



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

RP2E

LRGP

LABORATOIRE
RÉACTIONS
ET GÉNIE
DES PROCÉDÉS



THÈSE DE DOCTORAT

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Etude et modélisation du comportement chimique des aérosols issus d'un feu de sodium lors de leur dispersion atmosphérique

présentée par

Alice PLANTAMP

Ingénieur ENSIACET

Thèse soutenue publiquement le 5 Avril 2016 devant le jury composé de :

Pierrette GUICHARDON	Professeur (Université Aix-Marseille et Ecole Centrale Marseille)	Présidente et rapporteur
Denis MANGIN	Professeur (Université de Lyon I)	Rapporteur
Christian LATGÉ	Expert International (CEA Cadarache)	Examinateur
Hervé MUHR	Directeur de recherche au CNRS (Université de Lorraine)	Directeur de thèse
Thierry GILARDI	Ingénieur de recherche (CEA Cadarache)	Co-encadrant de thèse
Laurent VINÇON	Ingénieur de recherche (AREVA)	Invité
Gérard PRELE	Ingénieur expert (EDF)	Invité

RP2E – Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Thèse préparée au CEA, Centre de Cadarache, DEN/DTN/SMTA/LIPC – 13108 St Paul les Durance
avec le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) – 1 rue Grand Ville, 54000 Nancy

Remerciements

Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance et ma gratitude à tous ceux qui, de près ou d'un peu plus loin, m'ont permis de réaliser ce travail de thèse et de vivre pleinement ces trois années riches en expériences.

Les travaux de thèse, présentés dans ce manuscrit, ont été conduits sur le centre de recherche de Cadarache du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, au sein du Laboratoire d'étude des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs (LIPC) et en collaboration avec le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), au sein de l'Université de Lorraine et de l'école doctorale RP2E (UMR 410).

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Thierry Gilardi pour m'avoir encadré avec beaucoup de patience et de diplomatie et pour sa sympathie quotidienne, ainsi qu'Hervé Muhr pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour ses remarques et conseils avisés, y compris pour le côté administratif, tout au long de ces trois ans et quelques mois.

Je remercie également Christophe Perrais pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire (LIPC), pour tous les moyens mis à disposition pour ce travail et pour nos discussions pas toujours faciles lorsqu'on parlait sécurité sur le dispositif expérimental. De même, je remercie Éric Hervieu et Dominique Pêcheur, respectivement chef du Service de Technologie des Composants et des Procédés et chef du Service Mesures et modélisation des Transferts et des Accidents graves pour m'avoir successivement accueillie dans leurs unités respectives, et pour m'avoir permis de travailler aisément avec les autres laboratoires de leur service.

Je souhaite aussi remercier Christian Latgé pour m'avoir fait confiance dès le début pour réaliser ce travail, et pour son implication et son intérêt pour ces recherches, notamment au travers de la collaboration avec l'IGCAR (Indira Gandhi Centre for Atomic Research) en Inde. Par la même occasion, je tiens à remercier Dr. Baskaran et son laboratoire, notamment le Dr. Subramanian, pour leur très bon accueil en Inde et pour les divers échanges fructueux tout au long de cette collaboration.

Ce travail entrant dans le cadre du projet TECNA, et du groupe de travail FeuNa avec EDF et AREVA, je remercie les personnes impliquées dans ce projet, et notamment Olivier Gastaldi (chef du projet TECNA), Laurent Vinçon (AREVA), Gérard Prêle (EDF) et Dominique Deprest (EDF).

Je suis très reconnaissante à Pierrette Guichardon, Professeur des Universités d'Aix-Marseille et Denis Mangin, Professeur des Universités de Lyon 1 d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ce manuscrit de thèse. Je remercie également Christian Latgé, Laurent Vinçon, et Gérard Prêle, membres de mon jury pour avoir lu mon manuscrit et pour leur jugement de mon travail.

Un grand merci aux techniciens (Aurore, Cyril, Audrey, Brigitte et Serge) et aux ingénieurs (Pierre, Anna, Thierry, Laurent, Karine, Michèle) du LIPC pour l'ambiance exceptionnelle qui règne dans

ce laboratoire et pour nos nombreux « pti dèj » et autres pique-niques qui font la cohésion de cette équipe de choc. En particulier, je tiens à remercier Serge Trambaud pour son aide précieuse et son expérience du sodium pour toute la partie expérimentale de ma thèse, Brigitte Tormos pour ses conseils et pour m'avoir aidé à utiliser le MEB (entre autres) et Michèle Troulay pour tous ses petits raccords et pour ses conseils en relaxation. Je souhaite remercier les autres laboratoires du département avec qui j'ai échangé et/ou emprunté du matériel pour mon dispositif expérimental, et notamment Denis Cambet, Thierry Bonhomme, Pierre Roubin, Pierre Charvet, ainsi que Michel Soucille et Claude Berton pour leur expertise dans le domaine du sodium, pour les aspects combustion et sécurité, et leur aide précieuse.

Un énorme merci aux thésards (Daniele, Marie(s), Nayiri, Nur, Anais, Vincent, Aurélien, Kevin, Tangi et le bureau de l'ASTHEC), aux stagiaires (notamment Bastien, Laure, Sarah, Sofiane, Morgane, Alice) et aux apprentis (Jean-Christophe, Alice, Pierre, Camille) ainsi qu'à Emilie pour m'avoir rendu cette galère doctorale bien plus agréable à travers nos discussions, rires et sorties. Je tiens à remercier plus particulièrement Jérémy, pour nos brainstorming (aka pauses café), nos discussions culinaires et sportives et pour sa capacité d'écoute hors normes. Je m'excuse par avance pour ceux que j'ai côtoyés pendant ces trois ans et que j'aurais oubliés de mentionner ici.

Un grand merci également à mes amis runners du club d'Aix, notamment les pintades (Cynthia, Caroline, Rachel, Raphaëlle), Marie, Marie-Laure, Muriel, Fred et mes super coachs, pour m'avoir permis de me libérer l'esprit et de me défouler, mais aussi pour m'avoir fait découvrir les joies des semi-marathons et de la classique du Sud, la superbe Marseille-Cassis.

Je souhaite aussi remercier mes amies et ex-colocs (Marion, Valentine, Béné, Elo et Cie), dont certaines également thésardes, pour nos voyages, nos week-ends sur Paris ou dans le Sud et nos délires qui ont toujours été une bulle d'oxygène. Enfin, je remercie de tout mon cœur, pour m'avoir supportée dès le début dans cette grande aventure et surtout jusqu'à son aboutissement, mes parents, mes frères et Christophe ! Sans vous, je n'y serais jamais arrivée, merci !!

*Chaque fois que l'homme fait une nouvelle expérience,
il apprend toujours plus. Il ne peut apprendre moins.*

Richard Buckminster Fuller

Table des matières

Introduction	1
CHAPITRE 1	5
1. 1. Phénoménologie du comportement physico-chimique	7
1. 1. 1. Phénoménologie des feux de sodium et de la dispersion des aérosols	7
1. 1. 2. Etude du mécanisme réactionnel de conversion des aérosols	10
1. 1. 3. Approches de description des réactions hétérogènes gaz-phase condensée	12
1. 2. Études expérimentales sur les feux de sodium	15
1. 2. 1. Caractérisations physiques des aérosols : granulométrie et concentration	15
1. 2. 2. Essais réalisés dans l'installation FAUNA (KFZ-KIT)	16
1. 2. 3. Essais réalisés dans l'installation ESMERALDA (CEA)	18
1. 2. 4. Essais réalisés dans l'installation ATF (IGCAR)	20
1. 2. 5. Conclusion	21
1. 3. Modélisation du comportement chimique	22
1. 3. 1. Analyse théorique de la cinétique chimique réalisée par Clough et Garland (1971)	22
1. 3. 2. Analyse théorique des cinétiques de transfert réalisée par Cooper (1980)	23
1. 3. 3. Modélisation proposée par Ramsdale (1989)	24
1. 3. 4. Modélisation proposée par Gilardi <i>et al.</i> (2013)	25
1. 4. Synthèse de l'état de l'art	27
1. 5. Enjeux et démarche du travail de thèse	28
CHAPITRE 2	31
2. 1. Etude des caractéristiques du rejet d'aérosols	33
2. 1. 1. Etude de sensibilité du facteur de rétention des aérosols évalué par simulation	35
2. 1. 2. Evaluation de la granulométrie et de la concentration du rejet d'aérosols	38
2. 2. Etude de la spéciation et de la granulométrie initiale des aérosols	39
2. 2. 1. Etude thermodynamique du système NaOH-H ₂ O	40
2. 2. 2. Influence de l'humidité relative sur la granulométrie initiale des aérosols	45
2. 2. 3. Données thermodynamiques du système NaOH- H ₂ O- CO ₂	47
2. 3. Evolution du comportement physique des aérosols	49
2. 3. 1. Analyse du transport des aérosols dans l'atmosphère	50
2. 3. 2. Etude de la coalescence des aérosols	52
2. 4. Conclusion	62

CHAPITRE 3 63

3. 1. Approche initiale basée sur le modèle à cœur rétrécissant	65
3. 1. 1. Présentation du modèle initial et des améliorations apportées.....	65
3. 1. 2. Etude de sensibilité par rapport aux variables d'entrée du modèle amélioré	69
3. 2. Approche de modélisation basée sur l'absorption réactive	73
3. 2. 1. Définition des interfaces gaz-liquide à considérer.....	73
3. 2. 2. Théorie de l'absorption réactive.....	75
3. 2. 3. Modélisation du transfert de CO ₂ à la surface des aérosols	77
3. 3. Description de l'évaluation des variables de travail du modèle	77
3. 3. 1. Bilan matière des aérosols	77
3. 3. 2. Calcul du facteur d'accélération E	80
3. 3. 3. Taux de surface.....	86
3. 4. Etude de sensibilité des variables d'entrée du modèle sur le temps de conversion	87
3. 4. 1. Etude de sensibilité par rapport à l'humidité relative atmosphérique	87
3. 4. 2. Etude de sensibilité par rapport au diamètre des aérosols	88
3. 4. 3. Etude de sensibilité par rapport à la température extérieure	89
3. 5. Conclusion	91

CHAPITRE 4 93

4. 1. Description du dispositif expérimental	95
4. 1. 1. Objectifs des essais de suivi des aérosols.....	95
4. 1. 2. Présentation du dispositif expérimental.....	96
4. 1. 3. Principe et déroulement des essais expérimentaux	99
4. 2. Méthode d'exploitation des résultats expérimentaux	100
4. 2. 1. Analyse chimique des échantillons d'aérosols prélevés	100
4. 2. 2. Post-traitement des données enregistrées.....	105
4. 2. 3. Incertitudes de mesure et reproductibilité des essais	108
4. 3. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de carbonatation	111
4. 3. 1. Analyse de l'influence de l'humidité relative	112
4. 3. 2. Analyse de l'influence de la température.....	114
4. 4. Caractérisation physique d'aérosols issus de feux de sodium	115
4. 5. Conclusion	122

CHAPITRE 5	125
5. 1. Détermination de l'évolution du taux de surface accessible.....	127
5. 1. 1. Définition de la loi d'évolution du taux de surface accessible	127
5. 1. 2. Extrapolation de la loi d'évolution et étude de sensibilité.....	131
5. 2. Comparaison des nouvelles mesures expérimentales avec le modèle cinétique	134
5. 2. 1. Conditions d'essais prises en compte pour la comparaison avec le modèle cinétique	134
5. 2. 2. Confrontation du modèle cinétique avec les nouvelles mesures expérimentales...	135
5. 2. 3. Validation du modèle cinétique complet	138
5. 2. 4. Confrontation du modèle cinétique d'absorption réactive avec le modèle initial à	
cœur rétrécissant.....	138
5. 3. Utilisation du modèle cinétique pour les calculs de dispersion atmosphérique	140
5. 3. 1. Mode d'utilisation du modèle cinétique pour les calculs de dispersion atmosphérique	140
5. 3. 2. Inversion du modèle vers une loi cinétique définie en fonction du temps.....	140
5. 3. 3. Détermination des paramètres de la loi cinétique en fonction des conditions	
atmosphériques.....	142
5. 3. 4. Méthode d'inversion locale de la loi cinétique à des temps de vol spécifiés	144
5. 4. Conclusion	145
Conclusions et perspectives	147
Synthèse générale	147
Perspectives	149
Bibliographie	151
Annexes.....	155
Annexe 1	157
Annexe 2	158
Annexe 3	159
Annexe 4	160
Annexe 5	163
Annexe 6	164
Annexe 7	165

Annexe 8	167
Annexe 9	170
Annexe 10	172
Annexe 11	173
Annexe 12	174

Liste des Figures :

