moyen rayon \bar{r}_p des pores. L'un n'étant pas très supérieur à l'autre, il est donc nécessaire de calculer un coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) [93] :

$$\text{Équation 74} \\ \frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{He/CO_2}}$$

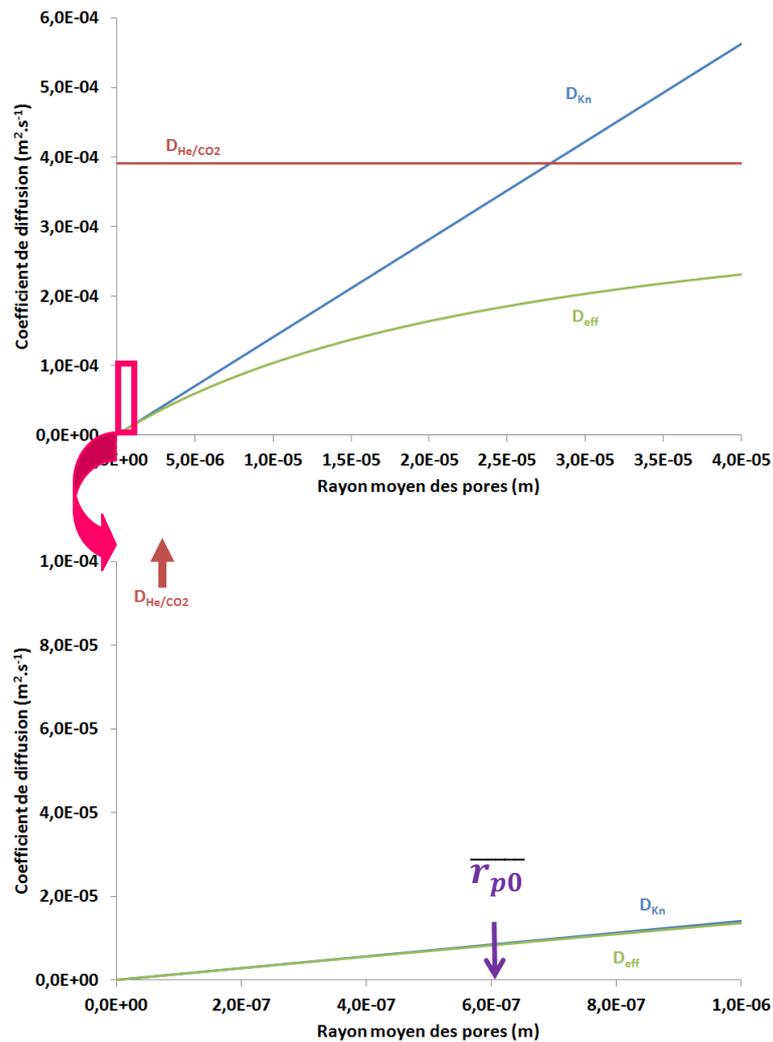


Figure 94 : Courbe représentant l'évolution des coefficients de diffusion (Knudsen et moléculaire) et coefficient de diffusion effectif en fonction du rayon moyen des pores.

On constate néanmoins que pour la gamme de rayons de pores moyens au cours de la carbonatation, $D_{eff} = D_{Kn}$. Seule la diffusion de Knudsen intervient donc.

E. Conductivité thermique du milieu granulaire

Concernant la modélisation à l'échelle de l'agrégat, il est nécessaire de connaître la conductivité thermique (λ) du milieu granulaire. L'expression de cette conductivité est donnée par :

Équation 75

$$\lambda_{m.granulaire} = \varepsilon \times \lambda_{mélange\ gazeux} + (1 - \varepsilon)\lambda_{milieu\ solide}$$

La conductivité thermique du milieu granulaire est fonction de la porosité ε qui évolue au cours de la réaction de carbonatation, de la conductivité thermique du mélange gazeux CO_2/He ($\lambda_{mélange\ gazeux}$) et de celle du solide (λ_{solide}).

- **Conductivité thermique du solide**

Le solide est composé :

- au temps t_0 (donc à $\alpha = 0$) uniquement de CaO ;
- au temps t , d'un mélange de CaO et CaCO_3 ;
- au temps t_f (donc à $\alpha = 1$) uniquement de CaCO_3 .

De ce fait, la conductivité thermique du système solide pourra s'écrire :

Équation 76

$$\lambda_{solide} = \alpha\lambda_{CaCO_3} + (1 - \alpha)\lambda_{CaO}$$

Les valeurs de la conductivité thermique de CaO (λ_{CaO}) et CaCO_3 (λ_{CaCO_3}) ont été trouvées dans la littérature ([94; 95]) et sont présentées respectivement aux Tableaux 12 et 13 pour différentes températures.

Température (K)	λ_{CaO} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
373	15,2
473	11,1
673	9,19
873	8,30
1073	8
1273	7,8

Tableau 12 : Valeurs des conductivités thermiques de CaO à différentes températures [94].

Température (K)	λ_{CaCO_3} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
629	17
740	6,5
819	4,6
919	3,6

Tableau 13 : Valeurs des conductivités thermiques de $CaCO_3$ à différentes températures [95].

Afin de déterminer les lois de dépendance des conductivités thermiques de CaO et $CaCO_3$ en fonction de la température, les valeurs de conductivité thermique ont été tracées à la Figure 95 en fonction de la température.

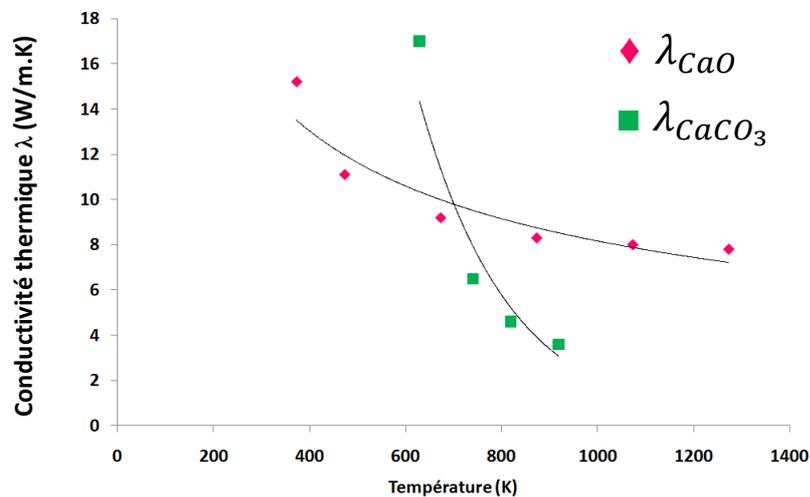


Figure 95 : Conductivités thermiques de CaO et $CaCO_3$ en fonction de la température.

Ainsi la conductivité thermique de CaO en fonction de la température suit une loi puissance du type :

$$\text{Équation 77}$$

$$\lambda_{CaO} = 277,93 T^{-0,511}$$

Quant à celle de $CaCO_3$, elle suit une loi exponentielle du type :

$$\text{Équation 78}$$

$$\lambda_{CaCO_3} = 409,29 e^{-0,005T}$$

L'équation donnant la conductivité thermique du système solide devient donc :

$$\text{Équation 79}$$

$$\lambda_{solide} = \alpha \times 409,29 e^{-0,005T} + (1 - \alpha)277,93 T^{-0,511}$$

- **Conductivité thermique du mélange gazeux**

On considérera que le mélange gazeux est composé uniquement d'hélium et de dioxyde de carbone, négligeant ainsi la vapeur d'eau (pour rappel, la pression partielle de vapeur d'eau est fixée à 2 kPa pour toutes les expériences).

Il est tout d'abord nécessaire de déterminer la conductivité thermique de chacun des gaz. Pour cela, on se base une nouvelle fois sur la théorie cinétique de Chapman-Enskog :

Équation 80

$$\lambda = 1,989.10^{-4} \times \frac{\sqrt{T}}{\sigma^2 \Omega}$$

Ici, la conductivité thermique est en $\text{cal.s}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$, de ce fait, concernant la conductivité thermique du CO_2 (en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), on obtient [92] :

Équation 81

$$\lambda_{\text{CO}_2} = 8,33.10^{-6} \times \frac{\sqrt{\frac{T}{44}}}{3,996}$$

Pour ce qui est de la conductivité thermique de l'hélium, on a alors :

Équation 82

$$\lambda_{\text{He}} = 8,33.10^{-6} \times \frac{\sqrt{\frac{T}{4}}}{2,576}$$

La conductivité thermique pour un mélange gazeux à molécules non polaires à basse pression peut alors être estimée par la formule de Wilke [92] :

Équation 83

$$\lambda_{\text{mélange}} = \sum_{i=1}^{N_{cg}} \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{i=1}^{N_{cg}} x_j \Phi_{ij}}$$

avec x_i et x_j respectivement les proportions des gaz i et j , N_{cg} le nombre de constituants gazeux et Φ_{ij} un coefficient égal à :

Équation 84

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2$$

avec M_i et M_j les masses molaires respectives des gaz i et j en g.mol^{-1} et η_i et η_j les viscosités respectives des fluides i et j en Pa s .

Remarque : les viscosités respectives de l'hélium et du dioxyde de carbone sont égales à $1,8.10^{-4}$ et $1,462.10^{-4} \text{ Pa s}$.

Ceci permet d'obtenir pour le mélange gazeux CO_2/He :

Équation 85

$$\lambda_{\text{gaz}} = \lambda_{\text{CO}_2/\text{He}} = 1,031.10^{-6} \times \sqrt{\frac{T}{44}} + 2,414.10^{-6} \sqrt{\frac{T}{4}}$$

- **Conductivité thermique du milieu granulaire**

En combinant les équations 64, 75, 79 et 85, la conductivité thermique du milieu granulaire en fonction du degré d'avancement et de la température est donnée par :

Équation 86

$$\begin{aligned} \lambda_{m.\text{granulaire}} = & [1 - (1 - \epsilon_0)(1 - \alpha + z\alpha)] \times \left[1,031.10^{-6} \times \sqrt{\frac{T}{44}} + 2,414.10^{-6} \sqrt{\frac{T}{4}} \right] \\ & + [1 - (1 - (1 - \epsilon_0)(1 - \alpha + z\alpha))] \\ & \times [\alpha \times 409,29 e^{-0,005T} + (1 - \alpha)277,93 T^{-0,511}] \end{aligned}$$

III.2.5 Résultats de la modélisation à l'échelle de l'agrégat

A. Comparaison modèle-expérience

L'ensemble des paramètres détaillés au paragraphe précédent a été pris en compte afin de modéliser la carbonatation à l'échelle de l'agrégat grâce à CIN4.

A l'issue de cette simulation, il a été mis en évidence que le modèle dépendait fortement de la valeur de la porosité initiale, à savoir ϵ_0 . De ce fait, les résultats obtenus pour des simulations avec ϵ_0 égale à 0,30, 0,36 et 0,43 sont présentés à la Figure 96 pour trois températures de carbonatation : 723, 748 et 923 K sous 5 kPa de CO_2 . Les résultats pour les autres températures sont présentés à l'Annexe E.

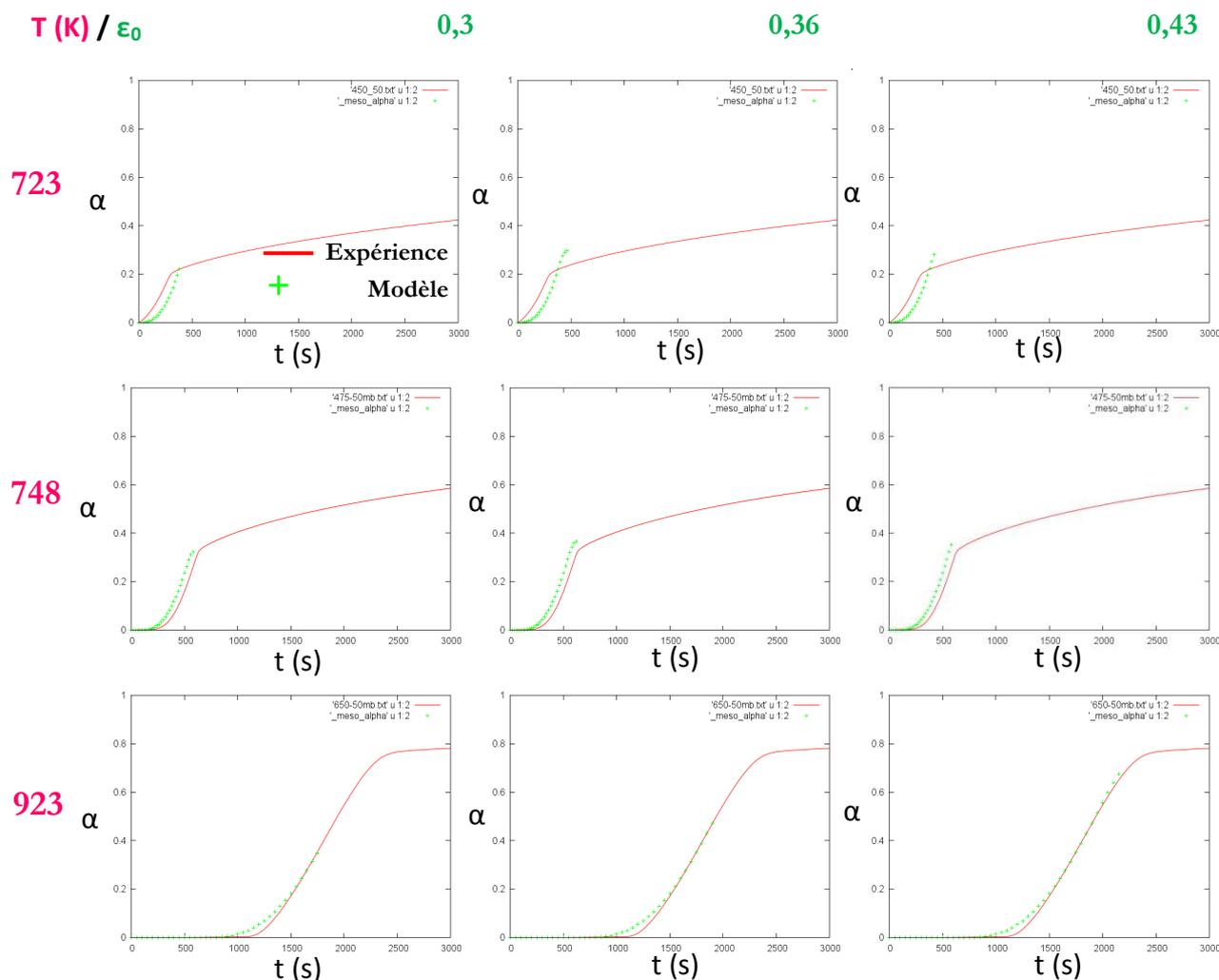


Figure 96 : Simulation avec CIN4 de la carbonatation de CaO à différentes températures de carbonatation et pour différentes valeurs de la porosité initiale sous 5 kPa de CO_2 (Courbe rouge : expérience, points verts : modèle).

La Figure 96 montre que pour une valeur de porosité initiale égale à 0,43, les résultats de la simulation avec CIN4 présentent une bonne concordance avec les courbes expérimentales pour l'ensemble des températures testées (cf. Annexe E). En effet, la simulation s'arrête à un degré d'avancement correspondant au freinage cinétique mis en évidence sur les courbes

expérimentales. Le domaine (I) de la carbonatation ainsi que le début du domaine (II) ont donc pu être simulés par la modélisation à l'échelle de l'agrégat faisant intervenir porosité, rayon moyen des pores, diffusion du mélange gazeux, conductivité thermique et température de carbonatation.

Remarque : les simulations étant fortement dépendantes de ε_p , il serait intéressant d'obtenir expérimentalement cette valeur par porosimétrie par intrusion de mercure.

B. Evolution de la pression partielle de CO₂ au sein d'un agrégat

La modélisation via CIN4 nous a également permis de simuler l'évolution de la pression partielle de CO₂ au sein d'un agrégat. La Figure 97 représente ainsi la pression partielle de CO₂ en fonction du rayon de l'agrégat, de l'extérieur vers le cœur de l'agrégat pour une carbonatation à 923 K ($P_{CO_2}^{eq} = 1000 Pa$) sous 5 kPa de CO₂.