Figure 1-1. Mécanisme réactionnel de la combustion du sodium.....	8
Figure 1-2. Principaux phénomènes des feux de sodium et rejets d'aérosols.....	10
Figure 1-3. Evolution du profil de concentration et de la géométrie du réactif solide au cours du temps, a. pour le modèle à conversion progressive et b. pour le modèle à cœur rétrécissant	14
Figure 1-4. Profils de concentration pour le modèle du film de Whitman (1923) : a. dans le cas d'une absorption physique et b. dans le cas d'une absorption réactive.....	15
Figure 1-5. Données expérimentales du taux de conversion de NaOH des aérosols de feu de sodium pour des humidités de 40 et 70% (Hofmann et al., 1979).....	17
Figure 1-6. Données expérimentales du taux de conversion de NaOH des aérosols de feu de sodium pour des humidités entre 3 et 56% (Cherdron et al., 1984).....	18
Figure 1-7. Données expérimentales du taux de conversion de NaOH des aérosols de feu de sodium pour des humidités entre 20 et 90% (Anantha Narayanan et al., 2015).....	21
Figure 1-8. Modèle à cœur rétrécissant : profil de concentration en gaz dans la particule.....	26
Figure 1-9. Démarche de la thèse proposée pour répondre aux objectifs	29
Figure 2-1. Influence du débit de fuite sur l'évolution de la température (en °C – à gauche) et de la surpression (en mbar – à droite) à l'intérieur du bâtiment contenant la fuite de sodium.....	35
Figure 2-2. Influence du débit de fuite sur l'évolution du facteur de rétention en masse cumulée.....	36
Figure 2-3. Influence du débit de fuite sur l'évolution de la concentration d'aérosols dans le local	37
Figure 2-4. Influence du débit de fuite sur la granulométrie des aérosols relâchés à l'extérieur.....	38
Figure 2-5. Influence du débit de fuite sur la concentration des aérosols relâchés à l'extérieur.....	39
Figure 2-6. Diagramme de phase de l'hydroxyde de sodium (issu de Pascal, 1964).....	41
Figure 2-7. Données expérimentales du coefficient osmotique en fonction de la molalité de NaOH de Hamer et Wu (1972) et Robinson et Stokes (1959) à 25°C	43
Figure 2-8. Comparaison entre les données de Hamer et Wu (1972) et les modèles ULPDHS, UNIQUAC Electrolytes Sour Water et Sour Water à 25°C	44
Figure 2-9. Données calculées par le modèle Sour Water pour des températures entre 0 et 80°C.....	45
Figure 2-10. Masse volumique de la solution initiale de soude selon la fraction molaire de NaOH pour des températures entre 0 et 80°C (données issues des International Critical Tables, 1929).....	46
Figure 2-11. Comparaisons à 25°C du diamètre initial des aérosols de soude selon l'humidité relative entre trois modèles et les données expérimentales de Subramanian et Baskaran (2007).....	47
Figure 2-12. Diagramme binaire du système Na ₂ CO ₃ -H ₂ O d'après Pascal (1964).....	48
Figure 2-13. Diagramme ternaire du système NaOH-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O d'après Gmelin Handbook (1965).....	49
Figure 2-14. Granulométrie initiale typique des aérosols au point de rejet (distribution polydisperse)	53
Figure 2-15. Evolution du facteur de dilution des aérosols par la dispersion atmosphérique en fonction du temps et pour des vitesses de vent entre 1 et 10 m.s ⁻¹	55
Figure 2-16. Noyau de coalescence pour les différents mécanismes et t _{1/2} (minutes) pour le cas d'une distribution monodisperse avec une concentration initiale massique de 150 g.m ⁻³	59

Figure 2-17. Influence de la coalescence (rapport N) selon la dispersion et la concentration massique initiale des aérosols sur les aérosols de diamètre compris entre 0,6 et 4 microns	60
Figure 2-18. Influence des différents mécanismes de coalescence sur une particule de diamètre initial d'un micron dans le cas d'une distribution polydisperse avec une concentration initiale massique de 50 g.m^{-3}	61
Figure 3-1. Modèle à cœur rétrécissant : profil de concentration en CO_2 dans la particule.....	66
Figure 3-2. Influence du diamètre initial des aérosols de NaOH anhydre sur la cinétique de conversion de NaOH pour la version améliorée du modèle à cœur rétrécissant	70
Figure 3-3. Influence de l'humidité relative (à 25°C) sur la cinétique de conversion de NaOH pour le modèle à cœur rétrécissant.....	71
Figure 3-4. Influence de l'humidité relative (à 25°C) sur l'évolution du rayon des aérosols en fonction du taux de conversion de NaOH, pour la version améliorée du modèle cinétique	72
Figure 3-5. Profil de concentration en CO_2 dans la particule, a. pour le cas 1 (pores remplis de soude) et b. pour le cas 2 (pores remplis d'air)	74
Figure 3-6. Profil de concentration en CO_2 lors d'une absorption avec réaction classique dans une solution d'hydroxyde de sodium	76
Figure 3-7. Solubilité du carbonate de sodium, en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium, et pour différentes températures : à gauche, cercle : 60°C , carré : 100°C ; à droite, cercle : 0°C , carré : 20°C , et triangle : 30°C – graphes issus de Konigsberger (2001).....	78
Figure 3-8. Corrélations utilisées pour estimer la solubilité du carbonate de sodium dans une solution de soude, pour différentes températures entre 0 et 100°C	79
Figure 3-9. Profils de concentration des réactifs A (gaz) et B (liquide) dans le film liquide et la masse de liquide pour trois cas en fonction du nombre de Hatta	81
Figure 3-10. Influence de l'humidité relative (à 20°C) sur l'évolution du facteur d'accélération E en fonction du taux de conversion de NaOH.....	85
Figure 3-11. Evolution des variables de travail adimensionnées entrant dans le calcul du facteur d'accélération E en fonction du taux de conversion de NaOH	86
Figure 3-12. Influence de l'humidité relative sur l'évolution du taux de conversion X_{NaOH} en fonction du temps à 20°C (taux de surface accessible constant = 100%)	88
Figure 3-13. Influence du diamètre initial des particules sèches d_p sur l'évolution du taux de conversion X_{NaOH} en fonction du temps à 20°C et à 50% d'humidité relative (avec un taux de surface accessible constant = 100%)	89
Figure 3-14. Influence de la température extérieure sur l'évolution du taux de conversion X_{NaOH} en fonction du temps à 20°C et à 50% d'humidité relative, sans prise en compte du taux de surface accessible.....	90
Figure 3-15. Influence de la température sur l'évolution du facteur d'accélération E en fonction du taux de conversion pour un diamètre de particule de 1 micron, et pour 50% d'humidité relative	90
Figure 4-1. Schéma de principe du dispositif CATANA existant (sans adaptations)	97
Figure 4-2. Schéma de principe du dispositif CATANA 2 avec les aménagements apportés	98
Figure 4-3. Evolution de la conductivité en fonction du volume d'acide chlorhydrique ajouté...102	
Figure 4-4. Précision de la mesure en fonction de la masse de la prise d'essai pour les mélanges des composés NaOH et Na_2CO_3	103

Figure 4-5. Exemple de détermination de volume équivalent avec le logiciel tiamo™ (Metrohm)	104
Figure 4-6. Exemple de courbe d'évolution du taux de conversion lors d'un essai de suivi cinétique, avec distinction des deux méthodes de détermination	105
Figure 4-7. Evolution des données enregistrées lors d'un essai de suivi cinétique (Essai 7) : consignes de débits de gaz et d'eau, température, humidité relative et fraction volumique d'eau dans l'enceinte	106
Figure 4-8. Evolution des fractions volumiques enregistrées lors d'un essai de suivi cinétique (Essai 7) par le spectromètre de masse : O ₂ et H ₂ O (haut), H ₂ et CO ₂ (en bas)	108
Figure 4-9. Comparaisons des courbes d'évolution des conditions d'atmosphères pour deux essais identiques (16 et 17) de suivi cinétique pour constater la reproductibilité des conditions d'atmosphère	109
Figure 4-10. Comparaison des courbes d'évolution du taux de conversion pour deux essais de suivi cinétique (16 et 17) avec des conditions d'atmosphère quasi-identiques	111
Figure 4-11. Influence de l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation à une température d'environ 66°C : à gauche pour p _{CO2} ≈ 260 ppm et à droite pour p _{CO2} ≈ 190 ppm	112
Figure 4-12. Influence de l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation à des températures supérieures à 70 °C	113
Figure 4-13. Influence de la température sur la cinétique de carbonatation à pression partielle en eau d'environ 65 mbar	114
Figure 4-14. Images d'observations MEB des aérosols de feux de sodium: prélevés par filtration (en haut) et prélevés par sédimentation (en bas).	117
Figure 4-15. Images d'observations MEB des aérosols de feux de sodium prélevés après un délai de 1-2 minutes (temps court) : en haut lors de la première campagne, en bas lors de la deuxième campagne	118
Figure 4-16. Images d'observations MEB des aérosols de feux de sodium prélevés après un délai de 15 à 20 minutes : à gauche lors de la deuxième campagne, à droite lors de la première campagne	120
Figure 4-17. Images d'observations MEB des aérosols de feux de sodium prélevés après un délai de 40 minutes (temps longs)	121
Figure 5-1. Graphe d'évolution du taux de surface accessible en fonction du taux de conversion pour les 6 cas étudiés (A à F)	129
Figure 5-2. Comparaison des données expérimentales de Subramanian <i>et al.</i> (2009) et de Hofmann <i>et al.</i> (1979) avec le modèle d'absorption réactive (en trait plein) pour des humidités relatives entre 50 et 70%	130
Figure 5-3. Comparaison des données expérimentales d'Anantha Narayanan <i>et al.</i> (2015) avec le modèle d'absorption réactive (en trait plein) pour les humidités relatives de 15%, 38% et 80%.	131
Figure 5-4. Evolution du taux de surface accessible en fonction du taux de conversion pour la gamme d'humidité relative entre 20 et 80%	133
Figure 5-5. Etude de sensibilité du modèle cinétique complet en fonction de l'humidité relative (à 20°C, pour une concentration de CO ₂ de 390 ppm et un diamètre initial d'aérosol d'un micron)	133

Figure 5-6. Comparaison des essais CATANA 2 pour des humidités relatives autour de 55% avec le modèle complet – Conditions C-8 et C-9.....	136
Figure 5-7. Comparaison des essais CATANA 2 pour des humidités relatives autour de 35% avec le modèle complet – Conditions C-3, C-4 et C-5.....	136
Figure 5-8. Comparaison des essais CATANA 2 à faible humidité relative (<20%) avec le modèle complet – Conditions C-1, C-7, C-2 et C-6.....	137
Figure 5-9. Comparaison du modèle à cœur rétrécissant avec le modèle d'absorption réactive pour 20%, 50%, 60% et 80% d'humidité relative (à 20°C)	139
Figure 5-10. Evolution du taux de conversion selon le temps de réaction par le modèle cinétique pour les deux phases (avant et durant la cristallisation) et de l'interpolation de la fonction f pour une humidité relative de 60 % à 20°C	142

Liste des Tableaux :

Tableau 1-1. Résultats des essais expérimentaux DIFNA (Rzekiecki, 1984).....	19
Tableau 2-1. Influence du débit de fuite de sodium sur le facteur de rétention	37
Tableau 2-2. Coefficients pour l'évaluation de la fraction molaire de NaOH par l'équation 2-8...	44
Tableau 2-3. Coefficients pour l'évaluation de la masse volumique de la solution initiale de NaOH par l'équation 2-12.....	46
Tableau 2-4. Evolution du nombre de Knudsen en fonction du diamètre des aérosols (à 80°C) .	50
Tableau 2-5. Calcul de la vitesse terminale de chute et du nombre de Reynolds particulaire, dans le cas du régime de Stokes en fonction du rayon des aérosols	51
Tableau 2-6. Estimation de la concentration particulaire selon la distribution granulométrique des aérosols (mono ou polydisperse) pour une masse volumique constante de 1500 kg.m ⁻³	53
Tableau 2-7. Influence du taux de dissipation d'énergie turbulente ϵ_{turb} sur le noyau de coagulation totale et le pourcentage des trois mécanismes de coagulation entre une particule d'un micron et une particule de 2 microns.....	58
Tableau 3-1. Corrélations utilisées pour estimer la solubilité de Na ₂ CO ₃ (exprimée sous forme de molalité en mol.kg ⁻¹) dans une solution de soude, en fonction de la température et de la molalité en NaOH	79
Tableau 3-2. Paramètres physiques du modèle pour le calcul du nombre de Hatta et du facteur d'accélération, en fonction du taux de conversion de NaOH	84
Tableau 4-1. Données des conditions opératoires lors des essais 16 et 17 de suivi cinétique et écarts relatifs des valeurs moyennées entre les deux essais	109
Tableau 4-2. Ecart relatifs sur les moyennes des 2 essais de chaque condition et moyenne associée pour la température, l'humidité relative et la pression partielle en CO ₂	110
Tableau 5-1. Conditions expérimentales des cas considérés pour les différentes études	128
Tableau 5-2. Valeurs du coefficient p pour les six cas considérés.....	132
Tableau 5-3. Valeurs initiales des paramètres opératoires pour les neuf conditions d'essais	135
Tableau 5-4. Valeurs des 11 coefficients pour l'initialisation de la résolution par les moindres carrés	143

Nomenclature :

Acronymes	
Sigle / symbole	Signification
ASTRID	Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration (France)
ATF	Aerosol Test Facility (Inde)
BàG	Boîte à Gants
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller (adsorption de gaz)
CATANA	Dispositif d'essais du CEA, Cadarache : Capteurs testés en Aérosols Na
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CEFR	China Experimental Fast Reactor (Chine)
CTA	Coefficient de transfert atmosphérique
DAMM	Diamètre aérodynamique moyen des aérosols
DRX	Diffraction des Rayons X
EPR	European Pressurized (water) Reactor
FBR	Fast Breeder Reactor (Inde)
FR	Facteur de rétention
HR	Humidité relative
HRD	Humidité relative de déliquescence
IGCAR	Indira Gandhi Centre for Atomic Research (Inde)
IRSN	Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire
JSFR	Japanese Sodium Fast Reactor (Japon)
KFZ	Kernforschungszentrum (Karlsruhe, Allemagne)
KIT	Karlsruhe Institute of Technology (Allemagne)
LPI	Low pressure impactor (impacteur à faible pression)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PFBR	Prototype Fast Breeder Reactor (Inde)
PGSFR	Prototype Generation-IV Sodium-cooled Fast Reactor (Corée du Sud)
QCM	Quartz crystal microbalance (microbalance à quartz)
R&D	Recherche et Développement
RNR-Na	Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium
SEI	Seuils d'Effets Irréversibles
SFR	Sodium fast reactor
TEEL	Temporary Emergency Exposure Levels
USA	United States of America