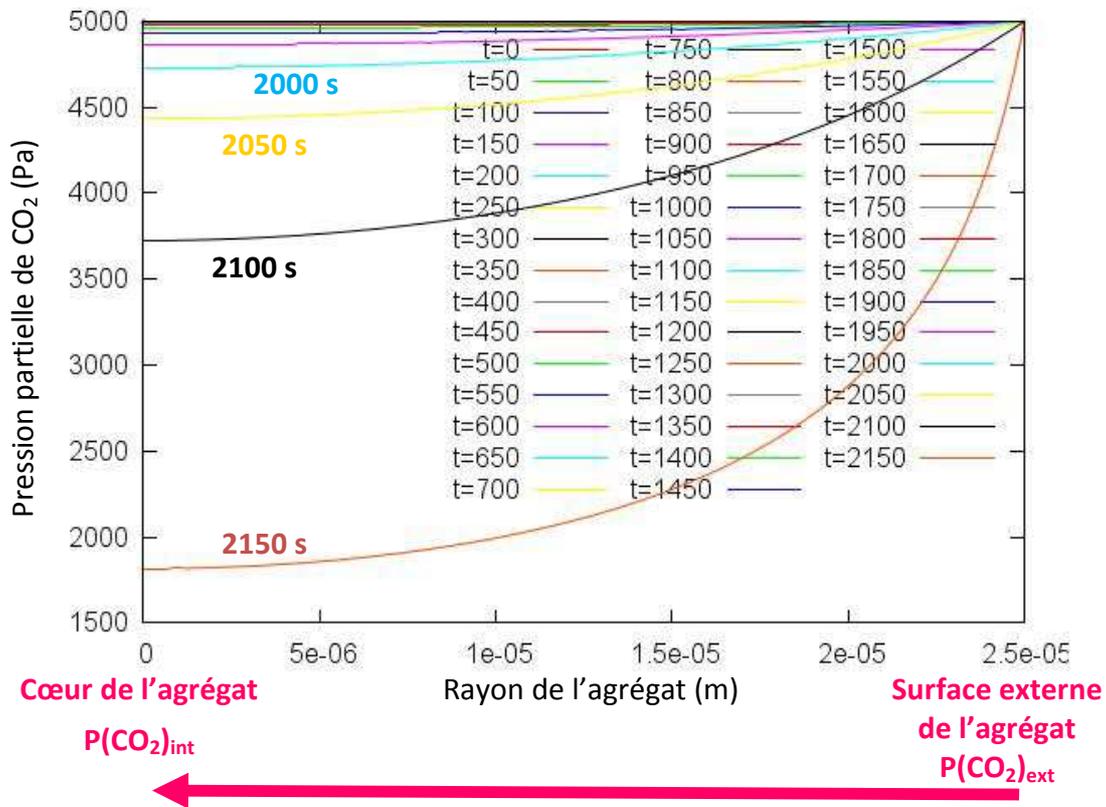


Figure 97 : Champs de pression partielle de CO₂ à l'intérieur de la porosité intra-agrégat à 44 instants différents (de 0 à 2150 secondes). Carbonatation à 923 K sous 5 kPa de CO₂.

On constate que pour les pas de temps initiaux (0-1900 secondes), le dioxyde de carbone diffuse rapidement au sein de l'agrégat. Il n'y a ainsi pas de gradient de pression partielle de CO₂ dans les pores. En revanche, à des pas de temps plus avancés (1900-2150 secondes), c'est-à-dire lorsqu'on se rapproche du frein cinétique, la pression partielle de CO₂ diminue au cœur de l'agrégat créant un gradient de pression. Ceci est donc bien en accord avec les hypothèses émises au paragraphe III.2.2. L'évolution de la température au sein d'un agrégat a également été simulée via CIN4. On a alors pu constater que, quelque soit la température d'expérimentation, cette variable restait constante à l'intérieur de l'agrégat ($T_{\text{int}} \approx T_{\text{ext}}$).

III.3 Conclusion

A l'issue du paragraphe II, nous avons mis en évidence trois domaines cinétiques de carbonatation :

- le domaine (I) où la réaction débute à l'échelle du grain dense avec une vitesse déterminée par une étape limitante du mécanisme de croissance. Pour décrire ce domaine, nous avons choisi un modèle de croissance isotrope à un germe par grain qui nous a permis d'obtenir l'évolution de la réactivité surfacique de croissance avec les variables température de carbonatation et pression partielle de CO₂ ;
- le domaine (II), où il a été nécessaire de prendre en compte en plus de la réaction à l'échelle des grains denses (comme dans le premier domaine), le transport de CO₂ dans la porosité des agrégats ainsi que le transfert de chaleur ;
- le domaine (III) correspondant à la formation d'une coquille dense de CaCO₃ à la périphérie des agrégats. Afin d'atteindre le cœur des agrégats, CO₂ doit diffuser à travers cette coquille de CaCO₃ (soit en volume, soit aux joints de grains).

La simulation, à l'aide de CIN4, à l'échelle de l'agrégat nous a permis de modéliser le domaine (I) de la carbonatation ainsi que la première partie du domaine (II). L'intérêt de cette approche est de pouvoir simuler le freinage cinétique. En effet, on constate sur la Figure 98 que la simulation à l'échelle du grain dense (ici dans le cas d'une carbonatation à 748K sous 5 kPa de CO₂) atteint un degré d'avancement maximal de 1, degré d'avancement jamais atteint au cours des expérimentations à cause du freinage cinétique à α_{frein} égal à 0,32 (dans ces conditions de température et pression partielle). Le modèle à l'échelle de l'agrégat poreux simule assez bien, en revanche, ce brusque ralentissement de la carbonatation. Or, le principal inconvénient de cette approche réside dans la loi d'évolution du rayon moyen des pores \bar{r}_p en fonction du degré d'avancement déterminé au paragraphe III.2.4.C (Équation 67). En effet, cette dernière est empirique et découle directement de α_{frein} . De plus, \bar{r}_p ne correspond pas en fait au rayon moyen mais au rayon pour lequel la diffusion dans les pores devient impossible. Il serait ainsi nécessaire d'inclure au modèle une distribution du rayon des pores dans l'agrégat [73].

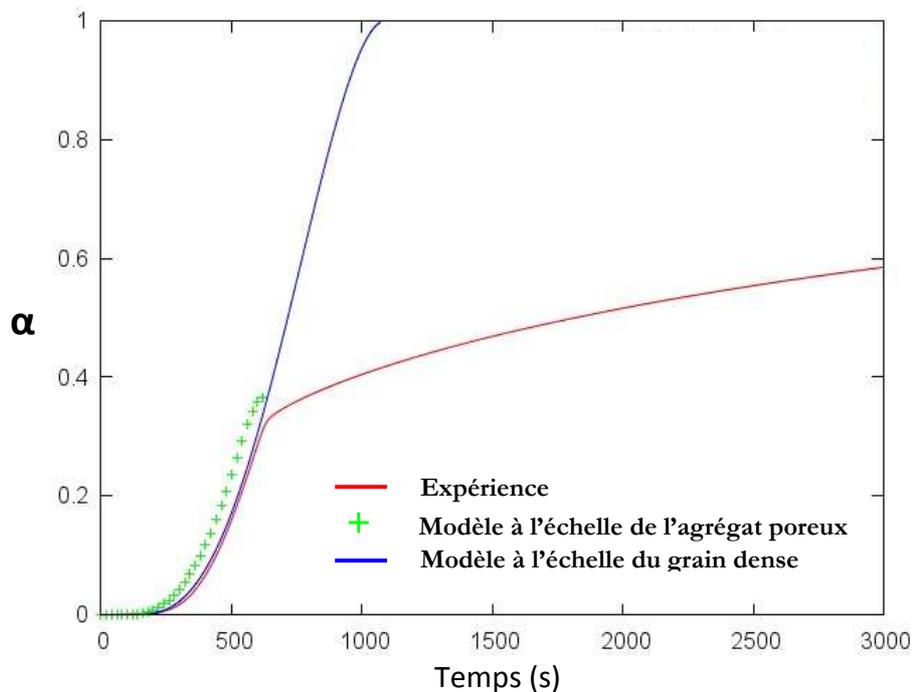


Figure 98 : Courbes $\alpha=f(t)$ pour une carbonatation à 748 K sous 5 kPa de CO₂ (Courbe expérimentale en rouge, modèle à l'échelle de l'agrégat poreux en vert et modèle à l'échelle du grain dense en bleu).

Néanmoins, la fin de la réaction, c'est-à-dire après le freinage cinétique, n'a pas été simulée (fin du domaine (II) + domaine (III)). Or on peut constater que plus la température de carbonatation augmente, plus le freinage cinétique intervient de manière tardive mais est également davantage « prononcé ». En effet, à « haute » température, le freinage cinétique entraîne une stagnation du degré d'avancement plus importante qu'à « basse » température. Il est probable que lorsque α_{frein} augmente (quand la température augmente) l'épaisseur de la couche dense de CaCO_3 est plus importante, d'où une plus forte stagnation, malgré un coefficient de diffusion plus élevé. Ainsi pour simuler la totalité de la réaction, nous pensons qu'il faudrait envisager une modélisation qui consisterait à un modèle de croissance au niveau de l'agrégat dont la vitesse serait contrôlée probablement par la diffusion de CO_2 à travers la couche de CaCO_3 [83].

On peut également ajouter que la simulation de la réaction n'a pas été faite à l'échelle du réacteur, ne prenant pas ainsi en compte les effets du transfert de chaleur ou de diffusion à travers la nacelle de la thermobalance. Ceci constitue également une perspective pour ces travaux.

Conclusion

Le procédé de captage du CO_2 par CaO consiste en des cycles de carbonatation/décarbonatation où CaO réagit avec le dioxyde de carbone pour former du carbonate de calcium (CaCO_3), puis est régénéré par décarbonatation afin d'être à nouveau carbonaté. Or, un inconvénient majeur du procédé a été mis en évidence par de nombreuses études : au cours des cycles, CaO perd sa capacité de captage du dioxyde de carbone, phénomène justifié, pour la plupart des auteurs, par une diminution de la surface spécifique au cours du procédé. Ceci a été largement étudié et des modèles basés sur des lois de frittage ont été développés pour décrire ce phénomène.

En revanche, très peu d'auteurs se sont intéressés à la réaction de carbonatation de CaO d'un point de vue fondamental. Les rares études ayant été effectuées sur le sujet ont mis en évidence des courbes de carbonatation en forme de sigmoïde, la réaction étant divisée en deux étapes distinctes : une première étape rapide de carbonatation suivie d'une seconde étape beaucoup plus lente dont la vitesse serait contrôlée par la diffusion en phase solide. Les effets de certains paramètres expérimentaux, tels que la température de carbonatation, la pression partielle de CO_2 , la tailles des agrégats, la présence de vapeur d'eau ou encore la température de l'étape de décarbonatation ont été étudiés mais essentiellement dans le cadre de travaux sur les cycles. De ce fait, l'impact de ces paramètres sur un cycle de carbonatation n'a pas été véritablement exploré, la réaction de carbonatation n'ayant pas été très étudiée par le passé.

Quelques modèles ont tout de même été proposés tels que le modèle de pores ou le modèle de grains dont le modèle du cœur rétrécissant est la base. Or, ces modèles présentent certains

Conclusion

inconvenients liés aux hypothèses utilisées pour formuler le problème physique, l'hypothèse de germination instantanée et la loi d'additivité des temps caractéristiques.

Toutes ces raisons nous ont donc poussés à étudier la cinétique de la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium par thermogravimétrie isotherme et isobare. Trois phénomènes majeurs permettent de décrire la réaction au cours du temps :

- l'existence d'un temps de latence diminuant avec l'augmentation de la pression partielle de CO_2 et augmentant avec l'augmentation de la température, précédant une période rapide ;
- un freinage cinétique apparaissant à un degré d'avancement noté α_{frein} qui est fonction de la pression partielle de CO_2 et qui varie linéairement avec la température de carbonatation ;
- une période lente avec un taux de conversion final stagnant autour d'une valeur inférieure à 1.

Afin de compléter ces analyses thermogravimétriques et décrire précisément les évolutions morphologiques et texturales du solide au cours de la réaction, des caractérisations du solide ont été réalisées à différents degrés d'avancement par des méthodes basées sur l'adsorption d'azote (BET, BJH, méthode α) et des observations au microscope électronique à balayage. Ces caractérisations ont fait ressortir une augmentation de la taille des grains, imputée au fort coefficient d'expansion volumique de la réaction de carbonatation de CaO et entraînant ainsi une diminution de la taille des pores dans les agrégats. Une diminution la porosité (en lien avec la diminution de la surface spécifique) a été constatée d'où l'existence d'un gradient de pression partielle de CO_2 intra-agrégat.

Notre objectif principal étant de proposer une modélisation de la carbonatation de CaO la plus rigoureuse possible, les résultats expérimentaux obtenus ont été exploités sur la base de tests destinés à valider les hypothèses simplificatrices utilisées habituellement en cinétique hétérogène. En effet, les hypothèses de pseudo-stationnarité ou de l'étape limitante n'ayant (à notre

connaissance) été vérifiées jusqu'alors dans aucune étude, nous avons procédé au test de pseudo-stationnarité et au test de l'étape limitante également appelé test du « ΦS_m ». Les résultats obtenus ont montré d'une part que nous étions en présence d'un régime cinétique pseudo-stationnaire sans accumulation d'espèces intermédiaires dans aucune zone réactionnelle. D'autre part, le test du « ΦS_m » a révélé l'existence de trois domaines cinétiques distincts sur l'ensemble du domaine de degré d'avancement exploré :

- un premier domaine correspondant à des plages de degré d'avancement variant de [0-0,15] à [0-0,4] lorsque la température augmente de 723 à 823 K où les grains de l'agrégat sont dans les mêmes conditions et se comportent de la même manière. Dans ce domaine, la vitesse est déterminée par une étape limitante du mécanisme de croissance. C'est ce domaine qui nous a permis d'étudier le modèle de transformation à l'échelle des grains ;
- un deuxième domaine pour lequel la vitesse devient limitée par l'apport de CO_2 au fond des pores. En effet, au cours de la réaction, la taille des pores diminuant, les molécules de CO_2 ont de plus en plus de mal à atteindre le cœur des agrégats entraînant ainsi une baisse de la pression partielle de CO_2 au fond des pores. Il a donc été nécessaire de prendre en compte le transport de CO_2 dans la porosité au sein des agrégats et le transfert de chaleur en plus de la réaction à l'échelle des grains denses ;
- un troisième domaine correspondant à la formation d'une coquille dense de CaCO_3 à la périphérie des agrégats et à travers laquelle CO_2 doit diffuser pour atteindre le cœur des agrégats, ce qui explique le fort ralentissement de la réaction observé à partir d'un certain degré d'avancement.

Le premier domaine nous a ainsi permis de choisir un modèle de transformation à l'échelle des grains denses : le modèle isotrope à un germe par grain (choisi du fait de l'existence d'un temps de latence pour chaque expérience de carbonatation). L'application de ce modèle aux courbes

expérimentales a permis d'obtenir l'évolution de la réactivité surfacique de croissance avec les variables température de carbonatation et pression partielle de CO₂. Grâce à ces données, un essai de modélisation, à l'aide du logiciel CIN4, à l'échelle de l'agrégat dans les domaines I et II a pu être réalisé. La simulation a permis de décrire les courbes de carbonatation jusqu'au freinage cinétique, ce qui correspond à tout le domaine (I) et au début du domaine (II).

Néanmoins, notre approche présente certaines limites :

- les valeurs de ϕ utilisées pour modéliser la carbonatation à l'échelle de l'agrégat ont été obtenues à partir de simulations mais à l'échelle des grains denses ;
- la loi d'évolution du rayon moyen des pores \bar{r}_p en fonction du degré d'avancement déterminée au paragraphe III.2.4.C (Équation 67) est empirique et découle directement de α_{frein} . Elle nécessiterait donc d'être validée physiquement et il serait nécessaire d'inclure au modèle une distribution du rayon des pores dans l'agrégat [73].

De plus, certains points n'ont pas été abordés dans cette thèse et constituent ainsi des perspectives de travail intéressantes :

- les mécanismes de germination et de croissance. Concernant la germination, c'est un processus difficile à étudier (cf. la thèse de Loïc Favergeon [22]). Un modèle permettant d'expliquer l'évolution du temps de latence en fonction de la température et la pression partielle de CO₂ serait intéressant à développer. On peut également se demander l'influence que pourraient avoir la pression partielle en O₂ sur les défauts dans CaO. Ce travail est d'ailleurs actuellement effectué au département PRESSIC en collaboration avec Rémy Besson par simulation à l'échelle atomique. Des études sur l'adsorption de CO₂ à la surface de CaO ont déjà été réalisées [96]. Concernant la croissance, il serait intéressant d'obtenir plus de données expérimentales afin d'obtenir une loi d'évolution de la

réactivité surfacique de croissance en fonction de la pression partielle de CO_2 plus rigoureuse. En effet, par manque de temps, nous n'avons testé que trois pressions partielles de CO_2 , notre objectif étant surtout centré sur l'étude du freinage cinétique ;

- la modélisation de la carbonatation n'a pu être effectuée que jusqu'au freinage cinétique. Nous avons néanmoins constaté que lorsque la température augmentait, le freinage cinétique avait lieu plus tard mais également de manière plus brutale. Ceci serait probablement dû au fait qu'à haute température, où le freinage s'effectue de manière plus tardive, la couche de CaCO_3 formée est plus épaisse et donc le blocage serait plus violent. Afin de simuler la fin de la réaction il faudrait donc probablement considérer un modèle de croissance dont la vitesse serait contrôlée par la diffusion de CO_2 à l'état solide à travers la couche de CaCO_3 .
- la simulation a été réalisée à l'échelle de l'agrégat et non pas du réacteur, c'est-à-dire la thermobalance. Les échanges de chaleur et de matière à cette échelle, qui sont respectivement décrits par les modèles thermodynamique et hydrodynamique ainsi que par les équations de transfert des espèces n'ont donc pas été considérés. CIN 4 pouvant réaliser ce couplage, ceci constitue également une perspective à nos travaux.
- il serait également intéressant de poursuivre l'étude en procédant à des multicycles afin d'appliquer la méthodologie que nous avons utilisée ainsi que les résultats obtenus à des cycles avancés et ainsi apporter davantage d'explications à la diminution de la capacité de capture de CO_2 par CaO au cours des cycles. On peut donc se demander si ces cycles auraient un effet sur le temps de latence et sur la fonction réactivité surfacique de croissance ou bien seulement sur la morphologie des agrégats.

Annexe A – Modèle décrivant la perte de capacité de captage au cours des cycles [7]

De manière à estimer la perte de capacité de captage au cours des cycles de carbonatation/décarbonatation, Bouquet et al. [7] ont construit un modèle permettant de prendre en compte le frittage de CaO dans le but de prédire la diminution du taux de carbonatation au fil des cycles de carbonatation/décarbonatation.

Ce modèle fait intervenir certains paramètres qui sont détaillés dans cette annexe.

- **Détermination de la surface spécifique fictive des grains non poreux de CaO avant frittage : A_0**

Cette valeur est obtenue à partir du rayon des grains $R_{\mu g}$ et de la masse volumique de CaO.

Equation A.1

$$A_0 = \frac{3}{R_{\mu g} \rho_{CaO}}$$

On a alors : $A_0 = 9,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

- **Détermination de la surface spécifique des grains denses après la décarbonatation i : A_i**

Afin de déterminer cette valeur, les auteurs se sont basés sur une équation caractéristique des mécanismes de densification [97] :

Equation A.2

$$\frac{dA_i}{dt} = -k(A_i - A_\infty)$$

La résolution de l'équation précédente avec la condition initiale A_0 à $t = 0$ permet d'obtenir l'expression de A_i :

Equation A.3

$$A_i = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \exp(-kt)$$

- **Détermination de la surface spécifique des grains denses de CaO obtenue quand le nombre de cycles tend vers l'infini : A_∞**

A_∞ est la surface spécifique obtenue quand le nombre de cycles de carbonatation - décarbonatation se rapproche de l'infini. Elle est obtenue à partir de :

Equation A.4

$$(A)_\infty = \frac{3}{(R_g)_\infty \rho_{CaO}}$$

$(R_g)_\infty$ correspond au rayon de l'agrégat obtenu après un important frittage. Il est défini par :

Equation A.5

$$(R_g)_\infty = R_g \left(\frac{(v_m)_{CaO}}{(V_m)_{CaCO_3}} \right)^{1/3}$$

Ce rayon est ainsi calculé à partir du rayon initial des grains de carbonate de calcium induisant que la coalescence entre les grains ne laisse de porosité intergrains. Bouquet et al. en ont ainsi déduits que $(R_g) = 0,58 \mu\text{m}$ et donc $A_\infty = 1,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

- **Détermination du taux de carbonatation obtenu après la carbonatation i : τ_i**

Bouquet et al. [7] considèrent le taux de conversion du cycle i comme proportionnel à la surface spécifique correspondante A_i :

Equation A.6

$$\tau_i = \tau_0 \frac{A_i}{A_0}$$

Cette équation conduit ainsi, en reprenant les équations précédentes à :

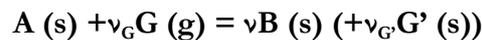
Equation A.7

$$\frac{\tau_i}{\tau_0} = \frac{A_\infty}{A_0} + \left(1 - \frac{A_\infty}{A_0}\right) \exp(-kt)$$

Annexe B – Modèle du cœur rétrécissant

Pour une réaction gaz-solide de type :

Réaction B.1



nous rappelons que les hypothèses du modèle du cœur rétrécissant sont les suivantes :

- le solide A est un grain sphérique de rayon initial r_0 , au contact du gaz G à une température et une pression partielle données ;
- au fur et à mesure que la réaction entre A et G progresse, un front de réaction pénètre à l'intérieur du grain et laisse derrière lui une couche de produit solide B de même densité apparente que celle du solide initial (Figure B.1);
- le processus de germination est instantané ;
- la croissance des germes se fait avec un développement interne ;
- l'étape limitante de la vitesse de croissance est située à l'interface interne.

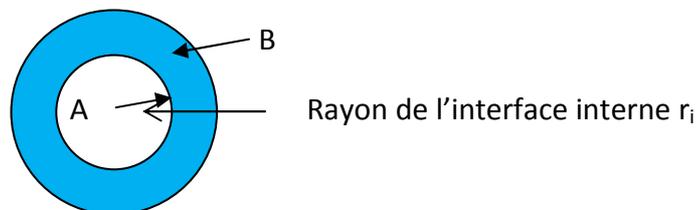


Figure B.1 : Schéma du modèle à cœur rétrécissant

Nous avons pu voir dans le chapitre I, paragraphe I.3.2.B, que la vitesse d'une réaction gaz-solide pouvait s'écrire selon l'Équation 9, que nous rappelons ci-dessous :

Equation B.1

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0} \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \phi(Y_i) S_m(t)$$

ϕ et S_m sont caractéristiques de l'étape limitante de la croissance.

- ϕ est appelé « réactivité surfacique de croissance » (en mol.m⁻².s⁻¹) et est fonction des variables thermodynamiques seulement (température, pression, activité...);
- S_m est la « fonction d'espace » de la réaction ou de la diffusion mise en jeu dans l'étape limitante de croissance (en m².mol⁻¹) qui est fixée par la morphologie initiale et courante du système réactionnel et est donc fonction du temps. Elle correspond à la surface de l'interface interne ramenée à une mole de A :

Equation B.2

$$S_m = \frac{1}{n_0} 4\pi r_i^2$$

La vitesse de la réaction peut également être exprimée à partir de la variation de volume de A dans le grain ce qui donne :

Equation B.3

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0 V_{mA}} \left(\frac{-dV_A}{dt} \right)$$

Avec V_A le volume de A, V_{mA} le volume molaire de A et n_0 la quantité initiale de A.

En combinant les Equations B.1 et B.3, on obtient alors :

Equation B.4

$$\frac{-dV_A}{dt} = n_0 V_{mA} \phi(Y_i) S_m(t)$$

La variation de volume de A dans le cas d'une sphère de rayon initiale r_0 s'écrit également :

Equation B.5

$$\frac{-dV_A}{dt} = -4\pi r_i^2 \left(\frac{dr_i}{dt} \right)$$

D'après les Equations B.2, B.4 et B.5, on obtient la relation suivante entre dr_i et dt :

Equation B.6

$$dr_i = -V_{mA}\phi dt$$

Le produit $V_{mA}\phi$ représente donc la vitesse d'avancée de l'interface interne. Par intégration, on obtient r_i en fonction de t :

Equation B.7

$$r_i = r_0 \left(1 - \frac{V_{mA}\phi}{r_0} t \right)$$

On a ainsi pour $d\alpha/dt$:

Equation B.8

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{4\pi r_0^2 \left(1 - \frac{V_{mA}\phi}{r_0} t \right)^2}{n_0}$$

Avec $s_0 = 4\pi r_0^2$, on obtient par intégration de l'Equation B.8 :

Equation B.9

$$\alpha = \frac{\phi s_0}{n_0} \left[-\frac{r_0}{3V_{mA}\phi} \left(1 - \frac{V_{mA}\phi}{r_0} t \right)^3 \right]_0^t$$

Or $s_0 r_0 = 3V_{0A} = 3n_0 V_{mA}$, d'où :

Equation B.10

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{V_{mA}\phi}{r_0} t \right)^3$$

On trouve ainsi les expressions de la vitesse $d\alpha/dt$ en fonction de α :

Equation B.11

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{mA}\phi}{r_0} (1 - \alpha)^{2/3}$$

et en fonction de t :

Equation B.12

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{mA}\phi}{r_0} \left(1 - \frac{V_{mA}\phi}{r_0} t \right)^2$$

Annexe C – Modèle de croissance isotrope à un germe par grain

Comme représenté sur la Figure 86 du chapitre III, paragraphe III.2.3.A, le modèle de croissance isotrope à un germe par grain suppose que le grain est sphérique et qu'il se transforme à partir d'un germe unique, apparaissant au temps $t = 0$ (aucun autre germe à $t > 0$). Tous les grains se comportent donc de la même façon. La croissance supposée est isotrope et à développement interne.

L'étape limitante est supposée se dérouler à l'interface interne entre CaO et CaCO₃.

Le calcul de la vitesse de variation du volume de CaO repose sur l'évaluation de l'aire de l'interface CaO/CaCO₃, nommée S_i . Elle correspond à la surface d'une calotte sphérique qui a pour centre le point initial G d'apparition du germe. Soit r le rayon de cette portion de sphère au temps t .

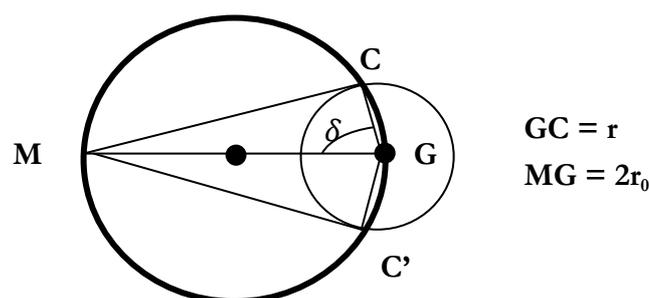


Figure C.1 : Evaluation de l'aire de l'interface de CaO/CaCO₃.

On considère Ω l'angle solide sous lequel on voit le secteur CC' de rayon r à un instant t quelconque. L'aire S_i s'exprime alors par :

Equation C. 1

$$S_i = \Omega r^2$$

A partir du triangle MGC, l'angle δ s'exprime par :

Equation C. 2

$$\cos \delta = \frac{GC}{MG} = \frac{r}{2r_0}$$

Puisque :

Equation C. 3

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\delta)$$

On peut alors déterminer S_i :

Equation C. 4

$$S_i = 2\pi r^2 \left(1 - \frac{r}{2r_0}\right)$$

Selon l'Équation 9, la vitesse peut s'écrire par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi S_m(t, r_0)$$

La croissance étant limitée par une étape d'interface interne et $S_m = S_i/n_0$, on a donc pour $d\alpha/dt$ en fonction de r , l'expression :

Equation C. 5

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{S_i}{n_0} = \frac{2\pi\phi}{n_0} r^2 \left(1 - \frac{r}{2r_0}\right)$$

avec n_0 la quantité de matière à l'instant t_0 et r_0 le rayon initial du grain dense de CaO.

Or, la vitesse de diminution du volume de CaO est donnée par :

Equation C. 6

$$-\frac{dV_{CaO}}{dt} = S_i \frac{dr}{dt}$$

Etant donné que :

Equation C. 7

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{n_0 V_{mCaO}} \left(-\frac{dV_{CaO}}{dt} \right)$$

En combinant les Equations C.5, C.6 et C.7, la relation entre dr et dt peut s'écrire :

Equation C. 8

$$dr = V_{mCaO} \phi dt$$

Ainsi, pour t compris entre τ et t, on a :

Equation C. 9

$$r = V_{mCaO} \phi (t - \tau)$$

En remplaçant r par l'expression C.9 dans l'équation C.5, l'expression de $d\alpha/dt$ devient :

Equation C. 10

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{2\pi V_{mCaO}^2 \phi^3}{n_0} (t - \tau)^2 \left(1 - \frac{V_{mCaO} \phi}{2r_0} (t - \tau) \right)$$

Comme $n_0 = \frac{V_0}{V_{mCaO}} = \frac{4}{3} \pi \frac{r_0^3}{V_{mCaO}}$, la vitesse de réaction s'exprime par :

Equation C. 11

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{mCaO}^3 \phi^3}{2r_0^3} (t - \tau)^2 \left(1 - \frac{V_{mCaO} \phi}{2r_0} (t - \tau) \right)$$

Par intégration, l'expression du degré d'avancement est alors :

Equation C. 12

$$\alpha = \frac{V_{mCaO}^3 \phi^3}{2r_0^3} (t - \tau)^3 \left(1 - \frac{3V_{mCaO} \phi}{8r_0} (t - \tau) \right)$$

Annexe D – Modélisation à l'échelle du grain dense via CIN4

Dans cette annexe, nous présentons les ajustements entre courbes expérimentales obtenues pour différentes pressions partielles de CO₂ et températures de carbonatation et les courbes simulées à partir du modèle de croissance isotrope à un germe par grain par le logiciel CIN4. Les courbes $\alpha = f(t)$ et $d\alpha/dt = f(t)$ sont présentées.

Ces simulations ont permis de déterminer les fonctions réactivité surfacique de croissance optimales ainsi que les temps de latence pour chaque condition de pressions partielle de CO₂ et température de carbonatation qui sont présentées au Tableau 11, paragraphe III.2.3.C que nous rappelons ci-dessous :

Température (K)	P(CO ₂)(kPa)	ϕ optimales (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	τ_{CIN4} (s)	τ_{exp} (s)
723	30	3,1240.10 ⁻⁴	94,655	93
723	5	9,9127.10 ⁻⁵	0	6
748	5	1,2304.10 ⁻⁴	122,70	87
773	5	1,1310.10 ⁻⁴	187,44	172
823	5	9,9961.10 ⁻⁵	451,65	348
873	5	9,5874.10 ⁻⁵	548,90	447
923	5	5,9081.10 ⁻⁵	714	696
923	2	2,3457.10 ⁻⁶	1487	1889
923	30	3,5891.10 ⁻⁴	255,6	249

ϕ optimales et τ pour les différentes conditions expérimentales déterminées grâce à la simulation via CIN4.