Variables / Grandeurs / Paramètres		
Symbole	Signification	Unité
Latines		
$a_{i, \text{phase } j}$	Activité du composé i dans la phase j	-
$a_{x,y}$	Coefficients pour le calcul de x_{NaOH} (fonction de T, HR)	-
A_{μ}	Coefficients pour le calcul de μ_{solution} (fonction de T)	-
$b_{x,y}$	Coefficients pour le calcul de $\rho^{\circ}_{\text{solution}}$ (fonction de T)	-
B_{μ}	Coefficients pour le calcul de μ_{solution} (fonction de T)	-
Bi	Nombre de Biot massique	-
C^m	Concentration massique des aérosols dans l'air	g.m^{-3}
C_p^m	Concentration massique des aérosols de la classe p	kg.m^{-3}
C_p^{nb}	Concentration particulaire dans l'air des aérosols de la classe p	particules.m^{-3}
$C_{\text{CO}_2,x}$	Concentration de CO_2 en phase liquide à la position x	mol.m^{-3}
$C_{\text{CO}_2,x}^g$	Concentration de CO_2 en phase gaz à la position x	mol.m^{-3}
$C_{\text{NaOH},x}$	Concentration de NaOH en phase liquide à la position x	mol.m^{-3}
Cn_i	Coefficient de glissement de Cunningham des aérosols de diamètre d_i	-
Col_g	Efficacité de collision gravitationnelle	-
$Col_{t,1}$	Efficacité de collision par cisaillement turbulent	-
$Col_{t,2}$	Efficacité de collision par inertie turbulente	-
CTA	Coefficient de transfert atmosphérique	s.m^{-3}
d (ou d_i)	Diamètre des aérosols (de classe i)	m
d_{gaz}	Diamètre des molécules de gaz (dans l'air)	m
d_p	Diamètre des particules sèches (avant hydratation)	m
d_0	Diamètre des particules hydratées	m
$D_{x/y}$	Coefficient de diffusion du composé x dans le composé y	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{i/G}$ ($D_{i/L}$)	Coefficient de diffusion du soluté dans la phase gaz (liquide)	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans les pores	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{j/\text{air}}$	Coefficient de diffusion des aérosols de diamètre d_j dans l'air	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
E	Facteur d'accélération	-
E_{lim}	Facteur d'accélération limite (cas d'une réaction instantanée)	-
$f_{i, \text{phase } j}$	Fugacité du composé i dans la phase j	-
$f^{\circ}_{i, \text{phase } j}$	Fugacité de référence du composé i dans la phase j	-
F	Constante de Faraday (calcul de $D_{\text{OH-/L}}$)	C.mol^{-1}
F_{corr}	Facteur de correction (dans le calcul de ϑ_{diff})	-
F_{dilution}	Facteur de dilution lors de la dispersion atmosphérique	-
FR	Facteur de rétention des aérosols	-
g	Constante gravitationnelle	m.s^{-2}
g_i	Coefficient pour le calcul de F pour aérosols de diamètre d_i	-

Gr	Nombre de Grashof	-
h_i (h_{gaz})	Contribution de l'ion i (du gaz) pour le calcul de H	L.mol^{-1}
H (H°)	Constante de Henry du CO_2 dans la solution (dans l'eau pure)	bar.L.mol^{-1}
Ha	Nombre de Hatta	-
HR	Humidité relative	-
I	Force ionique de la solution	mol.m^{-3}
J_{CO_2}	Flux molaire de CO_2	mol.s^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
k_G (k_L)	Coefficient de transfert de CO_2 côté gaz (liquide)	m.s^{-1}
k_D	Coefficient de transfert externe (en phase gaz)	m.s^{-1}
k_{OH^-} ($k^{\infty}_{\text{OH}^-}$)	Constante de vitesse de réaction de carbonatation (à dilution infinie)	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_r	Constante de vitesse apparente de la réaction chimique	s^{-1}
Kn	Nombre de Knudsen	-
l_i	Coefficient pour le calcul de F pour aérosols de diamètre d_i	m
m_i	Masse du composé i ou des aérosols de diamètre d_i	kg
M_i	Masse molaire du composé i	kg.mol^{-1}
n	Concentration particulaire des aérosols	particules.m^{-3}
n_i	Concentration particulaire des aérosols de diamètre d_i	particules.m^{-3}
n°_{NaOH}	Quantité initiale de NaOH dans la particule	mol
$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{crist}}$	Quantité de Na_2CO_3 sous forme cristallisée	mol
N	Rapport entre la concentration particulaire résultante après 2 minutes de coagulation et la concentration initiale	-
N_G (N_L)	Densité de flux de transfert de CO_2 dans le film gaz (liquide)	$\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$
$p_{\text{CO}_2, i}$	Pression partielle du CO_2 à l'interface gaz/liquide	Pa
p_i	Pression partielle du composé i	Pa
p_i^{sat}	Pression partielle à saturation du composé i	Pa
P	Pression totale	Pa
Q_{rejet}	Débit massique de rejet d'aérosols	g.s^{-1}
r (R)	Rayon de la particule à la surface interne (externe)	m
R_{disp}	Terme de disparition des aérosols pour le calcul de n	s^{-1}
R_0	Rayon initial de la particule de NaOH (hydratée)	m
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire	-
R_{gaz}	Constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
S	Terme source des aérosols pour le calcul de n	$\text{particules.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
Sc_G (Sc_L)	Nombre de Schmidt dans la phase gaz (liquide)	-
Sh_G (Sh_L)	Nombre de Sherwood dans la phase gaz (liquide)	-
t	Temps (de réaction, de vol)	s
$t_{1/x}$	Temps au bout duquel la concentration des aérosols est divisée par un facteur x	s
$t_{0, x}$	Temps caractéristique de transfert par le mécanisme x	s

T	Température	K (°C si précisé)
U	Vitesse du vent	m.s ⁻¹
v _i	Coefficient intermédiaire pour aérosol de diamètre d _i (calcul F)	m.s ⁻¹
V _{éq, n}	Volume équivalent du n ^{ième} changement de droite (titration)	m ³
V _p	Vitesse des particules	m.s ⁻¹
V _{p, l}	Vitesse limite ou terminale de chute des particules	m.s ⁻¹
w _i	Fraction massique du composé i	-
w _{i, max}	Fraction massique maximum du composé i	-
x _i	Fraction molaire du composé i	-
X _{NaOH}	Taux de conversion de NaOH	-
z (ou z*)	Coefficient d'expansion de l'aérosol (sans ou avec prise en compte de la porosité)	-

Grecques		
A (ou α*)	Facteur lié à l'expansion de l'aérosol (sans ou avec prise en compte de la porosité)	-
α _p	Fraction volumique des particules dans l'air	-
β	nombre d'ions issus de la dissolution	-
γ	Coefficient d'activité moyen de l'électrolyte	-
γ _i	Coefficient d'activité du composé i	-
δ _G (δ _L)	Epaisseur du film de transfert en phase gaz (ou liquide)	m
Δt	Intervalle de temps	s
ΔX _{NaOH}	Pas de taux de conversion de NaOH	-
ε	Porosité dans la couche de carbonate de sodium	-
ε _{turb}	Taux de dissipation de l'énergie turbulente	m ² .s ⁻³
ϑ ou ϑ _{tot}	Noyau d'agglomération	m ³ .particules ⁻¹ .s ⁻¹
ϑ _x	Noyau d'agglomération pour le mécanisme x	m ³ .particules ⁻¹ .s ⁻¹
κ	Coefficient de correction (diffusion à travers un milieu poreux)	-
κ _{fr}	Efficacité de friction particule-particule	-
λ _{gaz}	Libre parcours moyen du gaz	m
λ _i	Conductivité ionique de l'ion i	S.m ² .mol ⁻¹
μ _{gaz}	Viscosité dynamique du gaz	Pa.s
μ _{solution}	Viscosité dynamique de la solution	Pa.s
μ _{eau}	Viscosité dynamique de l'eau	Pa.s
ρ _i	Masse volumique du composé i	kg.m ⁻³
ρ ^o _{solution}	Masse volumique du mélange initial	kg.m ⁻³
σ _i	Ecart type relatif concernant la variable i	-
τ	Tortuosité du milieu poreux	-

τ_{surf}	Taux de surface accessible	-
u_i	Facteur de forme de collision des aérosols de diamètre d_i	-
φ	Module de Thiele	-
ϕ	Coefficient osmotique de la solution	-
χ_i	Facteur de forme aérodynamique des aérosols de diamètre d_i	-
ψ_i	Molalité du composé i dans le solvant	$\text{mol}_i \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{solvant}}$
ψ_i^{sat}	Molalité du composé i à saturation dans le solvant	$\text{mol}_i \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{solvant}}$

Introduction

Comme toute industrie de pointe, l'industrie nucléaire française requiert un développement et un investissement réguliers dans l'innovation scientifique et technologique. Ainsi, le réacteur français de troisième génération EPR (European Pressurized (water) Reactor) offre aujourd'hui un avantage concurrentiel majeur à notre industrie, grâce notamment à ses performances sensiblement améliorées dans le domaine de la sûreté. Dans cette continuité, des réacteurs plus avancés, dits de «quatrième génération», intègrent de nouveaux critères de sûreté et sont d'ores et déjà en cours de développement dans plusieurs pays et en particulier en France.

La recherche de ces nouveaux concepts de réacteurs offrant des performances encore améliorées fait l'objet d'un ensemble de programmes internationaux au sein du Forum Génération IV, regroupant douze pays et la communauté européenne de l'Energie atomique Euratom. Les critères de développement durable décisifs pour sélectionner de nouveaux concepts doivent répondre à cinq enjeux majeurs : la sûreté, la gestion des déchets, l'utilisation optimale des ressources (notamment pour le combustible nucléaire), la sécurité au sens large et bien sûr l'économie.

Parmi les six technologies sélectionnées répondant à ces critères, quatre utilisent les neutrons rapides, traduisant l'importance accordée aux objectifs de minimisation des déchets radioactifs à vie longue et d'économie des ressources en combustible. En particulier, les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na ou SFR en anglais pour Sodium Fast Reactor) bénéficient d'un retour d'expérience important acquis au niveau international (USA, Japon, Russie, Inde) et plus particulièrement en France au travers des réacteurs Rapsodie, Phénix et SuperPhénix. Un RNR-Na a été démarré en 2009 en Chine (CEFR). Deux RNR-Na sont construits et en attente de mise en service : BN-800 (800MWe) en Russie et PFBR (500MWe) en Inde. Plusieurs autres projets sont en cours dans le monde tels que JSFR au Japon, PGSFR en Corée du Sud, PFBR 1 et 2 en Inde, CFR600 en Chine et BN-1200 en Russie. En France un programme de recherche est engagé depuis 2010 en support au développement du réacteur prototype nommé ASTRID basé sur le concept des RNR-Na tout en y apportant les innovations nécessaires pour satisfaire aux nouvelles exigences pour cette future génération de réacteurs.

Dans le cadre des analyses de sûreté pour la mise en service du démonstrateur ASTRID et des installations de R&D en support, ainsi que pour le démantèlement d'anciens réacteurs (Phénix et SuperPhénix), le risque de feu de sodium doit être considéré pour évaluer les conséquences de scénarii de fuites accidentelles de sodium liquide dans les différents circuits, et de sa combustion au contact de l'air. Les conséquences d'un éventuel feu de sodium au sein d'un local sont de deux types, d'une part, des conséquences thermodynamiques (augmentations de température et de pression), dont il convient d'évaluer l'impact sur les structures des enceintes de confinement, et, d'autre part, la production d'aérosols par le feu de sodium, dont une partie est susceptible d'être relâchée à l'extérieur des bâtiments et dispersée dans l'atmosphère.

La connaissance de la composition chimique de ces aérosols, susceptibles d'être inhalés par les populations, est indispensable pour évaluer l'impact toxicologique de ces rejets accidentels d'aérosols. Les aérosols, formés lors de la combustion du sodium, sont constitués d'oxydes de sodium (monoxyde Na_2O et peroxyde Na_2O_2). Ils réagissent ensuite rapidement avec l'humidité de

l'air pour se transformer en hydroxyde de sodium (NaOH) qui est un produit relativement dangereux dû à son caractère corrosif. Du fait de la forte hygroscopie du NaOH, ces aérosols sont susceptibles de s'hydrater jusqu'à former de fines gouttelettes de soude réagissant ensuite avec le dioxyde de carbone (CO₂) atmosphérique, pour former du carbonate de sodium (Na₂CO₃) et, dans un second temps, de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃). Les aérosols de carbonate et d'hydrogénocarbonate de sodium sont, par contre, beaucoup moins toxiques que la soude¹. C'est pourquoi il est important de pouvoir décrire l'évolution de la composition des aérosols générés lors d'un feu de sodium, afin d'évaluer plus précisément la toxicité de ces aérosols susceptibles d'être inhalés, lors de leur dispersion atmosphérique à différentes distances du point de rejet. Des études précédentes (Cooper, 1980) sur le comportement des aérosols issus d'un feu de sodium montrent que parmi les réactions citées, l'oxydation du sodium et l'hydratation des oxydes peuvent être considérées comme des réactions instantanées à l'échelle des temps de transfert vers les populations en dehors du site. La carbonatation des aérosols de soude étant plus lente, elle peut être considérée comme la réaction limitante du processus de transformation des aérosols. L'étude s'est focalisée sur cette réaction de carbonatation, comme cela a été précédemment proposé par Cooper (1980) et par Gilardi *et al.* (2013), car elle induit une diminution de l'impact toxicologique d'un rejet d'aérosols issus d'un feu de sodium.