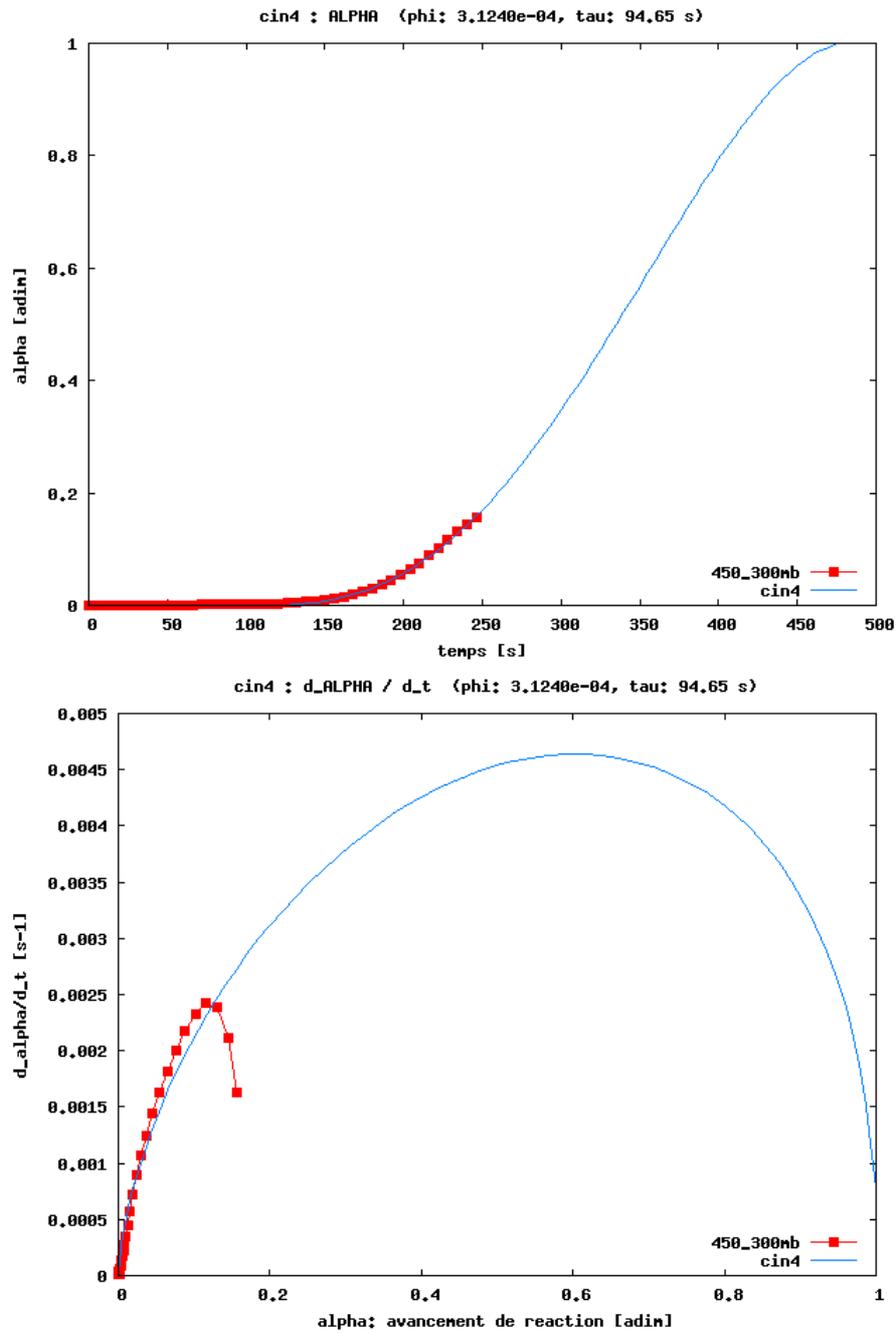


Figure D. 1 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 723 K sous 30 kPa de CO₂.

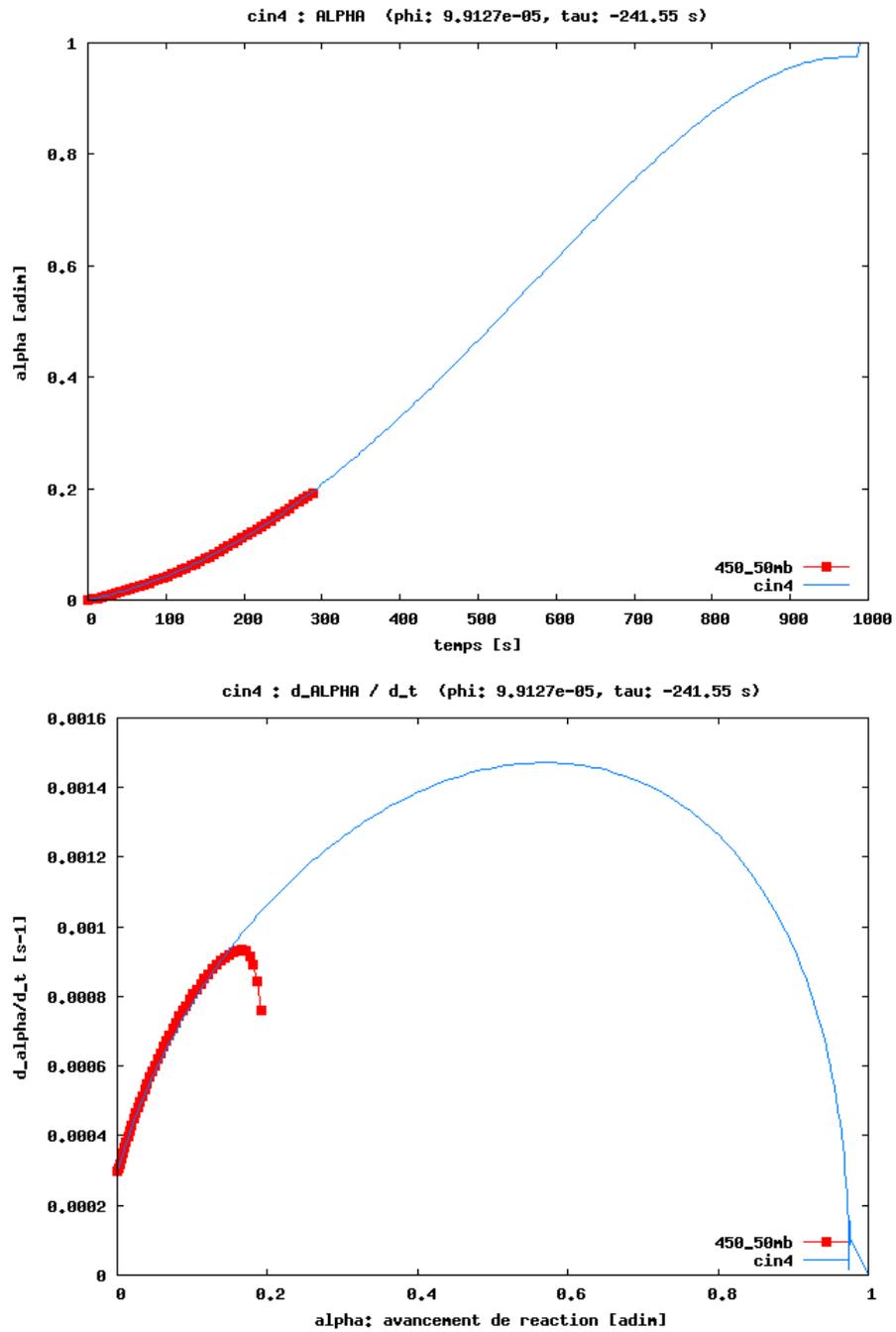


Figure D. 2 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 723 K sous 5 kPa de CO₂.

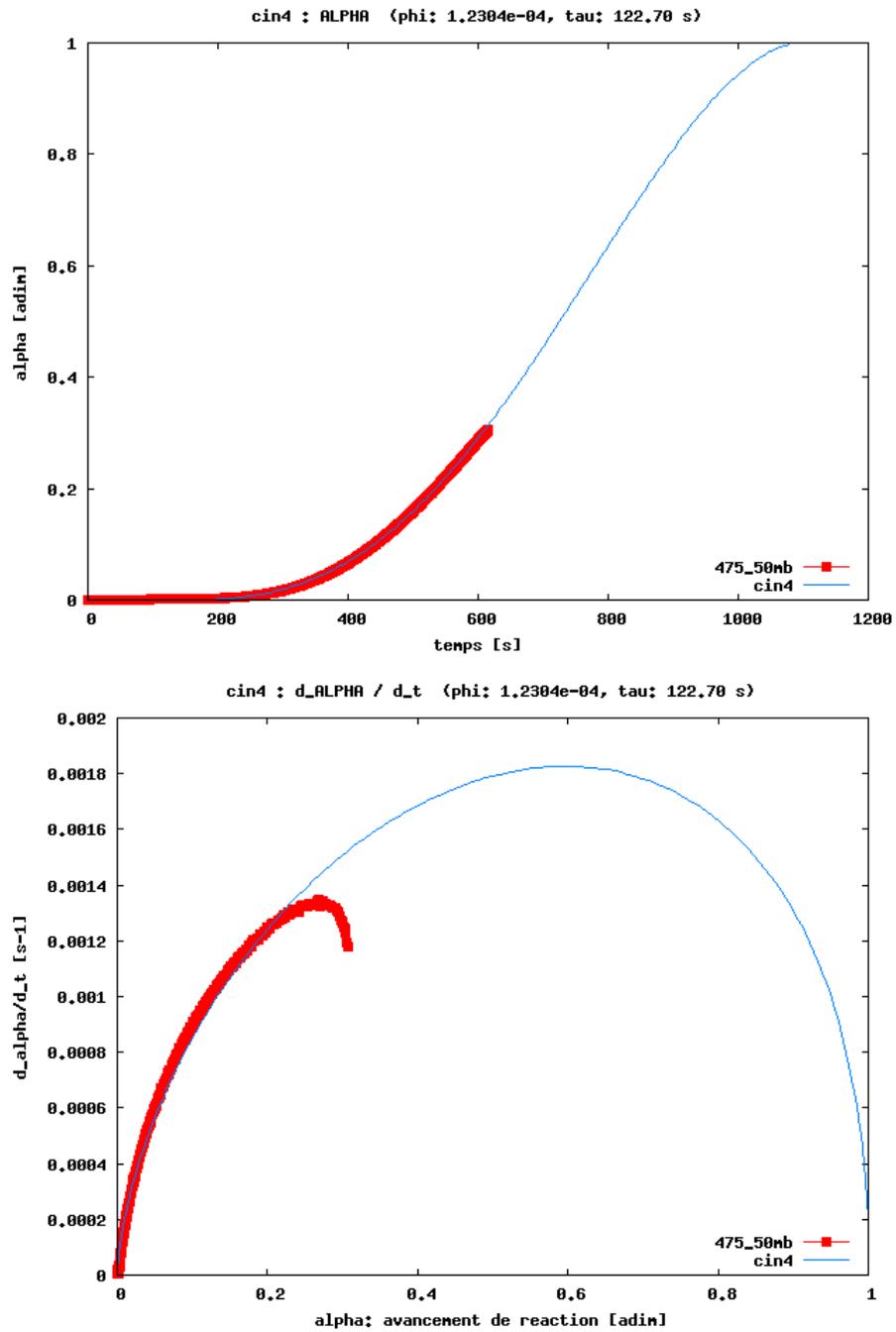


Figure D. 3 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 748 K sous 5 kPa de CO₂.

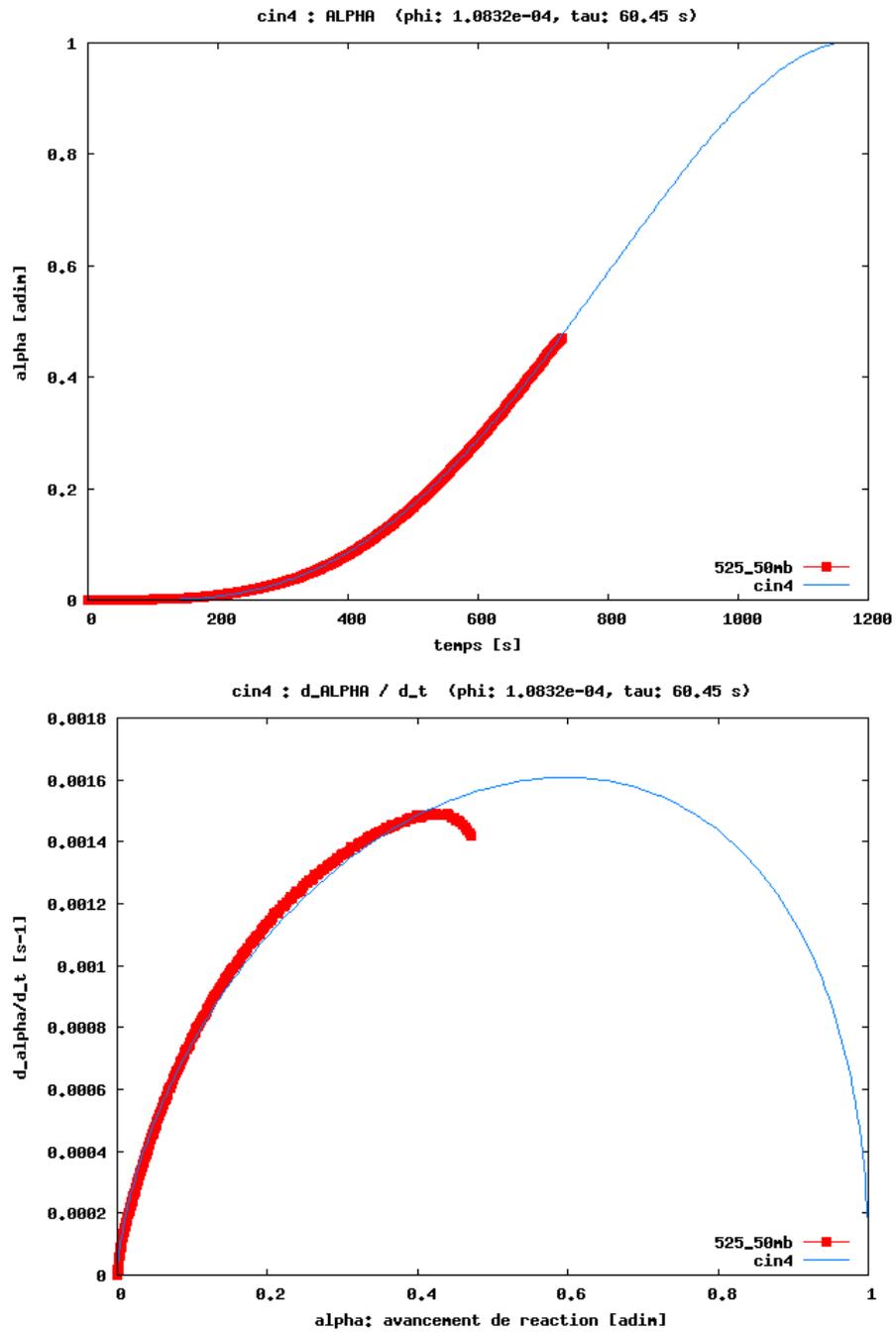


Figure D. 4 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 798 K sous 5 kPa de CO₂.

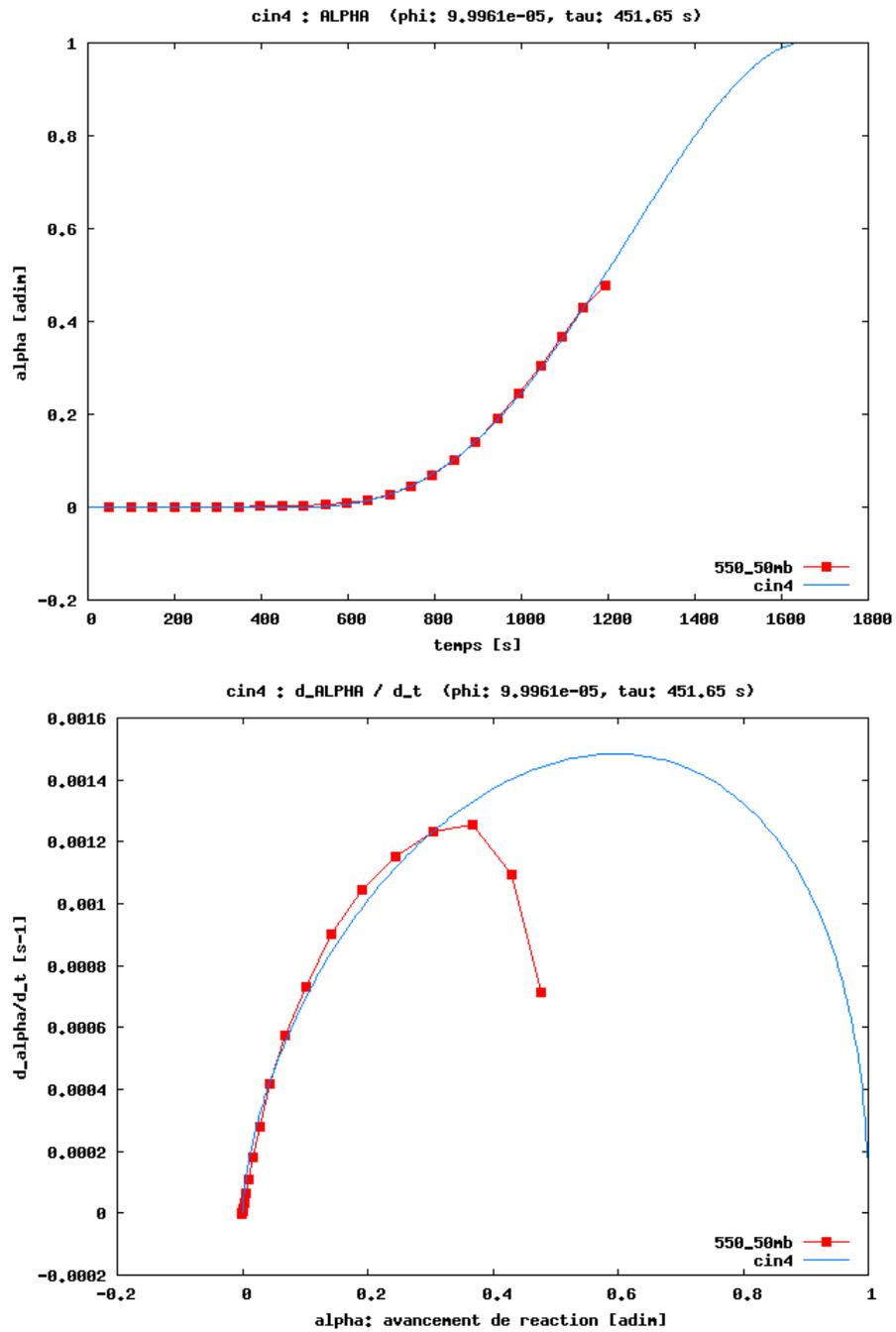


Figure D. 5 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 823 K sous 5 kPa de CO₂.

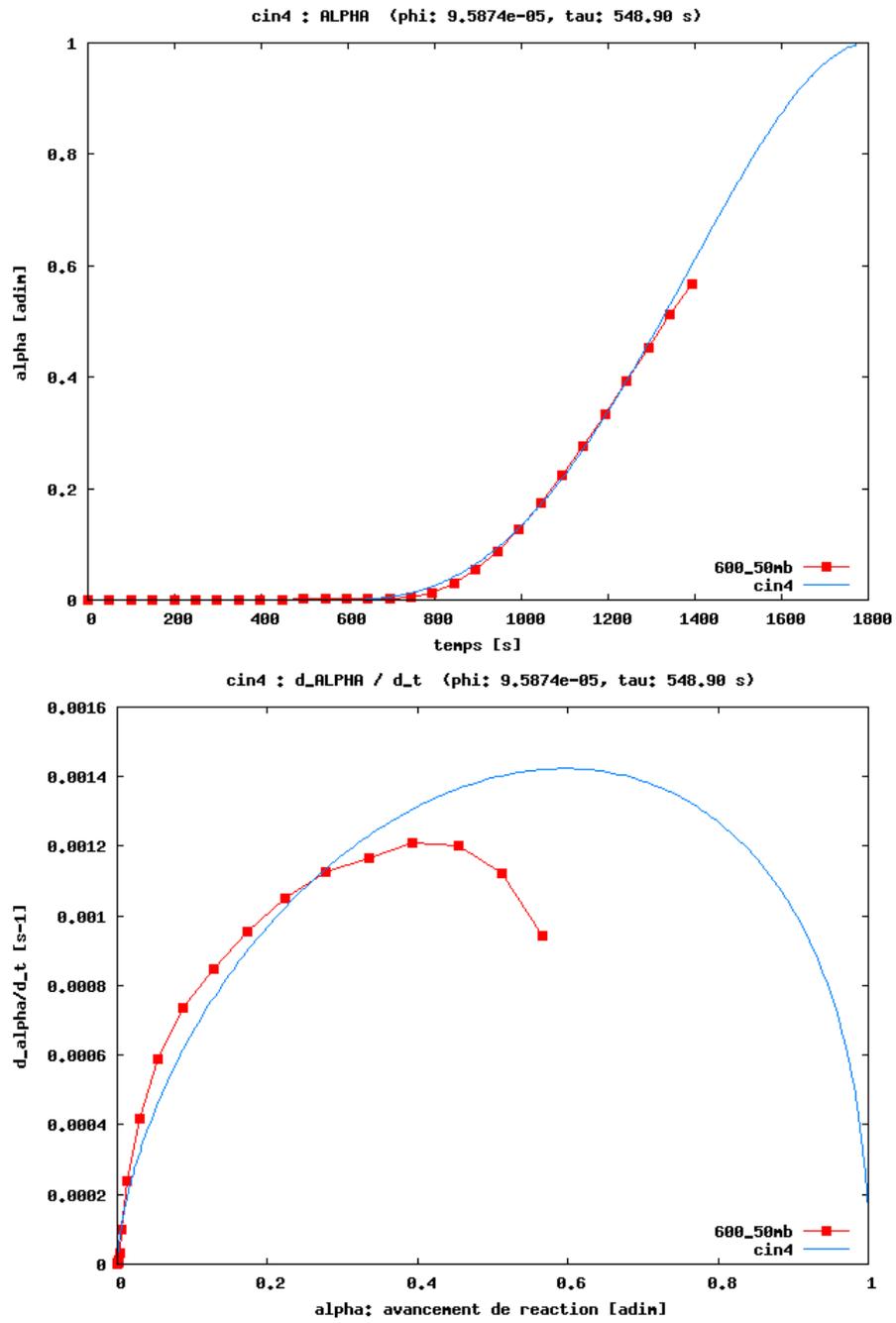
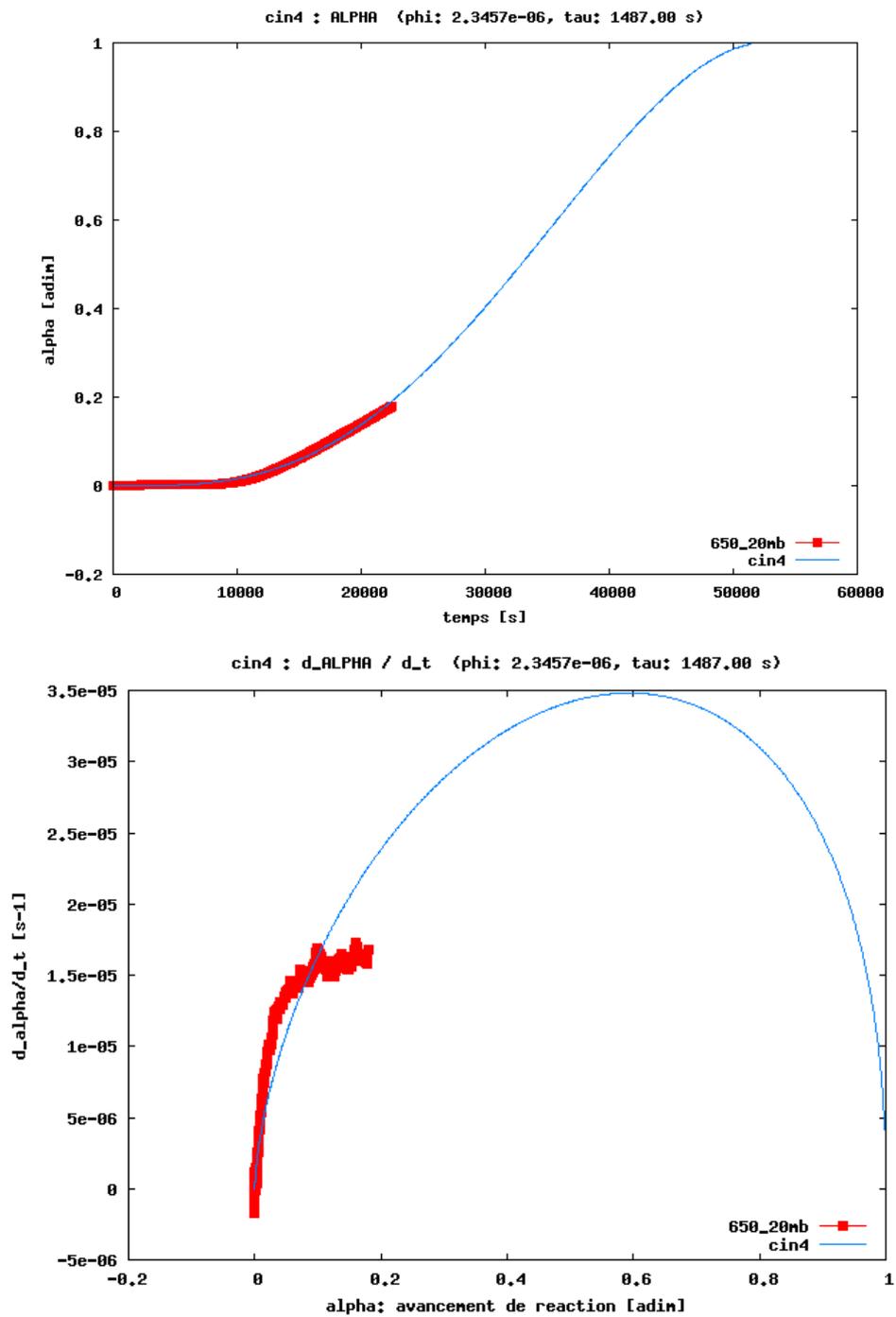


Figure D. 6 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 873 K sous 5 kPa de CO₂.

Figure D. 7 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 923 K sous 2 kPa de CO₂.

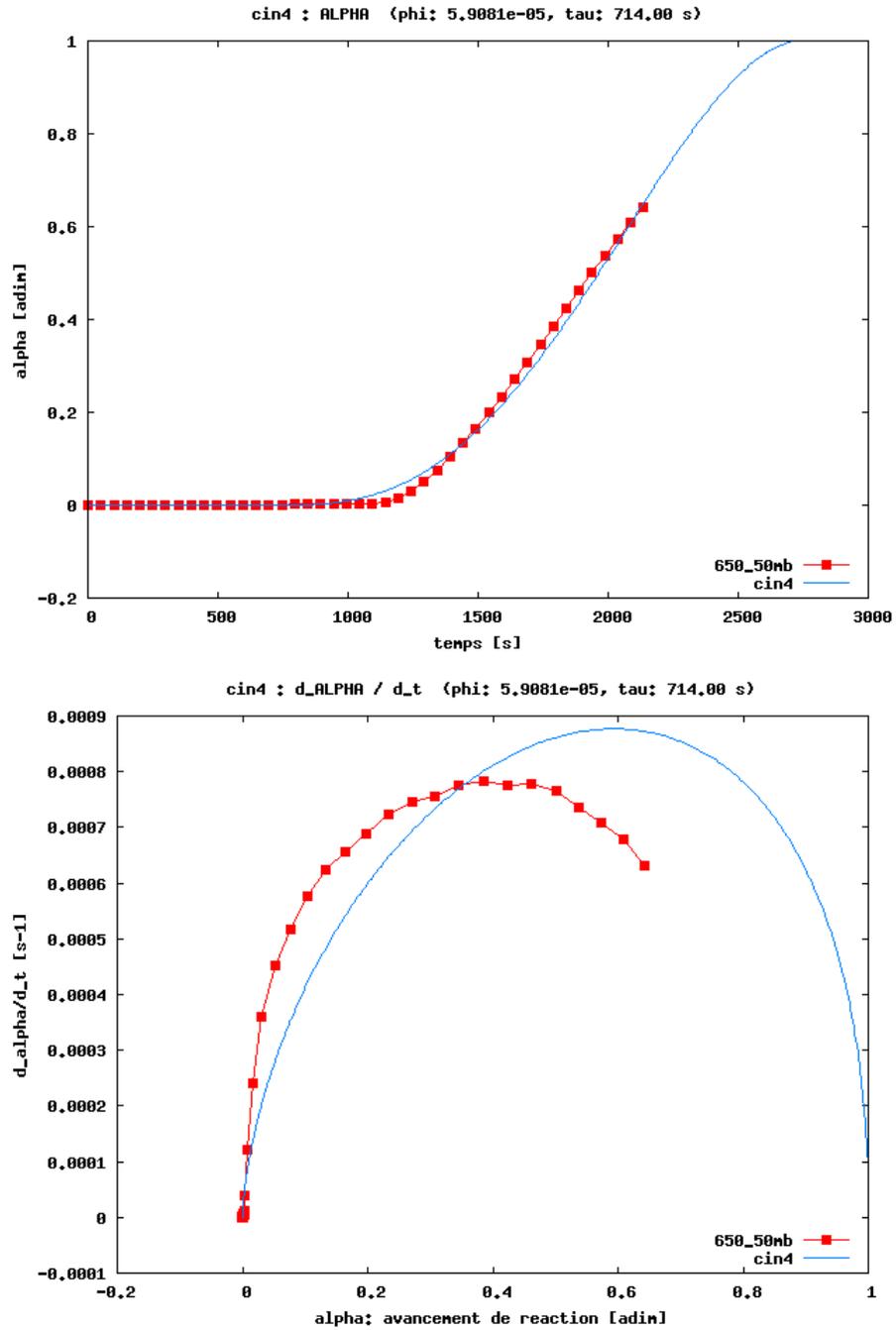
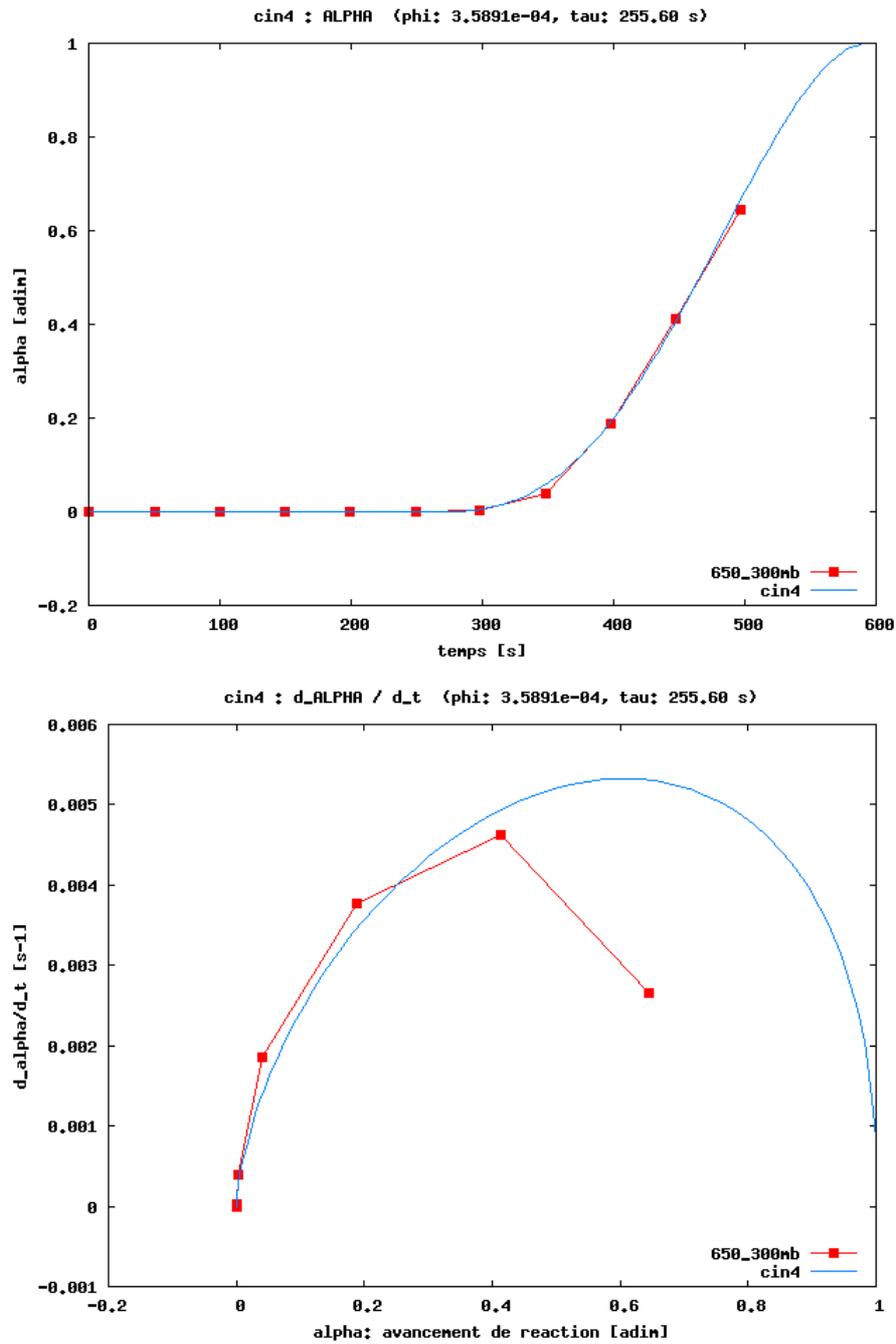


Figure D. 8 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 923 K sous 5 kPa de CO₂.