Depuis quelques années, les seuils de toxicité aigüe pour ces substances ont été réduits de manière significative, surtout dans le cas de la soude dont le seuil équivalent aux Seuils d'Effets Irréversibles (SEI) a été divisé par 25 depuis 1994. Cette limitation des seuils de toxicité impose d'adopter une approche plus représentative pour l'évaluation de l'impact toxicologique des rejets d'aérosols que celle utilisée pour les analyses de sûreté antérieures. Les marges et les conservatismes appliqués dans les analyses antérieures, doivent aujourd'hui être réduits en améliorant la précision des évaluations, notamment au niveau de l'évolution de la composition chimique des aérosols qui a un effet favorable sur l'impact toxicologique. C'est pourquoi, des études sont menées depuis début 2011 pour développer un modèle cinétique d'évolution chimique (l'étape de carbonatation plus particulièrement) des aérosols, générés en cas de feu de sodium, en fonction de divers paramètres déterminants pour cette cinétique (temps de vol, taille initiale des particules, humidité de l'air, teneur en CO₂ dans l'atmosphère, température...). Ce modèle cinétique est destiné à être utilisé en association avec le calcul de dispersion atmosphérique. C'est pourquoi sa formulation doit également être adaptée à une intégration directe dans les outils de calcul de dispersion atmosphérique.

Ce mémoire de thèse est structuré en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, est présentée une analyse de l'état de l'art sur le comportement physico-chimique des aérosols, issus d'un feu de sodium, du point de vue des essais expérimentaux et des premiers modèles cinétiques développés pour décrire ces transformations.

¹ Les seuils toxicologiques pour ce type de substances sont définis à partir de valeurs américaines « Temporary Emergency Exposure Levels » (TEEL) et les seuils en vigueur (TEEL-2), équivalents aux Seuils d'Effets Irréversibles font apparaître une toxicité beaucoup plus importante (facteur ≥ 10) dans le cas de la soude par rapport au carbonate de sodium : pour NaOH, le TEEL-2 est fixé à 5 mg.m⁻³ et pour Na₂CO₃ il est de 60 mg.m⁻³.

Après avoir dégagé les orientations nécessaires pour améliorer la compréhension des phénomènes et leur représentation par une modélisation adaptée, un deuxième chapitre présente la démarche préalable retenue pour évaluer le comportement physique des aérosols lors de leur transfert dans les locaux jusqu'aux points de rejet atmosphérique, et lors de leur dispersion dans l'atmosphère, afin de définir les caractéristiques initiales du rejet d'aérosols (granulométrie et concentration notamment). Le troisième chapitre est ensuite consacré à la description d'un nouveau modèle phénoménologique basé sur la prise en compte des mécanismes de transfert, de l'interface gaz/liquide entre l'air atmosphérique et des gouttelettes de soude concentrée. Une modélisation de la cinétique de carbonatation des aérosols d'hydroxyde de sodium est alors décrite en détail en précisant l'évaluation de divers paramètres physico-chimiques.

Dans un quatrième chapitre, l'étude expérimentale du comportement chimique des aérosols est présentée, et les résultats sont analysés, notamment, par rapport à l'influence de paramètres clés tels que l'humidité atmosphérique.

Ces données expérimentales, combinées avec celles de la littérature, sont ensuite utilisées dans le cinquième chapitre, dédié à la validation du modèle cinétique et à son adaptation pour un calcul combiné avec le code de dispersion atmosphérique.

CHAPITRE 1

Etat de l'art du comportement physico-chimique des aérosols issus d'un feu de sodium

Afin de pouvoir évaluer de manière précise la toxicité et l'impact toxicologique des aérosols issus d'un feu de sodium, il est nécessaire de connaître l'évolution de leur composition chimique au cours de leur dispersion dans l'atmosphère. Plus précisément, il s'agit d'évaluer la teneur des trois composants rencontrés : l'hydroxyde de sodium NaOH, le carbonate de sodium Na₂CO₃ et l'hydrogencarbonate (ou bicarbonate) de sodium NaHCO₃. Il est également indispensable de connaître le comportement physique de ces particules, à travers leur taille et leur concentration principalement, pour pouvoir estimer leurs interactions entre elles (agglomération ou coalescence) et avec l'air environnant (sédimentation, dépôts).

Pour cela, les phénomènes liés au comportement physico-chimique des aérosols issus d'un feu de sodium sont étudiés, depuis le feu de sodium accidentel jusqu'à la dispersion atmosphérique des aérosols. Les différentes réactions chimiques ayant lieu au contact de l'atmosphère sont décrites, ainsi que l'évolution des caractéristiques physiques de ces aérosols. Puis, on présente une synthèse des études expérimentales sur des feux de sodium menées en France et à l'étranger. Ensuite, les approches de modélisation possibles, les différentes études et les modèles développés pour prédire le comportement chimique des aérosols sont analysés. Finalement, les enjeux et la démarche de la thèse sont présentés en détail.

1. 1. Phénoménologie du comportement physico-chimique

1. 1. 1. Phénoménologie des feux de sodium et de la dispersion des aérosols

Le sodium est employé comme caloporteur dans les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) car il présente plusieurs avantages : du fait de sa faible section efficace, il ne ralentit pas les neutrons, il présente une très bonne conductivité thermique, une température de fusion relativement basse, un large domaine de température où il reste à l'état liquide et une très faible tension de vapeur (Lide, 1998). Néanmoins le sodium métal étant un alcalin donc très fort réducteur, il s'enflamme spontanément au contact de l'air lorsqu'il est à l'état liquide, sous réserve que la teneur en oxygène soit supérieure à 3% molaire et que la température soit suffisante. La température d'auto-inflammation du sodium est au minimum de 120°C (sa température de fusion est de 98°C à pression atmosphérique) mais généralement de l'ordre de 200 °C, car elle varie en fonction du taux d'oxygène de la phase gazeuse et de l'état de fragmentation dans lequel il se trouve (en nappe ou sous forme de gouttelettes).

Ainsi en cas de fuite au niveau d'un circuit, le sodium liquide, qui se déverse dans un local (bâtiment réacteur, galeries secondaires, hall d'essais...), réagit avec l'oxygène de l'air, selon plusieurs réactions décrites ci-dessous. On distingue trois zones réactionnelles dans le processus de combustion du sodium (cf. Figure 1-1) :

- ◆ La zone de flamme d'une épaisseur centimétrique (due à la faible tension de vapeur), très proche de la surface du sodium, et dans laquelle se forme le monoxyde de sodium par combustion de la vapeur de sodium (Eq. 1-1) :



Dans cette zone, seul le monoxyde formé Na_2O est stable (car la température de la flamme est de 1350°C et le peroxyde se décompose à 657°C d'après Paul et *al.* (1989)).

- ◆ La surface du sodium liquide où l'oxygène ayant diffusé à travers la flamme réagit avec le sodium liquide pour former un mélange de Na_2O et Na_2O_2 susceptible de s'accumuler en surface pour former une croûte qui joue un rôle auto-extincteur pour les feux en nappe, en limitant l'apport d'oxygène de l'air.
- ◆ La zone gazeuse située au-dessus de la flamme, où le monoxyde de sodium réagit avec l'oxygène disponible pour former le peroxyde de sodium, selon la réaction suivante :

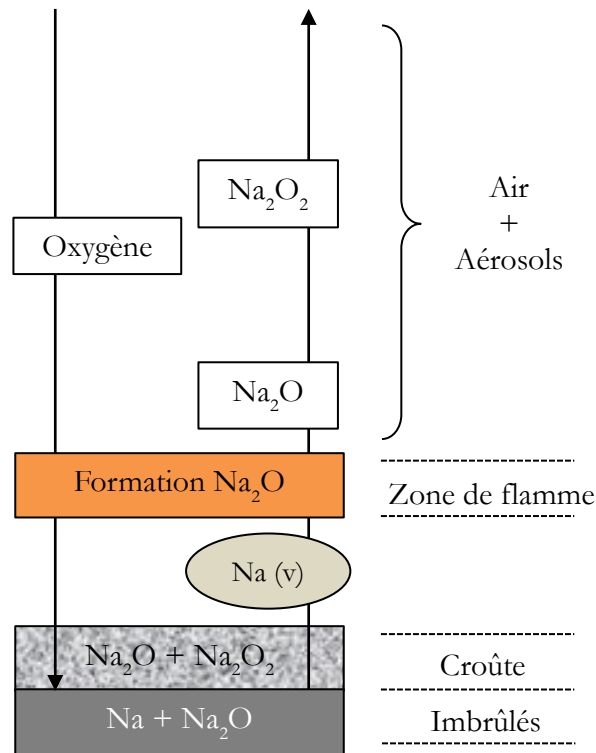
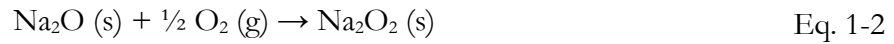


Figure 1-1. Mécanisme réactionnel de la combustion du sodium

On considère donc (si l'apport en oxygène n'est pas limité) que le produit de combustion qui se retrouve dans le rejet atmosphérique à l'extérieur du local est essentiellement constitué de peroxyde Na_2O_2 . Par conséquent, dans la plupart des cas, la réaction d'oxydation est supposée complète et le bilan global de la réaction entre le sodium liquide et l'oxygène gazeux s'écrit :



L'élévation de température dans le local due à la forte exothermicité de ces réactions peut également entraîner une surpression préjudiciable à l'intégrité du confinement. Le rendement de combustion du sodium sera différent selon les conditions de combustion.

Trois cas possibles sont à distinguer :

- les feux en nappe : ils sont consécutifs à l'écoulement de sodium liquide sur le plancher d'un local dans des conditions telles que la fraction massique pulvérisée est négligeable. Le rendement de combustion de ce type de feux est directement proportionnel à la surface de la nappe, mais reste dans tous les cas largement inférieur à celui des feux pulvérisés.
- les feux pulvérisés : dans le cas de feux pulvérisés, on considère la fuite de sodium liquide à travers une brèche dans un circuit, ce qui provoque un jet de sodium plus ou moins pulvérisé. Le sodium est ainsi dispersé sous forme de gouttelettes et présente une surface réactionnelle beaucoup plus importante que celle d'une nappe de sodium. En conséquence, le rendement de combustion est très élevé et la chaleur dégagée est beaucoup plus importante que lors de feux en nappe. L'augmentation de pression dans le local dépend de la nature de la fuite (débit, taux de fragmentation du jet liquide) et des caractéristiques du local (volume et encombrement interne, liaisons avec le réseau de ventilation)
- les feux mixtes : c'est le cas général où il y a coexistence d'un feu pulvérisé et d'un feu en nappe.

Une grande partie des aérosols produits et dispersés dans le local est généralement piégée à l'intérieur de l'enceinte, par divers phénomènes conduisant au dépôt sur les parois, ou par sédimentation gravitaire. La fraction non piégée des aérosols peut cependant s'échapper par d'éventuels exutoires du local, vers les locaux attenants ou vers l'atmosphère extérieure. La dispersion des aérosols rejetés à l'extérieur est influencée par les conditions atmosphériques et par la topographie du site environnant. Lors de leur dispersion atmosphérique, les aérosols issus d'un feu de sodium vont subir des transformations chimiques avec l'humidité et le dioxyde de carbone (CO₂) de l'air. L'évolution de leur composition chimique et de leur concentration lors de leur transfert à l'extérieur du site industriel déterminera le risque toxicologique pour la population, qui est détaillée au paragraphe suivant.

Pour résumer la description de l'enchaînement des principaux phénomènes déterminant le comportement des aérosols générés en cas de feu de sodium dans un local, un schéma de synthèse est présenté sur la Figure 1-2.

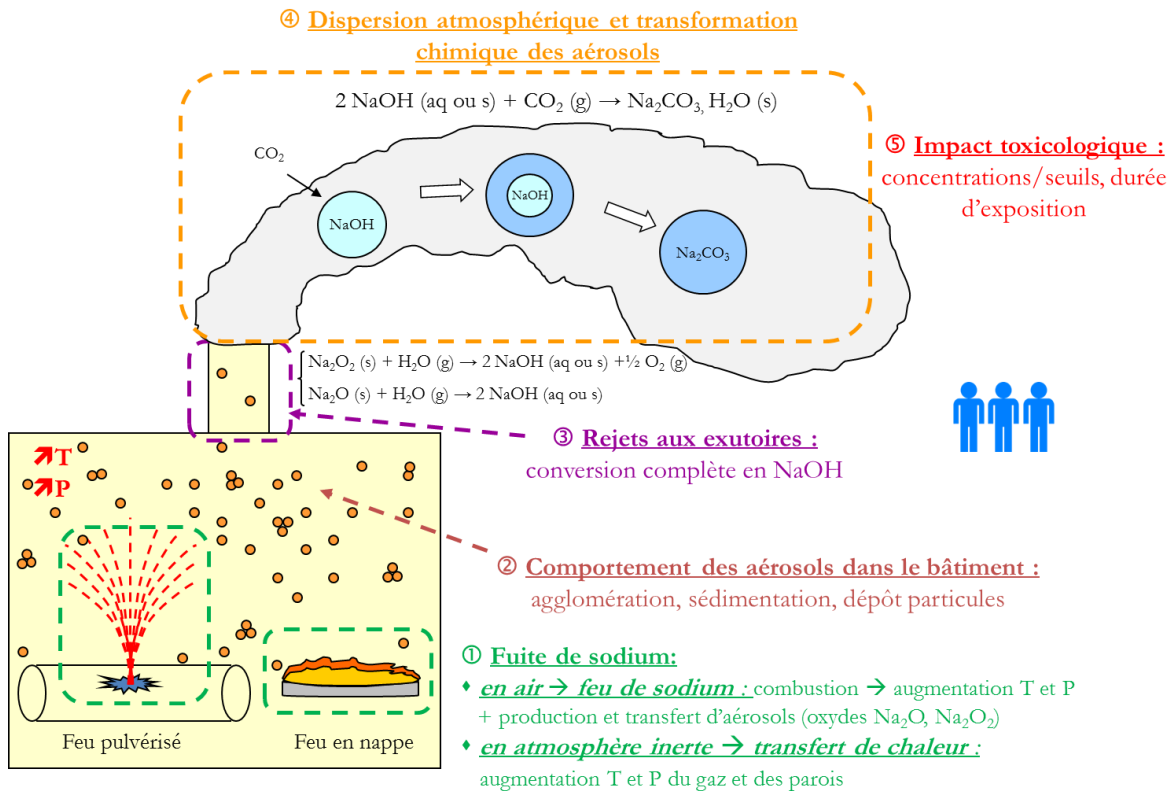
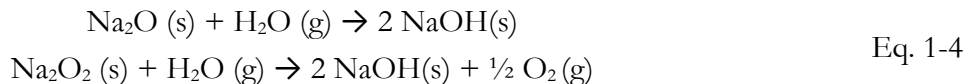


Figure 1-2. Principaux phénomènes des feux de sodium et rejets d'aérosols

1. 1. 2. Etude du mécanisme réactionnel de conversion des aérosols

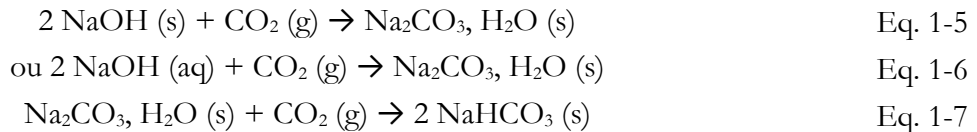
Les oxydes de sodium formés lors de la combustion du sodium (principalement sous forme de peroxyde) réagissent avec la vapeur d'eau pour former de la soude selon les réactions suivantes :



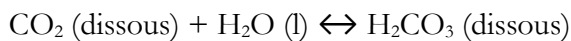
Les réactions des oxydes de sodium avec l'humidité de l'air, pour donner de la soude, sont très rapides. Par exemple, en prenant en compte une limitation de la cinétique de réaction par le transport externe de la vapeur d'eau vers la particule, un aérosol d'oxyde de sodium de diamètre 0,1 à 10 μm se transformerait en soude en 6.10⁻⁶ à 3.10⁻² s respectivement, avec une humidité relative de 30 % à température ambiante, d'après Cooper (1980). Mais d'après nos recherches bibliographiques, il n'existe pas de donnée sur la cinétique chimique de ces réactions.