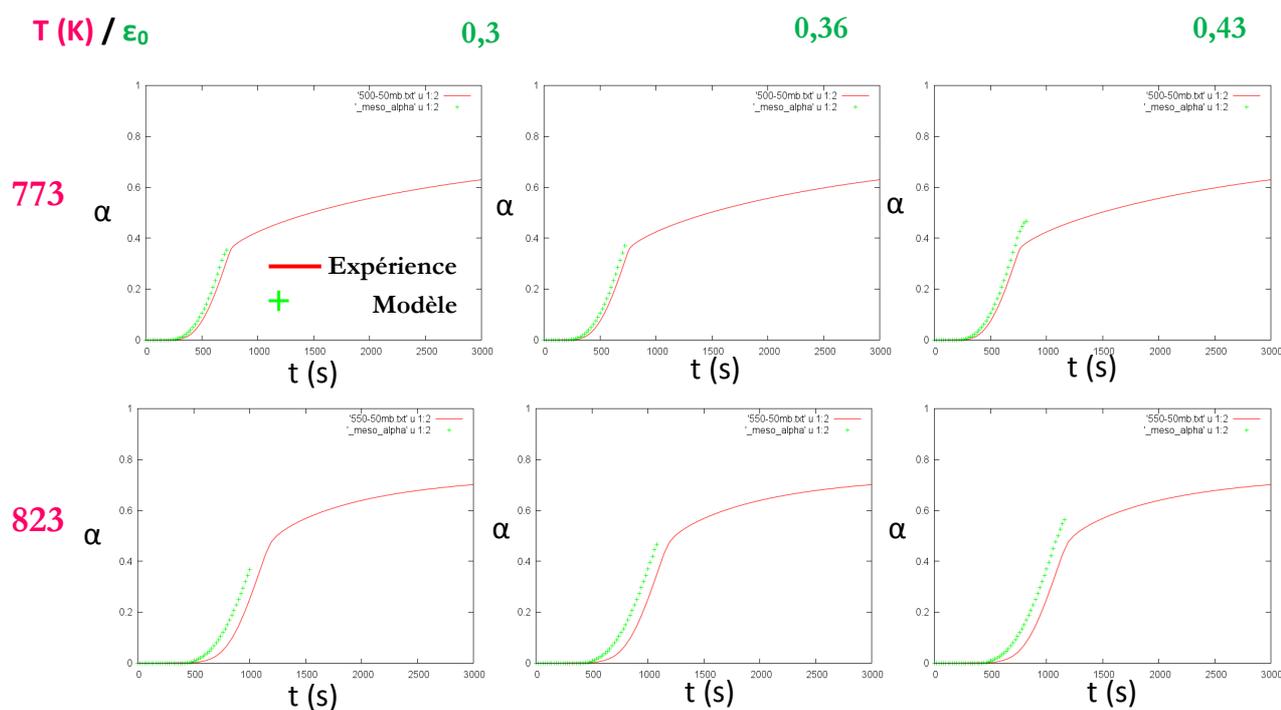
Figure D. 9 : Courbes $\alpha=f(t)$ et $d\alpha/dt=f(\alpha)$ pour une expérience à 923 K sous 30 kPa de CO₂.

Annexe E – Modélisation

à l'échelle de l'agrégat

poreux via CIN4

Cette annexe présente les résultats obtenus pour des simulations à l'échelle de l'agrégat poreux via CIN4, avec ε_0 égale à 0,30, 0,36 et 0,43 pour trois températures de carbonatation : 773 K, 823 K et 873 K sous 5 kPa de CO_2 . Les simulations obtenues avec une porosité initiale de 0,43 présentent un bon accord avec les courbes expérimentales.



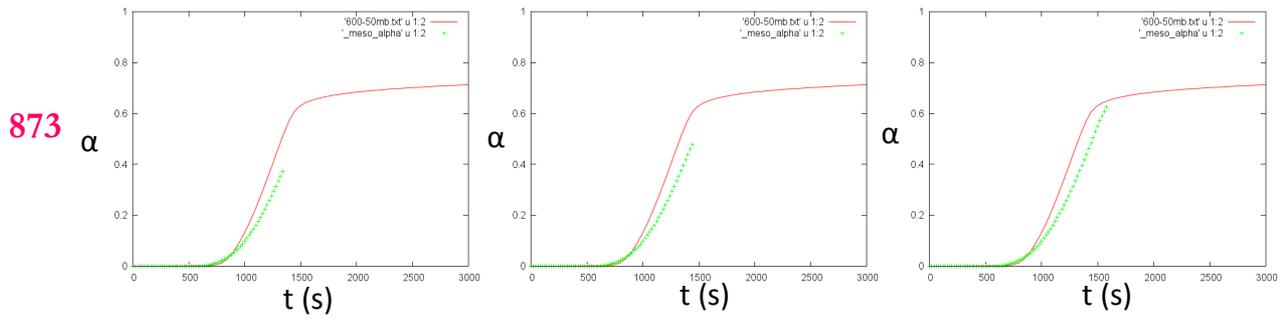


Figure E. 1 : Simulation avec CIN4 de la carbonatation de CaO à différentes températures de carbonatation et pour différentes valeurs de la porosité initiale sous 5 kPa de CO₂ (Courbe rouge : expérience, points verts : modèle).

Liste des figures

Chapitre I

- Figure 1 : Schéma représentant les grains denses ainsi que les agrégats et la porosité entre ces particules.....- 8 -
- Figure 2 : Captage, transport et stockage géologique du CO₂ [1].....- 11 -
- Figure 3 : Diminution du taux de conversion maximal en fonction du nombre de cycles (voir Tableau 1 pour les différents auteurs) [14].- 15 -
- Figure 4 : Clichés de l'intérieur d'un agrégat de CaO après une décarbonatation (gauche) et après 30 cycles de carbonatation/décarbonatation (droite) [19].....- 16 -
- Figure 5 : Images MEB illustrant la baisse de la microporosité et l'augmentation de la macroporosité. (a) Le solide après la 7^{ème} carbonatation et (b) après la 30^{ème} carbonatation ...- 16 -
- Figure 6 : Schéma de la transformation texturale de CaO durant les cycles de carbonatation/décarbonatation. La phase CaCO₃ est représentée en gris foncé et CaO en gris clair [20].....- 17 -
- Figure 7 : Taux de carbonatation en fonction du nombre de cycles (expériences en réacteur). Décarbonatation à 750°C (a) ; 850°C (b) et 950°C (c). La carbonatation est effectuée à 650°C durant 30 minutes avec 20% de CO₂ dans le diazote. Comparaison entre modèle et expérience [7].- 20 -
- Figure 8 : Allures générales des courbes cinétiques et de vitesse [21].- 24 -
- Figure 9 : germes de sulfate de lithium anhydre sur l'hydrate [22].....- 26 -
- Figure 10 : Les deux types de croissance (a) isotrope (b) anisotrope [22; 24].- 27 -

Figure 11 : Les deux types de développement (a) externe (b) interne dans le cas d'une croissance isotrope sur des grains sphériques [22; 24].	- 28 -
Figure 12 : Grains d'une poudre lors d'une germination instantanée (a) ou d'une croissance instantanée (b) [21].	- 29 -
Figure 13 : Formes des lois cinétiques issues des modèles de "cas limites"[21].	- 29 -
Figure 14 : Courbe cinétique de "cas complexe"(a) et courbe de vitesse correspondante(b)...	- 30 -
Figure 15 : Représentation schématique du modèle de grains [41].	- 39 -
Figure 16 : Modèle de pores aléatoires de Bathia [62].	- 42 -
Figure 17 : Simulation de l'oxydation d'une bille de ZnS à 550°C sous oxygène pur [52].	- 44 -
Figure 18 : Formes sigmoïdes des courbes de conversion en fonction du temps pour différentes températures de carbonatation (10% de CO ₂ – 90% de N ₂) [58].	- 47 -
Figure 19 : Schéma de la carbonatation partielle d'un agrégat de CaO [7].	- 48 -
Figure 20 : Images MEB obtenues après la première carbonatation d'un échantillon de CaO. (a) Intérieur d'un agrégat carbonaté (les flèches indiquent les zones où le carbonate ne peut plus grossir) et (b) apparence de "pavés" à la surface externe des grains. Le degré d'avancement n'est pas indiqué [14].	- 49 -
Figure 21: Distributions de taille des pores pour 3 échantillons carbonatés sous différentes atmosphères de carbonatation [58].	- 51 -
Figure 22 : Distribution de taille de pores pour un échantillon de CaO carbonaté à 600°C sous 80 kPa de CO ₂ [73].	- 51 -
Figure 23 : Courbes du taux de conversion en fonction du temps pour différentes pressions de CO ₂ : diamètre des particules = 0,4-0,6 mm, T _{carbonatation} = 650°C pendant 20 min (5 min représentées sur le graphe), T _{décarbonatation} = 900°C pendant 15 min [19].	- 53 -
Figure 24 : Courbes de conversion en fonction du temps pour différentes températures de carbonatation. P(CO ₂) = 0,01 MPa, T _{décarbonatation} : 900°C pendant 15 min (a) Cycle 40 (b) Cycle 150 [19].	- 54 -

Figure 25 : Taux de conversion de la carbonatation en fonction du temps pour des expériences isothermes de 300 à 450°C sous 0,51 kPa de CO ₂ [76].	- 55 -
Figure 26 : Carbonatation en thermobalance sous 800 kPa de CO ₂ à différentes températures [73].	- 56 -
Figure 27 : Courbes de conversion en fonction du temps pour différentes tailles d'agrégats de CaCO ₃ . P(CO ₂) = 0,01 MPa ; T _{carbonatation} : 650°C pendant 20 min ; T _{décarbonatation} : 850°C pendant 15 min [19].	- 56 -
Figure 28 : Effets de la température et de la taille des particules sur la réaction de carbonatation. Triangles : particules de 74 à 88 μm ; carrés : particules de 125 à 149 μm [58].	- 58 -
Figures 29 : Conversion de la carbonatation de CaO en fonction du temps, en conditions isothermes entre 300 et 450°C sous 0,51kPa de CO ₂ (a) et sous 0,56 kPa de CO ₂ + 50 kPa de vapeur d'eau (b) [76].	- 59 -
Figure 30 : Clichés MEB des particules de solide après 7 cycles de décarbonatation/carbonatation, décarbonaté à 850°C sous N ₂ et carbonaté avec (a) 8% de CO ₂ , 17% d'H ₂ O et 75% de N ₂ à 650°C et (b) avec 10% de CO ₂ et 90% de N ₂ à 580°C [77].	- 60 -
Figure 31 : Cycle de carbonatation/décarbonatation [6].	- 61 -
Figure 32 : Effet de la température de décarbonatation sur le taux de carbonatation au cours des 10 premiers cycles de carbonatation/décarbonatation en réacteur. Temps de décarbonatation : 30 min et carbonatation à 650°C durant 30 min sous 20% de CO ₂ [7].	- 62 -
Figure 33 : taux de carbonatation en fonction du temps pour deux solides décarbonatés avec des pressions partielles de CO ₂ différentes [6].	- 63 -
Figure 34 : Réduction de la surface spécifique à 800°C dans un mélange CO ₂ /N ₂ . CaO préparé à partir de CaCO ₃ [80].	- 64 -
Figure 35 : Effet de la durée et de la température de décarbonatation sur le taux de carbonatation (premier cycle uniquement). Carbonatations à 650°C durant 30 min sous 20% de CO ₂ [7].	- 65 -
Figure 36 : Diminution de la surface spécifique de CaO à 800°C dans un mélange vapeur d'eau/N ₂ (CaO préparé à partir de CaCO ₃) [80].	- 66 -

Figure 37 : Comparaison entre les taux de conversion expérimental et théorique. Première carbonatation. Température : 650°C, $P(\text{CO}_2) = 20\text{kPa}$, $(m_{\text{échantillon}})_0 = 5,65\text{ mg}$ [7].	- 68 -
Figure 38 : Comparaison entre les taux de conversion expérimentaux et calculés grâce au modèle de pores. Haute (a) et basse (b) température pour un mélange à 10% de CO_2 et 90% de N_2 ...	- 69 -
Figure 39 : Comparaison de la diffusivité pour différents types d'échantillons testés [58].	- 70 -
Figure 40 : Schéma du mécanisme de carbonatation de CaO d'après [58].	- 71 -
Figure 41 : Application du modèle de grain sur la partie linéaire de la première étape de carbonatation. Carbonatation à 700°C sous 850 kPa de CO_2 [82].	- 72 -
Figure 42 : Comparaison modèle et expériences pour différentes températures de carbonatation et sous 80 kPa de CO_2 . Détermination de la diffusivité [73].	- 73 -
Figure 43 : Données expérimentales pour des carbonatations sous différentes pressions partielles de CO_2 à 600 (a) et 800°C (b). Comparaison modèle et expériences et prédictions pour des carbonatations à différentes températures et pour plusieurs pressions partielles de CO_2 (c)...	- 74 -

Chapitre II

Figure 44 : Répartition granulométrique de CaO dans le propanol.	- 81 -
Figure 45 : Diffractogramme de CaO (après décarbonatation à 800°C pendant 1h00 de la poudre commerciale de CaCO_3).	- 81 -
Figure 46 : Clichés MEB de différentes zones de la poudre de CaO obtenue par décarbonatation de la poudre commerciale de CaCO_3 , à 800°C durant 1h00 sur le TAG 16, à différents grossissements (a et c) x1000 ; (b et d) x5000 et (e) x 8000 et (f) x 10000.	- 83 -
Figure 47 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système CaO/ CaCO_3 .	- 85 -
Figure 48 : Schéma de la thermobalance (Setaram) utilisée au cours de l'étude cinétique.	- 86 -
Figure 49 : Conditions d'analyse et allure des courbes cinétiques.	- 88 -