L'hydroxyde de sodium est un composé particulièrement hygroscopique et déliquescent (Twomey, 1953). C'est pourquoi les aérosols de NaOH absorbent les molécules d'eau environnantes dans l'atmosphère, pour former des gouttelettes de soude sous forme de solution aqueuse, dont la taille dépendra de l'humidité relative et de la masse de sodium présent initialement dans la particule d'oxyde de sodium. D'après Clough et Garland (1971), les aérosols de soude (initialement solides) s'hydratent jusqu'à devenir des gouttes (à l'état liquide) pour des humidités relatives supérieures à 35% à des températures ambiantes. Selon l'humidité relative et la température, la particule d'hydroxyde de sodium peut être considérée sous deux formes : solide ou liquide sous forme de solution aqueuse.

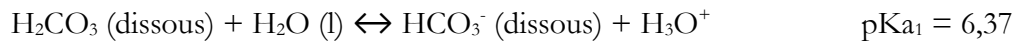
Les particules de NaOH (plus ou moins hydratées) réagissent avec le CO₂ de l'air pour former du carbonate de sodium Na₂CO₃ qui peut conduire à son tour à la formation de bicarbonate de sodium NaHCO₃, selon les réactions ci-dessous :



La réaction entre le CO₂ gazeux de l'air et les solutions aqueuses basiques telles que la soude a fait l'objet de nombreuses études. En effet, l'absorption du CO₂ gazeux en solution aqueuse conduit à la formation d'acide carbonique H₂CO₃ selon l'équilibre chimique :



L'acide carbonique est un diacide faible susceptible de libérer des protons en fonction du pH de la solution, et conduire finalement à la formation d'ions carbonate selon les deux équilibres suivants :



En conditions de pH très basique telles que dans une solution de NaOH, ces équilibres sont déplacés vers la formation d'ions carbonates qui en présence de cations tels que Na⁺ forment un sel de Na₂CO₃. Les cinétiques de ces réactions ont été étudiées par différents auteurs (notamment Pinsent *et al.* (1956), Pohorecki et Moniuk (1988)) dans le cas de solutions aqueuses de NaOH. En revanche nos recherches bibliographiques n'ont pas permis de trouver de donnée cinétique sur la réaction du CO₂ gazeux avec des particules de NaOH solide, ni pour la réaction chimique elle-même, ni pour les résistances au transfert mises en jeu pour cette réaction.

D'après Twomey (1953), l'humidité relative de déliquescence (à partir de laquelle les particules de NaOH deviennent liquides) est comprise entre 5 et 7% pour une température de 20°C. La valeur de l'humidité relative de déliquescence sera étudiée plus précisément dans le chapitre 2 afin de fixer la transition solide/liquide selon la température environnante.

Néanmoins, les valeurs d'humidité relative enregistrées sur le site de Cadarache² sont généralement supérieures au seuil de 35% cité par Clough et Garland (1971) et Cooper (1980). Par conséquent, nous avons considéré, en première approche, que les aérosols de soude étudiés dans des scénarii de rejet atmosphérique sont sous forme de gouttelettes de solution aqueuse de NaOH et que les données cinétiques citées concernant les solutions de NaOH peuvent être utilisées pour les études relatives aux aérosols de NaOH.

² L'enregistrement de l'humidité relative atmosphérique sur le site de Cadarache en 2008 tout au long de l'année montre en effet des variations comprises entre 40% et 100% et quelques rares points (correspondant à quelques heures sur l'année) à 34-35%. Pour la période d'enregistrement 1999-2003, l'humidité relative moyenne est de 75 à 79% et le percentil 90 (valeur à laquelle 90% des mesures sont supérieures) est de 48%. Ces données sont à compléter considérant également le site de Marcoule. Selon les enregistrements entre 2012 et 2014, les humidités relatives moyennes mensuelles sont comprises entre 33,1% et 87,1% pour une température moyenne mensuelle entre 4,8 et 25,5°C. De plus, il est à noter que dans la vallée du Rhône, il est possible d'avoir ponctuellement des jours où l'humidité relative passe à des valeurs de 25 à 35%.

La réaction de carbonatation est plus lente que la réaction de formation de l'hydroxyde de sodium. En effet, d'après Cooper (1980), un aérosol d'hydroxyde de sodium de diamètre 0,1 à 10 μm se transformerait en carbonate en une durée de 2.10^{-4} à 1 s respectivement, avec une humidité relative de 30 % à température ambiante et à une concentration en CO_2 de 330 ppm. Ces temps ont été estimés théoriquement en prenant en compte une limitation de la cinétique de réaction par le transport externe du CO_2 vers la particule. En comparaison avec les durées calculées pour la réaction d'hydratation des oxydes, d'après les études théoriques de Cooper (1980), la carbonatation serait donc plus lente que l'hydratation d'un facteur d'environ 30.

La réaction de carbonatation des aérosols de NaOH a également été analysée expérimentalement par plusieurs auteurs, tels que Cherdron *et al.* (1984), Hofmann *et al.* (1979), Subramanian *et al.* (2009), et plus récemment par Anantha Narayanan *et al.* (2015). Les temps mesurés pour la conversion totale de l'hydroxyde de sodium en carbonate de sodium, sont compris entre 30 et 500 secondes pour des aérosols de taille de 0,2 à 1 μm , et pour des humidités relatives de 20 à 70%. De plus, la formation d'hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3 à partir du carbonate de sodium a été observée en fin d'expériences, avec une conversion totale 2 à 3 fois plus lente que celle de NaOH en carbonate pour des humidités relatives au-dessus de 20%.

Dans le cadre des études d'impact pour les analyses de sûreté concernant la dispersion atmosphérique d'aérosols issus d'un feu de sodium, on considère soit un relâchement bref d'aérosols (de type bouffée), soit un relâchement plus long par exemple dans le cas de scénarii de feux en nappe. Le transfert de ces particules en dehors de l'enceinte est étudié jusqu'à deux échelles de distance : la première correspond à la clôture du site, soit une distance de quelques centaines de mètres, et la seconde correspond à la présence de populations extérieures, soit une distance de l'ordre de quelques kilomètres (entre 2 et 5 km environ). En considérant des vitesses de vent moyennes entre 2 et 5 m.s^{-1} (à une hauteur de 20 mètres), le temps de transport des aérosols (supposés être des traceurs dans l'air) jusqu'à la clôture du site est estimé entre 40 secondes et 4 minutes, et jusqu'aux populations extérieures entre 7 et 40 minutes. Le temps de transfert des aérosols dans le local où est situé le feu jusqu'aux exutoires est de l'ordre de quelques secondes compte tenu de la dynamique rapide des surpressions occasionnées instantanément lors de la combustion du sodium et des mouvements de convection. Par conséquent, ce temps de transfert des aérosols dans le local siège du feu de sodium, est négligeable par rapport au temps de transport dans l'atmosphère depuis les exutoires jusqu'aux distances définies ci-dessus.

Lors d'un feu de sodium, les réactions d'oxydation du sodium et d'hydratation des oxydes (pour former NaOH) sont très rapides et peuvent être considérées comme instantanées. La réaction de carbonatation étant beaucoup plus lente, elle représente donc la réaction limitante du processus réactionnel déterminant la répartition entre les teneurs en NaOH et en Na_2CO_3 et l'échelle de temps de sa cinétique est a priori du même ordre de grandeur que celle des transferts d'aérosols relâchés dans l'atmosphère (de l'ordre de la dizaine de minutes). La présente étude se focalise donc sur la réaction de carbonatation des aérosols composés d'hydroxyde de sodium, lors de leur dispersion atmosphérique.

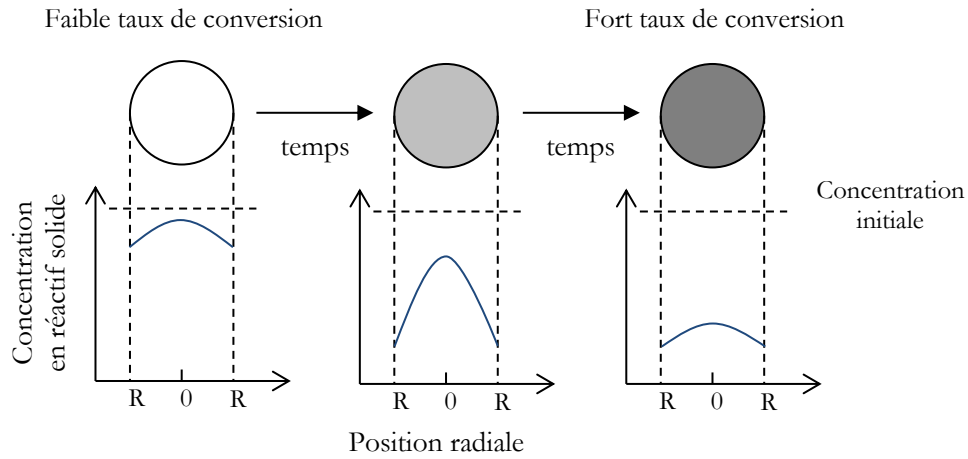
1. 1. 3. Approches de description des réactions hétérogènes gaz-phase condensée

Comme cela a été montré dans la section précédente, selon l'humidité relative et la température atmosphérique, la particule d'hydroxyde de sodium peut être considérée sous deux formes : solide ou liquide. C'est pourquoi la carbonatation des aérosols de NaOH peut se produire selon les deux réactions (1-5) et (1-6) et, pour analyser cette transformation, deux types de systèmes réactionnels sont à étudier : les systèmes fluide-solide et les systèmes fluide-fluide. Ces deux types de systèmes diffèrent par la nature des transferts de matière ayant lieu, mais également par les temps caractéristiques associés à ces transferts.

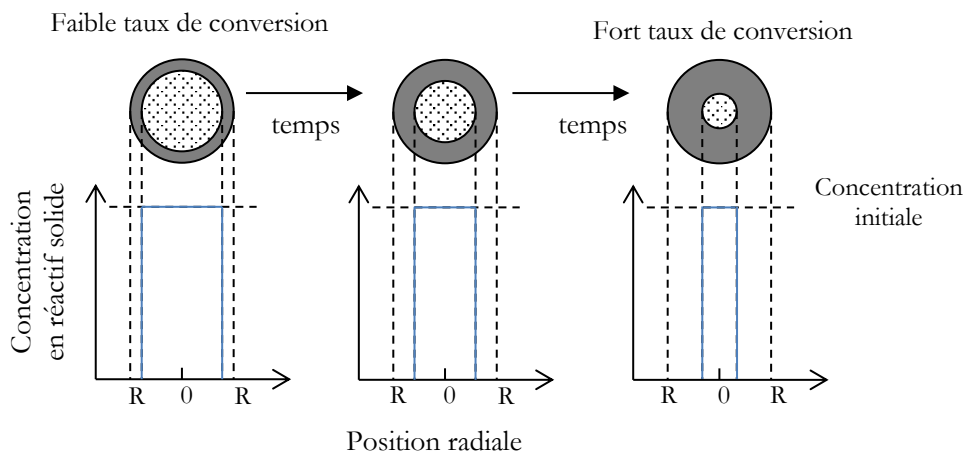
Les réactions hétérogènes fluide-solide sont des réactions au cours desquelles un liquide ou un gaz entre en contact avec un solide et réagit avec celui-ci pour former des produits de réaction fluides ou solides. Dans le cas de réactions non-catalytiques de particules solides au sein d'un fluide, il existe deux principaux modèles idéaux pour décrire la cinétique de ces réactions : le modèle dit « à conversion progressive » et le modèle dit « à cœur rétrécissant » (Levenspiel, 1999), dont le principe est représenté sur la Figure 1-3.

Le modèle à conversion progressive représente la réaction entre le gaz et le solide de la manière suivante : le gaz réactif entre dans le solide et réagit en tout point à une vitesse fonction de la distance à l'interface gaz - solide. Le solide est ainsi converti continuellement et progressivement dans l'ensemble de la particule, comme illustré sur la Figure 1-3a (en haut).

Le modèle à cœur rétrécissant s'appuie sur une représentation où la réaction n'est plus volumique mais surfacique : elle se situe tout d'abord à la surface de la particule solide, puis le front de réaction se déplace vers l'intérieur, en laissant derrière un produit solide et inerte, souvent appelé « couche de cendres ». Ainsi, au cours de la progression de la réaction, il existe au centre de la particule un noyau de solide qui n'a pas réagi et dont la taille diminue au fur et à mesure de la réaction, comme il est possible de le voir sur la Figure 1-3b (en bas). Selon Levenspiel (1999), le modèle à cœur rétrécissant semble représenter la réalité physique de façon plus adéquate dans un grand nombre de situations, c'est pourquoi ce modèle est généralement préféré au modèle à conversion progressive et il sera utilisé pour la suite de cette étude.



a. modèle à conversion progressive



b. modèle à cœur rétrécissant

Figure 1-3. Evolution du profil de concentration et de la géométrie du réactif solide au cours du temps, a. pour le modèle à conversion progressive et b. pour le modèle à cœur rétrécissant

Dans les réactions hétérogènes gaz-liquide, un gaz entre en contact avec un liquide, et après une phase d'absorption à l'interface il réagit avec celui-ci pour former des produits de réactions fluides ou solides. Comme décrit par Colle (2006), dans le cas d'une absorption physique en phase liquide, le transfert d'un composé gazeux vers une phase liquide est déterminé par l'équilibre thermodynamique de partage entre ces deux phases et le transfert simultané de ce composé dans chacune des phases. Etant donné que les propriétés à l'interface sont difficilement observables ou mesurables expérimentalement, plusieurs théories existent pour décrire le transfert entre deux phases en supposant que la résistance au transfert est localisée près de leur interface.

En particulier, dans la théorie du double film décrite par Whitman (1923), il est supposé que la résistance au transfert de masse est située dans deux films minces de part et d'autre de l'interface, comme représenté sur la Figure 1-4a. Dans chaque film (liquide ou gaz), la diffusion moléculaire en régime permanent est supposée être le phénomène limitant pour définir la vitesse de transfert, et en dehors de ces films, la turbulence permet de considérer des concentrations ou pressions partielles uniformes. Ce modèle simple est souvent utilisé, car les prédictions sont voisines de celles issues de modèles plus sophistiqués (modèle de Higbie (1935) ou de Danckwerts (1951)) et que les paramètres nécessaires sont généralement connus ou mesurables (Roizard et al., 1997).

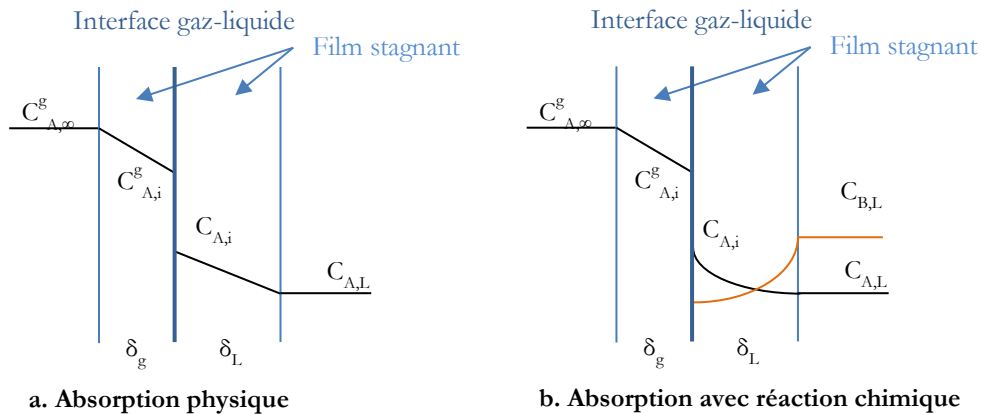


Figure 1-4. Profils de concentration pour le modèle du film de Whitman (1923) : a. dans le cas d'une absorption physique et b. dans le cas d'une absorption réactive

Dans le cas de l'absorption d'un composé gazeux suivie d'une réaction chimique dans un liquide (voir Figure 1-4b), la réaction chimique a pour effet d'augmenter la vitesse de transfert de masse dans la phase liquide (où a lieu la réaction), et ainsi augmenter la vitesse de transfert globale. Cette augmentation est caractérisée par le facteur d'accélération E , défini comme étant le rapport du flux de matière en phase liquide obtenu en présence de la réaction chimique sur celui obtenu dans le cas d'une absorption purement physique.

Dans la suite de cette étude, la réaction de carbonatation des aérosols de NaOH sera décrite selon l'état physique de l'hydroxyde de sodium (fonction de l'humidité relative et de la température extérieures) par les deux approches suivantes :

- si NaOH est en phase solide, le modèle à cœur rétrécissant sera considéré ;
- si NaOH est en phase liquide (en solution aqueuse), le modèle d'absorption réactive appliqué à la théorie du double film sera envisagé.

1. 2. Études expérimentales sur les feux de sodium

Plusieurs programmes expérimentaux sur les feux de sodium ont été réalisés pour étudier l'influence des conditions opératoires sur le comportement physico-chimique des aérosols dans les années 1980, en France et en Allemagne notamment, et plus récemment en Inde. Un récapitulatif des caractéristiques et des résultats de ces essais est donné ci-dessous. Le comportement chimique des aérosols n'a été que peu analysé, et trois principales études, qui serviront de base pour la validation du modèle cinétique sont présentées ensuite en détail.

1. 2. 1. Caractérisations physiques des aérosols : granulométrie et concentration

L'étude du comportement physique des aérosols issus d'un feu de sodium a été d'abord motivée par le besoin de comprendre leur impact à l'intérieur des locaux, sur le fonctionnement de certains composants jouant un rôle important pour la sûreté (pompes, ventilation, refroidisseurs par air) ainsi

que sur l'environnement extérieur. Les mesures réalisées ont pour but d'évaluer, selon les essais, la granulométrie des aérosols (par des impacteurs de type Andersen généralement), leur concentration (par filtration par exemple), leur sédimentation ou leur dépôt sur les parois (mesure de la vitesse de dépôt par des systèmes de plateaux rotatifs (Casselman et Malet, 1984) et/ou de la fraction déposée par un bilan massique), ainsi que leur débit de rejet vers l'extérieur.

Les programmes d'essais ont été effectués dans différents dispositifs pouvant être confinés ou ventilés, de taille allant, selon les objectifs proposés, de quelques mètres cube (1m^3 pour l'installation 'Aerosol Test Facility' (ATF) en Inde et $4,4\text{ m}^3$ pour le dispositif CASTOR au CEA Cadarache), à plusieurs centaines de mètres cube (220 m^3 pour l'installation FAUNA du Karlsruhe Institute of Technology (KIT), en Allemagne, et 400 m^3 pour le caisson PLUTON du CEA Cadarache), jusqu'à 3600 m^3 pour la plateforme d'essais ESMERALDA (avec une tour de 20 mètres de haut). Quelques essais ont également été réalisés en 1984 sur un site d'expérimentation en atmosphère extérieure libre sur le site de Cadarache, appelés DIFNA (Femandjian et Manesse, 1981) pour étudier la dispersion atmosphérique en conditions réelles. Les caractéristiques de ces différentes séries d'essais sont données dans le tableau en Annexe 1.

Le diamètre aérodynamique médian en masse initial (DAMM) des aérosols produits sous forme d'oxydes serait de quelques dixièmes de microns ($0,5\text{ }\mu\text{m}$ environ) et augmente rapidement dans le local jusqu'à des tailles de $1\text{ à }5\text{ }\mu\text{m}$ du fait de la coalescence et/ou de l'agglomération des particules (Casselman et Malet, 1984 et Jordan et *al.*, 1988). La concentration moyenne des aérosols observée dans les divers essais est de l'ordre de $2\text{ à }20\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ et le maximum mesuré varie selon le volume de l'enceinte considérée (entre $10\text{ à }150\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) d'après Jordan et *al.*, 1988). Pour les essais en atmosphère extérieure (essais DIFNA), la concentration mesurée est comprise entre $7\text{ à }25\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ selon les conditions de combustion et de relâchement vers l'atmosphère.

D'après Jordan et *al.* (1988), citant les travaux réalisés notamment par l'IRSN à Cadarache, la proportion d'aérosols restants (ou piégés) à l'intérieur de l'enceinte augmente avec la concentration des aérosols et le phénomène de lessivage lié à la convection (en particulier en conditions de fort tirage). La proportion d'aérosols piégés peut varier de $30\text{ à }60\text{ }\%$ pour des concentrations modérées et jusqu'à plus de 90% pour des concentrations élevées. La quantité d'aérosols rejetée à l'extérieur représente entre $7\text{ et }25\%$ de la masse du sodium (soit une fraction piégée entre $75\text{ et }93\%$) lors des essais de feu réalisés dans le bâtiment ESMERALDA à Cadarache en sortie d'une cheminée de 20 mètres de haut (Jordan et *al.*, 1988).

1. 2. 2. Essais réalisés dans l'installation FAUNA (KFZ-KIT)

Deux études de la composition chimique des aérosols issus d'un feu de sodium ont été réalisées dans l'installation FAUNA, du Kernforschungszentrum Karlsruhe (KFZ) faisant maintenant partie du Karlsruhe Institute of Technology. La première a été menée à la fin des années 1970 et les résultats ont été publiés dans l'article de Hofmann et *al.* (1979) ; et la seconde a été effectuée quelques années après, par la même équipe, et dont les conclusions sont données dans Cherdron et *al.* (1984).

Les études ont été menées dans l'installation FAUNA, qui est composée d'une enceinte de 220 m³ dans laquelle la combustion du sodium a lieu (en nappe ou en spray), via l'injection de gaz en continu et d'une boucle de 30 ou 60 mètres de long (extension réalisée pour la seconde étude) dans laquelle les aérosols sont aspirés (avec un rendement approchant l'unité). Des systèmes de prélèvement d'aérosols sont placés à différentes longueurs dans la boucle, afin de prélever les aérosols à des temps donnés (déterminés par la vitesse de balayage dans la boucle). Le détail de cette installation est donné dans Kind et Linder (1981) et Cherdron et *al.* (1984), dont est issu le schéma de principe du dispositif donné en Annexe 2.

La distribution de taille des aérosols est mesurée par des impacteurs, la concentration massique est déterminée par filtration et la composition chimique a été réalisée par une titration en phase aqueuse pour déterminer les fractions en NaOH, Na₂CO₃ et NaHCO₃.

Les résultats présentés dans les deux articles cités, permettent de montrer l'influence de l'humidité relative sur le diamètre moyen des aérosols et sur la conversion chimique de NaOH en Na₂CO₃. Dans la première étude (Hofmann et *al.*, 1979), le diamètre médian des aérosols (DAMM) est respectivement de 0,2 et de 0,35 micron pour une humidité relative de 40% et de 70%, à 20°C. La concentration massique lors des essais varie dans une gamme de valeurs relativement faible entre 0,5 et 1,25 g.m⁻³. La conversion d'hydroxyde en carbonate de sodium³ a lieu en quelques dizaines de secondes et semble plus rapide à 40% d'humidité relative qu'à 70% (Figure 1-5), ce qui est contradictoire avec les essais réalisés ultérieurement. Cependant, vu la dispersion des résultats des mesures de reproductibilité réalisées pour un temps donné, il est possible que l'incertitude expérimentale fausse les conclusions sur cette influence de l'humidité relative.

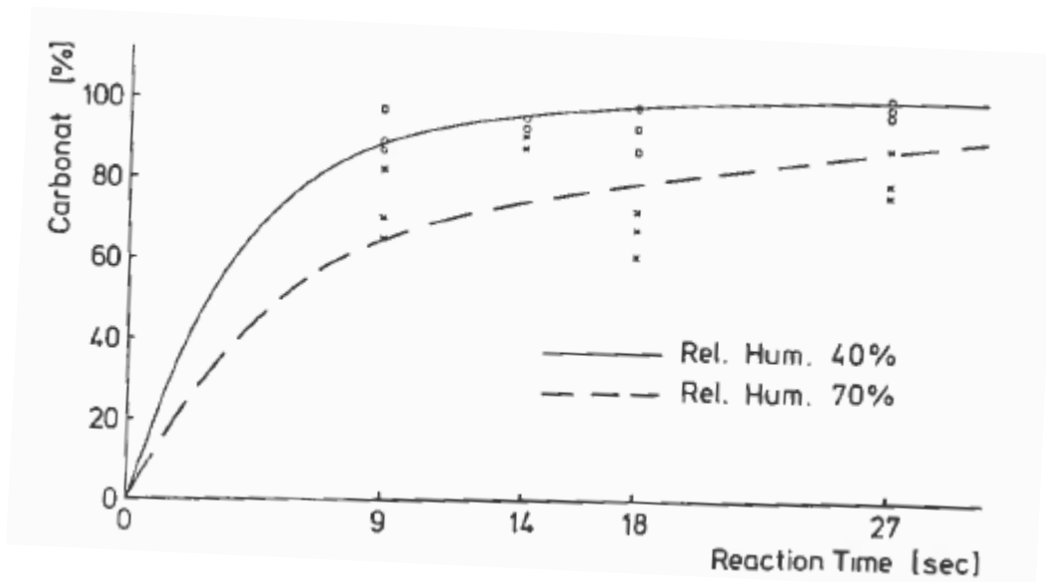


Figure 1-5. Données expérimentales du taux de conversion de NaOH des aérosols de feu de sodium pour des humidités de 40 et 70% (Hofmann et al., 1979)

³ Le taux de conversion de NaOH (X_{NaOH}) est équivalent à la fraction de sodium sous forme de carbonate de sodium noté '% carbonat' utilisé sur les Figure 1-6 et Figure 1-7.