Figure 50 : Courbes cinétiques de la carbonatation de CaO à 650°C sous 5 kPa de CO ₂ pour différentes masses initiales de CaCO ₃ : 5 (rouge), 10 (verte) et 50 mg (bleue).....	89 -
Figure 51 : Courbes cinétiques de la carbonatation de l'oxyde de calcium à 650°C sous différentes pressions partielles de CO ₂	90 -
Figure 52 : Courbe cinétique de la carbonatation de CaO à 500°C ($m_{\text{CaCO}_3} = 10 \text{ mg}$) et sous une pression partielle de CO ₂ de 5 kPa.....	91 -
Figure 53 : Courbes cinétiques de la carbonatation de l'oxyde de calcium à 650°C sous différentes pressions partielles de CO ₂ entre 0 et 72000 s (a) et 0 et 12000 s (b).....	92 -
Figure 54 : Courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement pour la carbonatation de l'oxyde de calcium à 650°C sous différentes pressions partielles de CO ₂	93 -
Figure 55 : Courbes cinétiques de la carbonatation de l'oxyde de calcium à différentes températures et sous une pression partielle de CO ₂ de 5 kPa.....	94 -
Figure 56 : Evolution du temps de latence en fonction de la température de carbonatation ($P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$).....	95 -
Figure 57 : Evolution de α_{frein} avec la température de carbonatation ($P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$).....	95 -
Figure 58 : Courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement pour la carbonatation de l'oxyde de calcium sous 5 kPa de CO ₂ à différentes températures de carbonatation.....	96 -
Figure 59 : (a) Four tubulaire Carbolite (CTF 15 75 610). (b) Creuset en alumine contenant l'échantillon à transformer dans le four tubulaire.....	98 -
Figure 60 : Schéma du dispositif expérimental.	99 -
Figure 61 : Evolution de la surface spécifique d'échantillons de CaO (CaCO ₃ décarbonatés à 800°C), en fonction du temps de décarbonatation.....	100 -
Figure 62 : Degré d'avancement en fonction du temps de carbonatation pour des expérimentations réalisées dans le four tubulaire (points) et en thermogravimétrie (courbes) à différentes températures de carbonatation sous 5 kPa de CO ₂	101 -
Figure 63 : Evolution de la surface spécifique en fonction du degré d'avancement de la carbonatation à différentes températures (450, 550 et 650°C sous 5 kPa de CO ₂). Les pointillés	

représentent le degré d'avancement $\alpha_{Sspé}$ correspondant au début de la chute de surface spécifique pour chaque température.....	- 101 -
Figure 64 : Clichés MEB de plusieurs échantillons à différents degrés d'avancement de carbonatation (grossissement 1000 à gauche et 20000 à droite) à 550°C sous 5 kPa de CO ₂ .	- 104 -
Figure 65 : Clichés MEB d'échantillons carbonatés jusqu'à un degré d'avancement de 0,4 sous 5 kPa de CO ₂ à (a-b) 300°C, (c-d) 550°C et (e-f) 650°C.....	- 106 -
Figure 66 : Différents types de diagrammes α_s [85].	- 107 -
Figure 67 : Diagrammes α_s . Carbonatations à (a) 450°C et (b) 550°C sous 5 kPa de CO ₂	- 109 -
Figure 68 : Surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET (S_{BET}) et à partir de l'Équation 32 (S_a) pour des échantillons carbonatés à 450°C et 550°C ($P(CO_2) = 5$ kPa) en fonction du degré d'avancement.	- 110 -
Figure 69 : Ecart entre S_a et S_{BET} en fonction du degré d'avancement pour des carbonatations à 450°C et 550°C ($P(CO_2)=5$ kPa).....	- 111 -
Figure 70 : Distribution de volumes poreux d'échantillons carbonatés à différentes degrés d'avancement à (a) 450°C et (b) 550°C sous 5 kPa de CO ₂ .	- 112 -
Figure 71 : Courbes de volumes cumulées d'échantillons carbonatés à différents degrés d'avancement à (a) 450°C et (b) 450°C sous 5 kPa de CO ₂ .	- 113 -
Figure 72 : Volumes poreux totaux en fonction du degré d'avancement pour des carbonatations à 450°C et 550°C sous 5 kPa de CO ₂ .	- 114 -

Chapitre III

Figure 73 : Loi puissance décrivant l'évolution du temps de latence en fonction de la pression partielle de CO ₂ pour $T_0 = 923$ K.....	- 119 -
Figure 74 : Loi linéaire décrivant l'évolution du temps de latence en fonction de la température de carbonatation pour $P_0 = 5$ kPa.	- 120 -

Figure 75 : Comparaison des temps de latence expérimentaux et calculés à partir de l'Équation 35, en fonction de la température de carbonatation et la pression partielle de CO₂..... - 121 -

Figure 76 : Loi linéaire décrivant l'évolution de α_{frein} correspondant au freinage cinétique en fonction de la température de carbonatation pour P(CO₂) = 5 kPa (les points à 2 et 30 kPa ont également été placés sur le graphe). - 122 -

Figure 77 : Deux cas extrêmes de carbonatation de CaO. - 124 -

Figure 78 : Flux de chaleur et vitesse de prise de masse en fonction du degré d'avancement pour la carbonatation de l'oxyde de calcium à (a) 723 K et sous 5 kPa de CO₂, (b) 773 K - 5 kPa de CO₂, (c) 823 K - 5 kPa de CO₂ et (d) 723 K - 30 kPa de CO₂. - 128 -

Figure 79 : Principe du test du ΦS_m (d'après [24]). - 129 -

Figure 80 : Vitesses déterminées avant et après chaque décrochement en température à P(CO₂) = 5 kPa..... - 132 -

Figure 81 : Résultats du test du ΦS_m pour les décrochements en température réalisés à P(CO₂) = 5 kPa (a, c-f) et P(CO₂) = 30 kPa (b). Les températures indiquées sur les graphes sont les températures T₁ répertoriées dans le Tableau 9. - 133 -

Figure 82 : Illustration des trois domaines mis en évidence par le test du ΦS_m (T₀ = 823 K et P(CO₂) = 5 kPa). - 134 -

Figure 83 : Comparaison entre α_{frein} et α_{Rmin} en fonction de la température..... - 135 -

Figure 84: Schématisation du système grains/agrégats et du gradient de pression. - 139 -

Figure 85 : Courbe d'équilibre thermodynamique de la carbonatation de CaO portant P(CO₂)_{eq} en fonction de la température. P(CO₂)_{exp} est considérée à l'entrée (a) et au fond (b) d'un pore.....-140-

Figure 86 : Schéma du modèle de croissance isotrope à un germe par grain. - 145 -

Figure 87 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt$ (α) pour l'expérience à 773 K sous 5 kPa de CO₂..... - 148 -

Figure 88 : Temps de latence (τ_{CIN4} et τ_{exp}) en fonction de la température de carbonatation (P(CO₂) = 5 kPa) (a) et en fonction de la pression partielle de CO₂ (T = 923 K) (b). - 150 -

Figure 89 : Evolution de ϕ en fonction de la température pour $P(\text{CO}_2) = 5 \text{ kPa}$ - 151 -

Figure 90 : Evolution de ϕ en fonction de la pression partielle en CO_2 pour $T = 923 \text{ K}$ - 151 -

Figure 91 : Comparaison entre les ϕ expérimentaux et les ϕ déterminés à partir de l'équation 61 en fonction de la température et de la pression partielle de CO_2 - 152 -

Figure 92 : Variation du rayon moyen des pores en fonction du degré d'avancement de la carbonatation pour différentes températures. Les lignes en pointillés représentent les valeurs de $\alpha_{\text{reïn}}$ pour chaque température de carbonatation..... - 159 -

Figure 93 : Illustration de deux types de diffusion dans un milieu poreux [91]...... - 160 -

Figure 94 : Courbe représentant l'évolution des coefficients de diffusion (Knudsen et moléculaire) et coefficient de diffusion effectif en fonction du rayon moyen des pores..... - 162 -

Figure 95 : Conductivités thermiques de CaO et CaCO_3 en fonction de la température..... - 164 -

Figure 96 : Simulation avec CIN4 de la carbonatation de CaO à différentes températures de carbonatation et pour différentes valeurs de la porosité initiale sous 5 kPa de CO_2 - 167 -

Figure 97 : Champs de pression partielle de CO_2 à l'intérieur de la porosité intra-agrégat à 44 instants différents (de 0 à 2150 secondes). Carbonatation à 973 K sous 5 kPa de CO_2 - 168 -

Figure 98 : Courbes $\alpha=f(t)$ pour une carbonatation à 748 K sous 5 kPa de CO_2 (Courbe expérimentale en rouge, modèle à l'échelle de l'agrégat poreux en vert et modèle à l'échelle du grain dense en bleu). - 170 -

Annexes

Figure B.1 : Schéma du modèle à cœur rétrécissant.....- 183 -

Figure C.1 : Evaluation de l'aire de l'interface de CaO/CaCO_3- 187 -

Figure D. 1 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 723 K sous 30 kPa de CO_2 .. - 192 -

Figure D. 2 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 723 K sous 5 kPa de CO_2 - 193 -

Figure D. 3 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 748 K sous 5 kPa de CO_2 ,..... - 194 -

Figure D. 4 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 798 K sous 5 kPa de CO_2 ,..... - 195 -

Figure D. 5 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 823 K sous 5 kPa de CO_2 ,..... - 196 -

Figure D. 6 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 873 K sous 5 kPa de CO_2 ,..... - 197 -

Figure D. 7 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 923 K sous 2 kPa de CO_2 ,..... - 198 -

Figure D. 8 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 923 K sous 5 kPa de CO_2 ,..... - 199 -

Figure D. 9 : Courbes $\alpha(t)$ et $d\alpha/dt(\alpha)$ pour une expérience à 923 K sous 30 kPa de CO_2 ,.....- 200 -

Figure E.1 : Simulation avec CIN4 de la carbonatation de CaO à différentes températures de carbonatation et pour différentes valeurs de la porosité initiale sous 5 kPa de CO_2 ,- 202 -

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1 : Récapitulatif des conditions de réaction pour les séries d'expériences de la Figure 3 (P(CO₂) en kPa)[14]. - 15 -

Tableau 2 : Liste des modèles cinétiques pris en compte dans le logiciel CIN3 [36]. - 35 -

Chapitre II

Tableau 3 : Résultats de l'analyse ICP donnant les impuretés contenues dans le carbonate de calcium Prolabo (% massique). - 80 -

Tableau 4: Valeurs de H^o₂₉₈, S^o₂₉₈ et C_p pour chaque constituant considéré. - 84 -

Tableau 5 : Description des gaz - 87 -

Tableau 6 : Valeur de τ et de α_{frein} pour chaque pression partielle de CO₂ testée. - 94 -

Tableau 7 : Valeurs de α_{frein} et $\alpha S_{\text{spé}}$ à 3 températures de carbonatation (P(CO₂) = 5 kPa).- 102 -

Tableau 8 : Surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET (S_{BET}) et à partir de l'Équation 32 (S _{α}) pour des échantillons carbonatés à 450°C et 550°C (P(CO₂) = 5 kPa) à différents degrés d'avancement. - 110 -

Chapitre III

Tableau 9 : Conditions expérimentales choisies pour le test du ϕS_m - 131 -

Tableau 10 : Limite du domaine d'application du modèle à un germe par grain en fonction des conditions expérimentales. - 147 -

Liste des Tableaux

Tableau 11 : ϕ optimales et temps de latence à différentes conditions expérimentales, déterminés grâce à la simulation via CIN 4..... - 149 -

Tableau 12 : Valeurs des conductivités thermiques de CaO à différentes températures [94]. - 163 -

Tableau 13 : Valeurs des conductivités thermiques de CaCO₃ à différentes températures..... - 164 -

Bibliographie

- [1] F. Lecomte, P. Broutin, et E. Lebas, *Le captage du CO₂*, Technip. Paris, 2010.
- [2] GIEC, *Changement climatique, 2007*.
- [3] S. Pascala et R. Sokolow, *Stabilization Wedges : Solving the Climate Problem for the NExt 50 Years with Current Technologies*, 2004.
- [4] IFP, BRGM, et ADEME, *Capter et stocker le CO₂ dans le sous-sol*, 2007.
- [5] H. J. Herzog, « What Future for Carbon Capture and Sequestration? », *Environmental Science & Technology*, vol. 35, n^o. 7, p. 148A–153A, 2001.
- [6] A. Silaban et D. P. Harrison, « High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g) », *Chemical Engineering Communications*, vol. 137, n^o. 1, p. 177, 1995.
- [7] E. Bouquet, G. Leysens, C. Schönnenbeck, et P. Gilot, « The decrease of carbonation efficiency of CaO along calcination-carbonation cycles: Experiments and modelling », *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n^o. 9, p. 2136–2146, 2009.
- [8] J. C. Abanades, E. S. Rubin, et E. J. Anthony, « Sorbent Cost and Performance in CO₂ Capture Systems », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n^o. 13, p. 3462–3466, 2004.
- [9] C. Salvador, D. Lu, E. J. Anthony, et J. C. Abanades, « Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment », *Chemical Engineering Journal*, vol. 96, n^o. 1-3, p. 187–195, 2003.
- [10] B. Feng, W. Liu, X. Li, et H. An, « Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO₂ capture », *Energy and fuels*, vol. 20, p. 2417–2420, 2006.
- [11] V. Manovic et E. J. Anthony, « Steam Reactivation of Spent CaO-Based Sorbent for Multiple CO₂ Capture Cycles », *Environmental Science & Technology*, vol. 41, n^o. 4, p. 1420–1425, 2007.
- [12] H. Chen et C. Zhao, « Development of a CaO-based sorbent with improved cyclic stability for CO₂ capture in pressurized carbonation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, p. 197-205, 2011.

- [13] K. B. Yi, C. H. Ko, J.-H. Park, et J.-N. Kim, « Improvement of the cyclic stability of high temperature CO₂ absorbent by the addition of oxygen vacancy possessing material », *Catalysis Today*, vol. 146, n^o. 1-2, p. 241-247, 2009.
- [14] J. C. Abanades et D. Alvarez, « Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime », *Energy & Fuels*, vol. 17, n^o. 2, p. 308–315, 2003.
- [15] R. Barker, « The reversibility of the reaction CaCO₃ = CaO + CO₂ », *Journal of applied Chemistry and biotechnology*, vol. 23, p. 733–742, 1973.
- [16] G. P. Curran, C. E. Fink, et E. Gorin, « CO₂ Acceptor Gasification Process », in *Advances in Chemistry*, American Chemical Society., vol. 69, 1967, p. 141–165.
- [17] T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, et K. Tejima, « A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 77, n^o. 1, p. 62–68, 1999.
- [18] M. Aihara, T. Nagai, J. Matsushita, Y. Negishi, et H. Ohya, « Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction », *Applied Energy*, vol. 69, n^o. 3, p. 225–238, juill. 2001.
- [19] G. S. Grasa, J. C. Abanades, M. Alonso, et B. González, « Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop », *Chemical Engineering Journal*, vol. 137, p. 561–567, 2008.
- [20] A. I. Lysikov, A. N. Salanov, et A. G. Okunev, « Change of CO₂ Carrying Capacity of CaO in Isothermal Recarbonation-Decomposition Cycles », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n^o. 13, p. 4633–4638, 2007.
- [21] M. Soustelle, *Cinétique hétérogène 1 - Modélisation des mécanismes*, 1^{er} éd., vol. 1, 4 vol. Paris: Hermes-Lavoisier, 2006.
- [22] L. Favergeon, « Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides - Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [23] M. Pijolat et M. Soustelle, « Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 478, n^o. 1-2, p. 34–40, 2008.
- [24] M. Soustelle, *Cinétique hétérogène 2 - Mécanismes et lois cinétiques*, vol. 2, 4 vol. Paris: Hermes-Lavoisier, 2006.
- [25] P. Sarrazin, A. Galerie, et J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique*. EDP Sciences, 2000.
- [26] A. K. Galwey et M. E. Brown, *Thermal decomposition of ionic solids*. Elsevier, 1999.

- [27] J. H. Sharp, G. W. Brindley, et B. N. N. Achar, « Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 49, n^o. 7, p. 379–382, 1966.
- [28] E. Serris, L. Favergeon, M. Pijolat, M. Soustelle, P. Nortier, R.S. Gärtner, T. Chopin, Habib et Z., « Study of the hydration of CaO powder by gas–solid reaction », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n^o. 10, p. 1078-1084, 2011.
- [29] M. Pijolat, F. Valdivieso, et M. Soustelle, « Experimental test to validate the rate equation “ $d[\alpha]/dt = kf([\alpha])$ ” used in the kinetic analysis of solid state reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 439, n^o. 1-2, p. 86–93, 2005.
- [30] M. Soustelle et M. Pijolat, « Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions », *Solid State Ionics*, vol. 95, n^o. 1-2, p. 33-40, 1997.
- [31] S. Perrin, « Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l’octoxyde de triuranium par l’hydrogène », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002.
- [32] R. Lalauze, A. Souchon, et M. Soustelle, « Theoretical study of heterogeneous reaction kinetics: A comparison between microcalorimetric and thermogravimetric curves », *Oxidation of metals*, vol. 10, n^o2, p105, 1976.
- [33] V. Bouineau, « Expérimentation et modélisation des réactions de décomposition isotherme et isobare des solides. application au sulfate de lithium monohydraté et au carbonate de calcium », Institut national polytechnique de grenoble et école nationale supérieure des mines de saint-etienne, 1998.
- [34] K. Surla, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, et M. Prin, « Kinetic study of the oxidation by oxygen of liquid Al-Mg 5% alloys », *Solid State Ionics*, vol. 143, n^o. 3-4, p. 355–365, 2001.
- [35] J.P Viricelle, M. Pijolat, et M. Soustelle, « Transformation of cerium(III) hydroxycarbonate into ceria. Part 2.—Experimental study of the growth rate », *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, vol. 91, p. 4437-4440, 1995.
- [36] M. Pijolat, L. Favergeon, et M. Soustelle, « From the drawbacks of the Arrhenius- $f(\alpha)$ rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid–gas reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 525, p. 93-102, 2011.
- [37] S. Yagi et D. Kunii, « Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds », *Symposium (International) on Combustion*, vol. 5, n^o. 1, p. 231-244, 1955.
- [38] J. Szekely, J. W. Evans, et H. Y. Sohn, *Gas-solid reactions*. New York: Academic press, 1976.
- [39] H. Y. Sohn, « The law of additive reaction times in fluid-solid reactions », *Metallurgical Transactions B*, vol. 9, n^o. 1, p. 89-96, mars. 1978.