Dans la seconde étude (Cherdron *et al.*, 1984), le diamètre moyen des aérosols est compris entre 0,9 et 2,1 micron pour une humidité relative allant de 5% à 56% (à 20°C), et varie peu dans le temps (entre 5 et 260 secondes). Une faible influence de l'humidité a été observée sur la conversion chimique pour une humidité relative variant de 20% à 56% (cf. Figure 1-6).

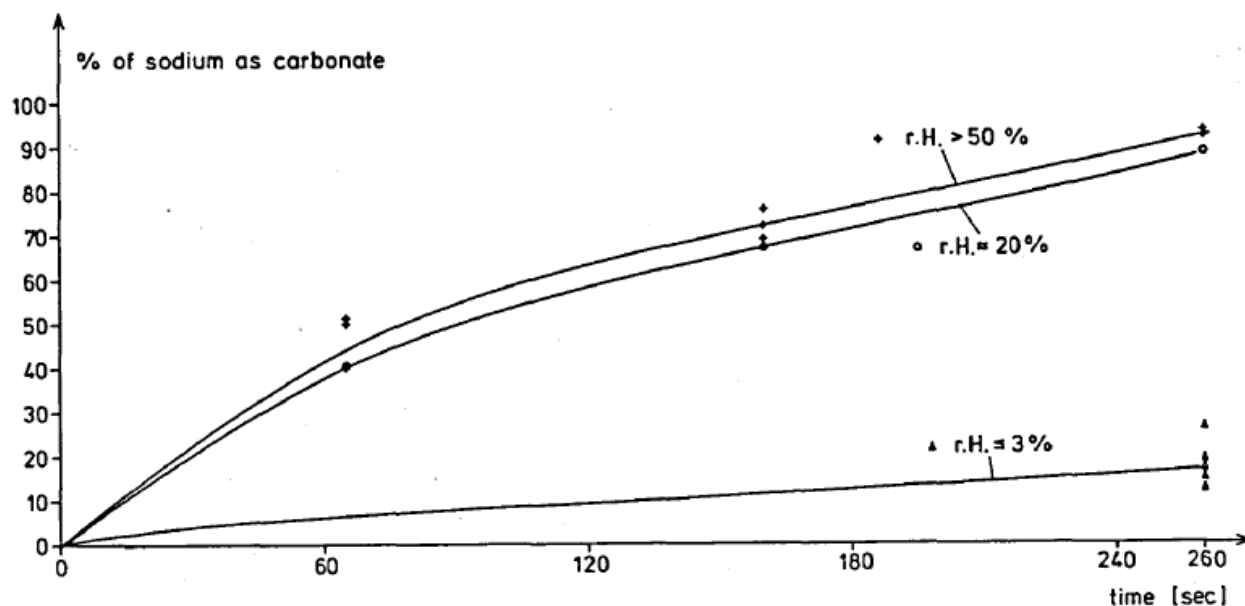


Figure 1-6. Données expérimentales du taux de conversion de NaOH des aérosols de feu de sodium pour des humidités entre 3 et 56% (Cherdron *et al.*, 1984)

A l'inverse, il existe un écart important avec l'essai réalisé à 3% d'humidité relative, pour lequel la carbonatation des aérosols est beaucoup plus lente. Ce dernier résultat semble cohérent avec le fait que pour cette faible teneur en eau, l'hydroxyde de sodium étant solide (Twomey, 1953), la réaction est de type gaz-solide, ce qui induit une cinétique plus lente. Cependant, le faible écart observé pour les humidités relatives de 20 et 56% ne semble pas représentatif de l'évolution de la conversion chimique de NaOH en Na_2CO_3 dans l'atmosphère, au vu des résultats d'autres essais réalisés récemment au centre de recherches IGCAR en Inde (Subramanian *et al.*, 2009). Les incertitudes de mesure n'étant pas indiquées dans les articles, ni le mode de conditionnement des aérosols entre leur prélèvement et leur titration, on peut supposer que ces deux sources d'incertitude permettent d'expliquer la dispersion des résultats et la faible influence de l'humidité relative lors de ces essais, alors qu'elle a été observée dans de récents essais (Anantha Narayanan *et al.*, 2015).

1. 2. 3. Essais réalisés dans l'installation ESMERALDA (CEA)

Deux programmes ont été menés au CEA dans les années 1980, pour étudier le rejet à l'air libre et le transfert atmosphérique des aérosols issus d'un feu de sodium.

Le premier, DIFNA, a permis de préparer les expériences du second, réalisées à plus grande échelle, depuis la tour de l'installation ESMERALDA, à savoir la série d'essais ESM IV (Rzekiecki, 1984). Le programme DIFNA a consisté en une série d'expériences de combustion de relativement faibles quantités de sodium (entre 10 et 600 kg), en nappe, dans un dispositif pouvant être muni d'une cheminée d'environ trois mètres de hauteur. Les différents essais ont été réalisés sous différentes conditions météorologiques (humidité, température, stabilité et vitesse du vent) et pour différentes caractéristiques

de feu (masse de sodium brûlé, surface de la nappe). La taille et la nature des aérosols sont mesurées dans la cheminée, puis dans l'axe du panache, à diverses distances (entre 50 et 200m) du rejet depuis la cheminée. Les différents résultats obtenus, en termes de granulométrie et de conversion chimique, pour les essais DIFNA 3, 4, 6 et 7 sont reportés dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1. Résultats des essais expérimentaux DIFNA (Rzekiecki, 1984)

	DIFNA 3	DIFNA 4	DIFNA 6	DIFNA 7
Humidité relative	80%	90%	25%	80%
Température	35°C	8°C	30°C	14°C
Diamètre des aérosols au temps t associé	10 μm à t = 2 s	20 μm à t = 20 s	0,5 μm à t = 5 s	2,5 μm à t = 30 s
Taux de conversion de NaOH noté X_{NaOH}	$X_{\text{NaOH}} \approx 40\%$ après durée $\approx 20\text{s}$	$X_{\text{NaOH}} = 100\%$ après durée $\approx 5\text{s}$ (pas de NaOH)	$X_{\text{NaOH}} \leq 10\%$ après durée $\approx 5\text{s}$	$X_{\text{NaOH}} \approx 15$ à 30% après durée $\approx 50\text{s}$ $X_{\text{NaOH}} \approx 100\%$ après durée $\approx 200\text{s}$

On note une forte influence de l'humidité relative sur le rayon initial des aérosols : pour des humidités relatives faible, le diamètre des aérosols est plus faible (jusqu'à un facteur 20 entre les essais 6 et 3). On observe également une influence de l'humidité relative sur la conversion des aérosols en carbonate de sodium : pour une humidité faible, la cinétique de carbonatation est plus lente : pour l'essai 6, le taux de conversion est inférieur à 10%, alors que pour l'essai 4 il est d'environ 100% après 5 secondes. Cependant, il faut noter que la durée de conditionnement est en moyenne de 10 minutes (correspondant au temps pour récupérer les échantillons et les placer à l'abri de l'air ambiant), ce qui peut entraîner une évolution de la composition chimique des échantillons. C'est pourquoi les résultats de cette étude, concernant l'évolution de la conversion chimique selon l'humidité relative, la température et le temps, ne sont pas utilisés pour les comparaisons futures avec le modèle cinétique.

Lors de la série d'essais ESM VI, des quantités de sodium importante (masse initiale entre 750 et 1200 kg - nappe entre 20 et 30 m^2) ont été brûlées pendant des durées d'environ 60 minutes permettant d'évaluer l'impact de feux de sodium importants sur les temps longs. Le débit de rejet et la dispersion dans l'atmosphère des aérosols ont été étudiés selon différentes conditions atmosphériques (stabilité et vitesse du vent, humidité relative). De plus, des mesures de la température du panache d'aérosols ont été effectuées à l'aide d'une caméra thermique (thermovision infra-rouge) à différents temps après le début de la combustion (entre 10 et 60 minutes). Il ressort des cartographies de température mesurées au niveau du panache que la température des gaz au point de relâchement (à 20 mètres de hauteur) est comprise entre 60 et 130 °C, et que le gaz se refroidit relativement rapidement pour atteindre la température ambiante extérieure : il faut en moyenne 5 secondes (et jusqu'à 10 secondes en cas de vent faible de $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) pour que le gaz soit à une température entre 10 et 30°C. Ces mesures complètent les données réalisées auparavant sur le comportement physico-chimique des aérosols et permettent de considérer que la température du panache d'aérosols se ramène à la température extérieure après 5 secondes de dispersion atmosphérique.

1. 2. 4. Essais réalisés dans l'installation ATF (IGCAR)

Plus récemment, une équipe de l'IGCAR en Inde, a publié les résultats d'une étude expérimentale sur la composition chimique des aérosols de feux de sodium (Subramanian et Baskaran, 2007, Subramanian et *al.*, 2009 et Anantha Narayanan et *al.* 2015). Le dispositif expérimental utilisé (dont le schéma est fourni en Annexe 3), consiste à générer un feu de sodium (masse entre 5 et 10 grammes) en nappe dans une cellule de combustion. Les aérosols produits sont ensuite envoyés vers une chambre de 1 m³ dans laquelle l'atmosphère est mesurée (température, humidité relative, concentration en CO₂). Des échantillons d'aérosols sont collectés par filtration sur des filtres à la sortie de la chambre pendant environ 1 minute à des temps différents (jusqu'à 1h30 après la combustion). Leurs compositions chimiques sont analysées par la suite par des méthodes d'analyses dédiées à la spéciation de ces aérosols (Subramanian et *al.*, 2009).

Plusieurs campagnes d'essais ont été menées entre 2009 et 2013, dont une partie dans le cadre d'une collaboration bilatérale démarrée en 2011 sur cette thématique, entre le CEA et l'IGCAR. Ainsi, la modélisation développée au CEA dans le cadre de cette thèse a pu bénéficier des informations et des données expérimentales sur les essais réalisés à l'IGCAR, et certains essais ont été demandés spécifiquement à ce partenaire en vue d'améliorer la compréhension des phénomènes et le développement du modèle. Les résultats majeurs de ces différents essais sont présentés plus en détail dans l'Annexe 4.

Dans un premier temps, la granulométrie des aérosols issus d'un feu de sodium a été évaluée par trois techniques différentes (diffraction laser (Baskaran et *al.*, 2006), microbalance à quartz QCM, impacteur à faible pression LPI, toutes décrites précisément dans Baskaran et *al.*, 2009) en fonction de plusieurs paramètres (Subramanian et Baskaran, 2007). Durant cette série d'essais, la concentration d'aérosols dans la chambre d'aérosols (de 1 m³) après la combustion est d'environ 2 g.m⁻³. Les résultats montrent que la température d'ignition du sodium n'a pas d'influence sur la granulométrie initiale des aérosols, à l'inverse de l'humidité relative de la chambre : le diamètre aérodynamique médian en masse (DAMM) est d'environ 1 micron pour une humidité comprise entre 20 et 50%, puis augmente pour atteindre 2,5 microns à 90% d'humidité relative (à température ambiante).

Dans un second temps, l'analyse de l'évolution de la composition chimique des aérosols dans le temps a été réalisée en fonction de l'humidité relative dans la chambre d'aérosols (1 m³). La gamme d'humidité relative étudiée est large, entre 20 et 90% (à température ambiante entre 25 et 28°C), et ceci pour deux concentrations de CO₂ : 390 ppm (concentration atmosphérique) et 280 ppm (correspondant à une déplétion possible en CO₂ dans un nuage dense d'aérosols). Ces essais ont été réalisés avec une concentration massique d'aérosol légèrement supérieure à la précédente : elle était d'environ 4 g.m⁻³. Les résultats de cette étude sont donnés dans Anantha Narayanan et *al.* (2015), en fraction molaire des différents composés, et ils ont été transposés en taux de conversion de NaOH (cf. Figure 1-7), grâce à la relation suivante (valable si la présence de bicarbonate NaHCO₃ n'est observée qu'après la disparition totale de NaOH) :

$$X_{NaOH} = \frac{1 - x_{NaOH}}{1 - 0,5 x_{NaOH}} \quad \text{Eq. 1-8}$$

avec x_{NaOH} la fraction molaire de NaOH

X_{NaOH} le taux de conversion de NaOH défini comme le rapport entre la quantité de NaOH convertie sur la quantité initiale notée n_{NaOH}° :

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}^{\circ} - n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}}^{\circ}} \quad \text{Eq. 1-9}$$

D'après ces résultats, l'influence de l'humidité relative est constatée comme pour les études expérimentales précédentes, en particulier en condition très humide (90%) pour laquelle la carbonatation totale des aérosols est 1,5 fois plus rapide qu'à 50% d'humidité (20 minutes à 90% d'humidité contre 30 minutes à 50%). L'influence de la concentration en CO_2 est également observée : une diminution d'un quart de la concentration entraîne un ralentissement de la carbonatation, et particulièrement à 90% d'humidité relative.

Dans le cas d'une atmosphère faiblement humide (20%), les deux évolutions chimiques sont équivalentes : l'apport en vapeur d'eau est peut être limitant et l'influence d'une diminution de la concentration en CO_2 est alors sans conséquence sur la cinétique de carbonatation. Il faut cependant noter que pour cette faible humidité relative, la carbonatation est plus rapide sur les 10 premières minutes que pour des conditions plus humides (jusqu'à 90%), ce qui n'a pas été observé par les auteurs précédents. De plus, à 50% d'humidité relative, la carbonatation est totale au bout d'un temps plus court pour une concentration de CO_2 de 280 ppm que pour 390 ppm (taux de conversion de 92% environ), ce qui pourrait être imputable aux incertitudes expérimentales, qui ne sont pas indiquées dans l'article, compte tenu de l'écart relativement faible.