- [40] J. Szekely et J. W. Evans, « A structural model for gas--solid reactions with a moving boundary », *Chemical Engineering Science*, vol. 25, n^o. 6, p. 1091-1107, 1970.
- [41] J. Szekely et J. W. Evans, « A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II : The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets », *Chemical Engineering Science*, vol. 26, n^o. 11, p. 1901-1913, 1971.
- [42] M. Sahimi, G. R. Gavalas, et T. T. Tsotsis, « Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media », *Chemical Engineering Science*, vol. 45, n^o. 6, p. 1443-1502, 1990.
- [43] J. Szekely et M. Propster, « A structural model for gas solid reactions with a moving boundary--VI: The effect of grain size distribution on the conversion of porous solids », *Chemical Engineering Science*, vol. 30, n^o. 9, p. 1049-1055, 1975.
- [44] S. Kimura, S. Tone, et T. Otake, « Reaction order in the grain model with grain size distribution. », *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 14, n^o. 6, p. 491-493, 1981.
- [45] A. B. M. Heesink, W. Prins, et W. P. M. van Swaaij, « A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions », *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, vol. 53, n^o. 1, p. 25-37, 1993.
- [46] C. Georgakis, C. W. Chang, et J. Szekely, « A changing grain size model for gas--solid reactions », *Chemical Engineering Science*, vol. 34, n^o. 8, p. 1072-1075, 1979.
- [47] P. V. Ranade et D. P. Harrison, « The grain model applied to porous solids with varying structural properties », *Chemical Engineering Science*, vol. 34, n^o. 3, p. 427-432, 1979.
- [48] R. H. Borgwardt et K. R. Bruce, « Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO₂ », *AIChE Journal*, vol. 32, n^o. 2, p. 239-246, 1986.
- [49] K. Dam-Johansen et K. Østergaard, « High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone--IV. A discussion of chemical reaction mechanisms and kinetics », *Chemical Engineering Science*, vol. 46, n^o. 3, p. 855-859, 1991.
- [50] P. Alvfors et G. Svedberg, « Modelling of the sulphation of calcined limestone and dolomite--a gas-solid reaction with structural changes in the presence of inert solids », *Chemical Engineering Science*, vol. 43, n^o. 5, p. 1183-1193, 1988.
- [51] E. A. Efthimiadis et S. V. Sotirchos, « Reactivity evolution during sulfidation of porous zinc oxide », *Chemical Engineering Science*, vol. 48, n^o. 5, p. 829-843, 1993.
- [52] F. Patisson, « Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide », 2005.
- [53] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei », *Journal of Chemical Physics*, vol. 8, n^o. 2, p. 212-224, 1940.

- [54] S. K. Bhatia et D. D. Perlmutter, « A random pore model for fluid—solid reactions: I. Isothermal, kinetic control », *AIChE Journal*, vol. 26, p. 379-386, 1980.
- [55] S. K. Bhatia et D. D. Perlmutter, « A random pore model for fluid—solid reactions: II. Diffusion and transport effects », *AIChE Journal*, vol. 27, p. 247-254, 1981.
- [56] S. K. Bhatia et D. D. Perlmutter, « The effect of pore structure on fluid—solid reactions: application to the SO₂—lime reaction », *AIChE Journal*, vol. 27, p. 2260-2267, 1981.
- [57] S. K. Bhatia et D. D. Perlmutter, « Unified treatment of structural effects in fluid-solid reactions », *AIChE Journal*, vol. 29, p. 281-288, 1983.
- [58] S. K. Bhatia et D. D. Perlmutter, « Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction », *AIChE Journal*, vol. 29, p. 79-86, 1983.
- [59] R. Gavalas, « A random pore model with application to char gasification at chemically controlled rates », *AIChE Journal*, vol. 30, p. 967-973, 1980.
- [60] R. Gavalas, « Analysis of char combustion including the effect of pore enlargement », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 24, p. 197-210, 1981.
- [61] S. V. Sotirchos et S. Zarkanitis, « A distributed pore size and length model for porous media reacting with diminishing porosity », *Chemical Engineering Science*, vol. 48, n^o. 8, p. 1487-1502, 1993.
- [62] S. K. Bhatia, « Analysis of distributed pore closure in gas-solid reactions », *AIChE Journal*, vol. 31, n^o. 4, p. 642-648, 1985.
- [63] F. Patisson, M. Galant François, et D. Ablitzer, « A non-isothermal, non-equimolar transient kinetic model for gas-solid reactions », *Chemical Engineering Science*, vol. 53, n^o. 4, p. 697-708, févr. 1998.
- [64] S. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, 1^{er} éd. Taylor & Francis, 1980.
- [65] F. Scaffo, « Cinétique et modélisation d'une réaction gaz-solide avec évolution de porosité : l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium », 1998.
- [66] E. P. Hyatt, I. B. Cutler, et M. E. Wadsworth, « Calcium Carbonate Decomposition in Carbon Dioxide Atmosphere », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 41, n^o. 2, p. 70-74, 1958.
- [67] A. W. Searcy et D. Beruto, « Kinetics of endothermic decomposition reactions. I. Steady-state chemical steps », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 80, n^o. 4, p. 425-429, 1976.
- [68] D. Beruto et A. W. Searcy, « Use of the Langmuir method for kinetic studies of decomposition reactions: calcite (CaCO₃) », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, vol. 70, p. 2145, 1974.

- [69] D. A. Young, « Decomposition of solids », *Pergamon Press, Oxford*, 1966.
- [70] D. Alvarez et J. C. Abanades, « Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂ », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n^o. 15, p. 5608–5615, 2005.
- [71] R. H. Borgwardt, « Kinetics of the reaction of sulfur dioxide with calcined limestone », *Environmental Science & Technology*, vol. 4, n^o. 1, p. 59-63, 1970.
- [72] M. Hartman et R. W. Coughlin, « Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Influence of Pore Structure », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 13, n^o. 3, p. 248-253, 1974.
- [73] P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, et E. J. Anthony, « A discrete-pore-size-distribution-based gas-solid model and its application to the CaO+CO₂ reaction », *Chemical Engineering Science*, vol. 63, n^o. 1, p. 57–70, 2008.
- [74] W. G. Oakeson et I. B. Cutler, « Effect of CO₂ Pressure on the Reaction with CaO », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 62, n^o. 11-12, p. 556–558, 1979.
- [75] S. K. Bhatia et D. D. Perlmutter, « Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction », *AIChE Journal*, vol. 29, n^o. 1, p. 79–86, 1983.
- [76] V. Nikulshina, M. E. Gálvez, et A. Steinfeld, « Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO solar thermochemical cycle », *Chemical Engineering Journal*, vol. 129, n^o. 1-3, p. 75–83, 2007.
- [77] R. T. Symonds, D. Y. Lu, A. Macchi, R. W. Hughes, et E. J. Anthony, « CO₂ capture from syngas via cyclic carbonation/calcination for a naturally occurring limestone: Modelling and bench-scale testing », *Chemical Engineering Science*, vol. 64, n^o. 15, p. 3536–3543, 2009.
- [78] V. Bouineau, M. Pijolat, M. Soustelle, « Characterisation of the chemical reactivity of a CaCO₃ powder for its decomposition », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, n^o9, p. 1319-1324, 1998.
- [79] T. Darroudi et A. W. Searcy, « Effect of carbon dioxide pressure on the rate of decomposition of calcite (CaCO₃) », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, n^o. 26, p. 3971–3974, 1981.
- [80] R. H. Borgwardt, « Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 28, p. 493–500, 1989.
- [81] R. M. German et Z. A. Munir, « Surface Area Reduction During Isothermal Sintering », *Journal of American Ceramic Society*, vol. 59, p. 379, 1976.
- [82] P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, et E. J. Anthony, « Determination of intrinsic rate constants of the CaO-CO₂ reaction », *Chemical Engineering Science*, vol. 63, n^o. 1, p. 47–56, 2008.

- [83] D. Mess, A. F. Sarofim, et J. P. Longwell, « Product Layer Diffusion during the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide », *Energy & Fuels*, vol. 13, n^o. 5, p. 999–1005, 1999.
- [84] O. Knacke et O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Second Edition. Volumes 1 and 2*, 2^e éd. Springer, 1991.
- [85] F. Rouquerol, J. Rouquerol, et K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*. London: Academic press, 1998.
- [86] N. Koga et T. Kimizu, « Thermal Decomposition of Indium(III) Hydroxide Prepared by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n^o. 12, p. 4052-4058, 2008.
- [87] B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*. Editions TECHNIP, 1969.
- [88] M. Soustelle, *An Introduction to Chemical Kinetics*. London: Wiley-ISTE, 2011.
- [89] G. D. Scott, « Packing of Spheres: Packing of Equal Spheres », *Nature*, vol. 188, n^o. 4754, p. 908-909, 1960.
- [90] N. Marshall, L. Néel, P. Allamagny, et Air Liquide, *Encyclopédie des gaz*. Amsterdam: Elsevier, 1976.
- [91] P. T. Nguyen, « Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés. Application à la capture du CO₂ en post combustion », Institut national polytechnique de Lorraine, 2011.
- [92] R. B. Bird, W. E. Stewart, et E. N. Lightfooth, *Transport phenomena*. New York: Wiley, 1960.
- [93] C. N. Satterfield et T. K. Sherwood, *The role of diffusion in catalysis*. Addison-Wesley publishing company, 1963.
- [94] R. Y. Popil'skii, « Superduty ceramics based on calcium oxide », *Refractories*, vol. 17, n^o. 11-12, p. 692-699, 1976.
- [95] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, 77^e éd. CRC Press, 1996.
- [96] R. Besson, M. Vargas, et L. Favergeon, « CO₂ adsorption on calcium oxide: An atomic-scale simulation study », *Surface Science*, vol. 606, p. 490-495, 2011.
- [97] D. Bernache-Assollant, *Chimie-Physique du frittage*, Hermes. Paris, 1993.

**École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne**

NNT : 2012 EMSE 0645

Name : Lydie ROUCHON

Title : EXPERIMENTAL KINETIC STUDY AND MODELING OF CALCIUM OXIDE CARBONATION

Speciality: Process engineering

Keywords: Carbonation Thermogravimetric analysis
 Calcium oxide Porous media
 Gas-solid reaction Jumps method

Abstract: Anthropogenic carbon dioxide (CO₂) emissions, major contributors to the greenhouse effect, are considered as the main cause of global warming. So, decrease of CO₂ emitted by large industrial combustion sources or power plants, is an important scientific goal. One of the approaches is based on CO₂ separation and capture from flue gas, followed by sequestration in a wide range of geological formations. In this aim, CO₂ is captured by sorbents like calcium oxide (CaO) in multi-cycle process of carbonation/decarbonation. However, it was shown that the most important limitations of such process are related to the reversibility of reaction. CaO rapidly loses activity towards CO₂, so the maximum extent of carbonation decreases as long as the number of cycles increases.

In order to well understand the processes and parameters influencing the capture capacity of CaO-based sorbents, it appears important to get details on the kinetic law governing the reaction, which have not been really studied up to now.

To investigate this reaction, CaO carbonation kinetics was followed by means of thermogravimetric analysis (TGA) on divided materials. Special care was given to the validation of the usual kinetic assumptions such as steady state and rate-determining step assumptions. The aim was to obtain a model describing the reaction in order to explain the influence of intensive variables such as carbonation temperature and CO₂ partial pressure. TGA curves obtained under isothermal and isobaric conditions showed an induction period linked to the nucleation process and a strong slowing down of the reaction rate once a given fractional conversion was reached. Both phenomena were observed to depend on carbonation temperature and CO₂ partial pressure. To explain these results, the evolution of texture and microstructure of the solid during the reaction was regarded as essential. Reaction at the grain scale induces a volume increase from CaO to CaCO₃ which causes a change in the porosity characteristics at the aggregates scale, which could block the access of the gas to the core of aggregates.

Temperature jumps during TGA experiments have put in evidence a complex kinetic behavior since three distinct domains must be distinguished, over all the conversion range, whatever the temperature and CO₂ pressure could be. The discussion of the results emphasizes the role of the porosity on the kinetic anti-Arrhenius behavior observed in the second domain.

So carbonation reaction can be described by a two scales model: at a nonporous grain scale for the chemical reaction and at the aggregate scale, for the CO₂ intergranular diffusion. The kinetic modeling, thanks to the software CIN4 (developed in collaboration with Astek), is able to couple both modeling scales in order to explain the kinetic slowing down and the influence of temperature and CO₂ partial pressure on the reaction rate.

**École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne**

NNT : 2012 EMSE 0645

Prénom Nom : Lydie ROUCHON

Titre de la thèse : ETUDE CINÉTIQUE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA REACTION DE CARBONATATION DE L'OXYDE DE CALCIUM

Spécialité : Génie des procédés

Mots clefs : Carbonatation Thermogravimétrie
 Oxyde de calcium Milieu Poreux
 Réaction solide-gaz Méthode des décrochements

Résumé : Les émissions anthropiques de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre, sont considérées comme les principales causes du réchauffement climatique. Le captage du dioxyde de carbone par l'oxyde de calcium, qui s'avère être une masse de captage appropriée, au cours de plusieurs cycles de carbonatation/décarbonatation est une solution à la diminution des émissions industrielles. Néanmoins, la capacité de captage du dioxyde de carbone par l'oxyde de calcium diminue au cours des cycles, soulevant ainsi des problèmes économiques majeurs. Actuellement, cette perte d'efficacité de captage est largement étudiée contrairement à la réaction même de carbonatation de CaO d'un point de vue fondamental.

Dans l'optique de mieux comprendre la réaction de carbonatation de CaO, une étude cinétique a été menée par le biais d'expériences de thermogravimétrie sur poudre. L'approche cinétique a été basée sur des tests de cinétiques hétérogènes fondés sur les hypothèses de l'état pseudo-stationnaire et de l'étape limitante. Les courbes cinétiques expérimentales obtenues en conditions isothermes (450-650°C) et isobares (2-30 kPa) ont montré un temps de latence lié au processus de germination de la nouvelle phase, ainsi qu'un fort ralentissement de la réaction à partir d'un certain degré d'avancement. Ce temps de latence et le degré d'avancement correspondant au frein cinétique dépendent de la température et de la pression partielle de CO₂. Afin d'en expliquer l'origine, des caractérisations texturales et morphologiques ont été effectuées à différents degrés d'avancement.

Les modifications observées à l'échelle des agrégats ont suggéré une limitation de la vitesse de réaction par des phénomènes de transport de matière, susceptibles de bloquer l'accès du gaz au cœur des agrégats.

Les décrochements en température réalisées en thermogravimétrie ont mis en évidence un comportement cinétique complexe. Trois domaines ont pu être distingués au cours de la réaction, quelles que soient la température et la pression partielle de CO₂. L'interprétation de ces résultats a souligné le rôle de la porosité et de son évolution sur la cinétique, ainsi qu'un effet anti-Arrhenius dans le deuxième domaine.

La modélisation cinétique a dû faire intervenir à la fois un modèle proche de la réalité physique à l'échelle des grains denses, mais également les processus de transport de matière et de chaleurs au sein de l'agrégat, afin de rendre compte des courbes expérimentales et de quantifier l'impact des différents paramètres expérimentaux sur la vitesse de réaction. Ce couplage échelle de la population des grains-échelle de l'agrégat a été réalisé à l'aide d'un logiciel de cinétique hétérogène, CIN4, développé au département PRESSIC, en collaboration avec la société ASTEK. Les simulations obtenues ont permis de décrire la réaction jusqu'au freinage cinétique.