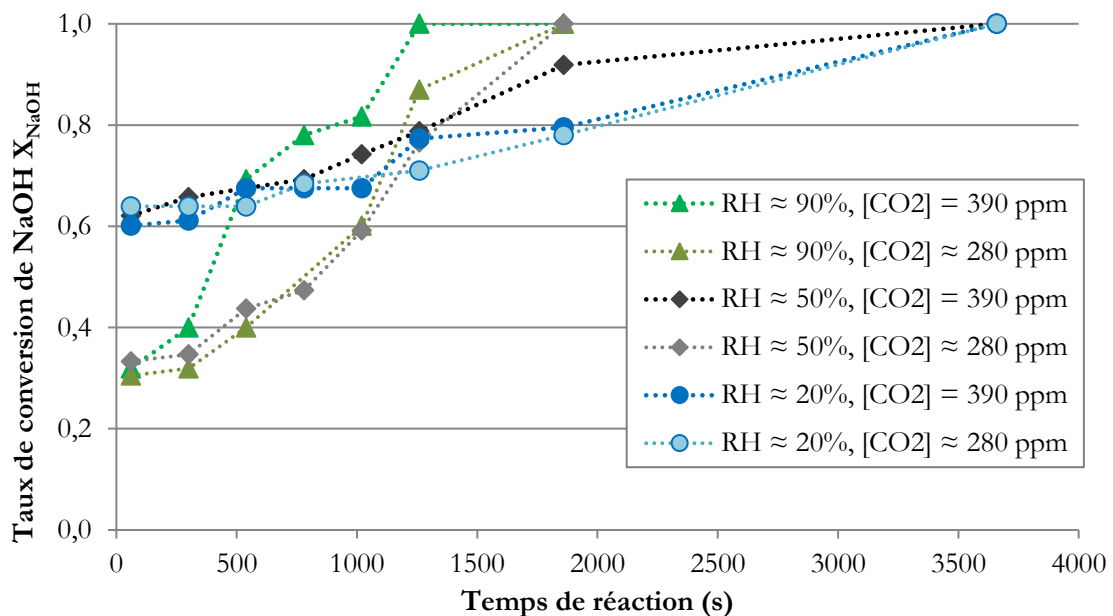


Figure 1-7. Données expérimentales du taux de conversion de NaOH des aérosols de feu de sodium pour des humidités entre 20 et 90% (Anantha Narayanan et al., 2015)

1. 2. 5. Conclusion

Les études expérimentales sur des feux de sodium ont permis de définir une gamme de granulométrie pour les concentrations massiques des aérosols obtenues dans les conditions d'essai étudiées. La conversion chimique des aérosols en présence de CO_2 a été relativement peu étudiée : seulement quatre études ont été recensées. L'influence de l'humidité relative a été observée (entre 20 et 90% à environ 20-25°C), avec un diamètre des aérosols variant entre 0,2 et 2,5 microns selon les auteurs et l'humidité relative. Cependant, les tendances observées entre les différents auteurs ne sont pas toutes les mêmes : en particulier la faible influence de l'humidité relative entre 20 et 50% de Cherdron et *al.* (1984) n'a pas été observée par Anantha Narayanan et *al.* (2015), et pour ces derniers auteurs, pendant les 10 premières minutes, la carbonatation est plus rapide à 20% d'humidité relative que pour des humidités plus élevées. De plus, la répétabilité des essais ni les incertitudes de mesure ne sont pas précisées dans les articles concernés, ce qui rend leur interprétation délicate. C'est pourquoi, les données expérimentales concernant la conversion chimique des aérosols issus d'un feu de sodium ont besoin d'être consolidées en vue de leur utilisation pour la validation du modèle cinétique développé pour décrire ce phénomène et fera l'objet du chapitre 3 de ce manuscrit.

Après avoir analysé les données expérimentales disponibles dans la littérature sur les feux de sodium et notamment la conversion des aérosols produits, dans le paragraphe suivant, sont présentées les études théoriques et les modélisations préliminaires proposées dans la littérature sur la conversion chimique de ces aérosols.

1. 3. Modélisation du comportement chimique

1. 3. 1. Analyse théorique de la cinétique chimique réalisée par Clough et Garland (1971)

L'analyse de Clough et Garland (1971) des réactions chimiques sur les aérosols de feux de sodium, associées à leurs cinétiques de transfert selon les conditions atmosphériques est, à notre connaissance, la première réalisée. Cette étude est basée sur une analyse théorique des réactions chimiques, selon les caractéristiques thermodynamiques des produits rencontrés (formes stables et degré d'hydratation selon la température notamment) et de l'effet de l'humidité relative sur les aérosols formés par ces composés. En particulier, l'humidité relative impacte l'état physique de l'hydroxyde de sodium, qui est hygroscopique et déliquescent, et qui peut passer d'un état solide à celui d'une solution aqueuse pour des humidités relatives supérieures à 35% d'après ces auteurs. Cette étude est associée à différentes données expérimentales pour permettre d'établir l'enchaînement réactionnel selon la distance par rapport au feu, et la disponibilité des réactifs.

De plus, ils ont proposé une analyse des temps caractéristiques de transfert pour les réactions considérées (conversion des oxydes en hydroxyde, puis en carbonate notamment), selon différents mécanismes de diffusion des réactifs gazeux (O_2 , CO_2) ou liquides (H_2O , NaOH , Na_2CO_3 en solution). D'après les conclusions de cette étude, la formation de carbonate à partir d'hydroxyde de sodium est

contrôlée par la diffusion des réactifs en phase liquide (i.e. en solution aqueuse - si l'humidité relative est supérieure à 35%) et devrait avoir lieu en quelques minutes, alors que la formation de bicarbonate à partir de carbonate de sodium est beaucoup plus lente et pourrait durer plusieurs heures avant que l'équilibre soit atteint. Des conditions de très forte humidité sont aussi nécessaires (supérieures à 95%).

1. 3. 2. Analyse théorique des cinétiques de transfert réalisée par Cooper (1980)

Cette étude reprend les bases données par Clough et Garland (1971) sur la cinétique de transfert lors des réactions de transformation des aérosols d'un feu de sodium en hydroxyde, puis en carbonate de sodium. Même s'il est remarqué que le seuil du changement de phase solide-liquide des aérosols de NaOH (au-delà de 35% d'humidité relative à 25°C pour Clough et Garland, 1971) dépend de la température, et qu'ainsi lors d'un feu, ce seuil peut correspondre à des humidités relatives plus élevées, il est supposé dans l'étude de Cooper que les aérosols d'hydroxyde de sodium sont sous forme de gouttelettes liquides.

L'analyse des transferts se focalise ainsi à l'interface gaz-particule, et considère les transferts de la vapeur d'eau de l'air vers les particules d'oxyde Na_2O_2 (pour la formation de NaOH) et du CO_2 atmosphérique vers les gouttelettes d'hydroxyde NaOH (pour la formation de Na_2CO_3). En considérant implicitement un transfert de type double film près de l'interface, deux résistances au transfert sont considérées : le transfert par diffusion de l'espèce gazeuse vers l'interface (côté gaz), et celui par diffusion de l'espèce en phase liquide au sein de la particule (côté liquide dans le cas de NaOH). Ils sont ensuite étudiés séparément afin de déterminer le mécanisme limitant pour les deux réactions. La résistance côté gaz est prépondérante lorsque la solubilité du gaz dans le liquide est élevée ou lorsqu'il y a consommation du composé gazeux à l'interface. A l'inverse lorsque le gaz est peu soluble (comme pour le CO_2 dans l'eau), seule la résistance côté liquide est à évaluer dans la mesure où elle devient limitante. L'application du calcul du flux de transfert dans le cas d'une résistance par diffusion en phase gaz donne des temps globaux de réaction très rapides compris entre $6 \cdot 10^{-6}$ et 1 seconde pour les deux réactions étudiées et pour des diamètres de gouttelettes initiales allant de 0,1 à 10 microns. Dans le cas d'une résistance prépondérante en phase liquide, le temps caractéristique de diffusion (pour atteindre l'équilibre à la surface) est très court : il est compris entre 10^{-6} et 10^{-2} seconde. Mais il est à noter que la solubilité du gaz peut limiter notablement le flux de transfert. D'un autre côté, l'étude du transfert du gaz dans des agglomérats d'aérosols a été abordée par la prise en compte d'une diffusivité effective définie pour un milieu poreux. Il en ressort que pour une porosité de 50% et des pores de 0,1 micron, le temps de transfert coté gaz est dix fois plus long pour un agglomérat d'aérosols que pour un aérosol isolé (soit jusqu'à 10 secondes).

Les temps de transfert calculés, pour les deux résistances et les deux réactions, sont brièvement comparés avec plusieurs données expérimentales disponibles, et il en ressort que l'analyse théorique de Cooper concorde bien avec l'étude expérimentale de Hofmann et *al.* (1979), mais de façon moins satisfaisante avec les autres études, pour lesquelles la présence de NaOH est encore observée après plusieurs dizaines de secondes (Murata et *al.*, 1974).

L'étude théorique de Cooper sur les résistances au transfert lors de la formation d'hydroxyde et de carbonate de sodium (coté liquide ou coté gaz) annonce des temps caractéristiques de réaction très

courts, jusqu'à 10 secondes seulement (pour des rayons allant de 0,1 à 10 microns) dans le cas où seuls les transferts de CO₂ en phase gaz et en solution aqueuse sont considérés. Cependant, dans cette étude, la solubilité du composé gazeux (CO₂ notamment) à la surface du liquide n'a pas été considérée comme une résistance propre au transfert total du réactif gazeux, alors qu'elle est mentionnée comme pouvant limiter le flux de transfert.

1. 3. 3. Modélisation proposée par Ramsdale (1989)

L'étude décrite par Ramsdale (1989) fait partie du développement d'un code de calcul (nommé Apache) qui modélise la conversion chimique des aérosols de feu de sodium dans l'atmosphère, en vue de l'évaluation de l'impact toxicologique du nuage d'aérosols générés. Ce code permet de calculer la concentration massique des aérosols dans le temps, et leur composition en hydroxyde et carbonate de sodium, en assumant que trois phénomènes principaux sont responsables de son évolution : la conversion chimique, la dilution par entrainement d'air nouveau dans le nuage et le dépôt d'aérosols au sol. L'agglomération et/ou la coalescence des aérosols est négligée car son effet n'est observé qu'après plusieurs heures, alors que l'échelle de temps considérée est de l'ordre de quelques minutes. L'expansion du nuage, supposé suivre la vitesse du vent, est déterminée par la vitesse d'entrainement, liée à la turbulence existant dans l'atmosphère. Le dépôt des aérosols est influencé par les trois mécanismes suivants : sédimentation, diffusion et turbulence, et il est déterminé par la vitesse terminale de chute en régime de Stokes et celle combinant les deux autres par la corrélation enveloppe de Schack et *al.* (1985).

Concernant la conversion chimique, seule la carbonatation est étudiée (car elle est supposée être la réaction déterminante de la toxicité du nuage d'aérosols), et d'après les données expérimentales de Cherdron et *al.* (1984) confrontées à l'analyse théorique des temps de transfert conduite par Cooper (1980), le taux de conversion est supposé être limité par la diffusion à travers une couche solide de carbonate de sodium formée sur la surface extérieure des gouttelettes de soude. Ainsi Ramsdale (1989) décrit une évolution de la composition chimique à l'aide d'un modèle dit à cœur rétrécissant avec cendres adhérentes, comme exposé initialement par Yagi et Kunii (1961). Le modèle à cœur rétrécissant est construit pour étudier une réaction hétérogène entre un réactif fluide et une particule solide de réactif, et conduisant à la formation d'un produit solide (« cendres »). En prenant en compte le fait que le réactif limitant est le CO₂, trois étapes peuvent être distinguées dans le mécanisme de cette réaction hétérogène, à savoir :

- le transport externe du CO₂ de l'atmosphère vers la surface de la particule,
- la diffusion interne à travers la couche de produit (Na₂CO₃),
- la réaction de surface (cinétique d'ordre un par rapport au CO₂).

Sur la base des résultats de Cherdron et *al.* (1984), Ramsdale (1989) considère lui aussi que l'étape limitante est la seconde : la diffusion à travers la couche croissante du produit solide de la réaction. Le paramètre majeur de ce modèle est donc la diffusivité du CO₂ à travers cette couche, noté D qui est estimé à 10⁻⁹ m².s⁻¹ grâce à l'ajustement du modèle à cœur rétrécissant développé avec les données de Cherdron et *al.* (1984). Il présente une étude de sensibilité de cette diffusivité D sur la concentration d'aérosols composés de NaOH et de Na₂CO₃, ainsi que sur le taux de conversion en fonction du temps. Il présente aussi une étude de sensibilité du diamètre initial des aérosols en fonction du taux de

conversion. D'après cette étude, il s'agit de deux paramètres (diffusivité du CO₂ à travers la couche de carbonate formé, diamètre initial des aérosols) ayant une forte influence sur le temps de conversion total des aérosols, sachant que la granulométrie de ces aérosols a été mesurée expérimentalement, mais pas la diffusivité du CO₂ dans la couche de produit (dans le cas présent notamment).

1. 3. 4. Modélisation proposée par Gilardi *et al.* (2013)

La modélisation réalisée au CEA par Gilardi *et al.* (2013) utilise le modèle à cœur rétrécissant à cendres adhérentes pour décrire la conversion d'hydroxyde en carbonate de sodium, lors de la dispersion atmosphérique des aérosols. L'expression générale du modèle à cœur rétrécissant est proposée par Houzelot (2000) en considérant une influence cumulative des trois résistances au transfert décrites dans la section précédente 1. 1. 3. , pour une réaction hétérogène $A (g) + \nu B (s) \rightarrow C (s) + D$ (avec ν le coefficient stœchiométrique).

Il est supposé que les particules sont de forme sphérique, et initialement de rayon R. Les débits molaires de réactif gazeux A sont décrits pour chaque phénomène, correspondant à une étape du mécanisme, par les relations suivantes :

- Transport externe : $J_A = 4 \pi R^2 k_D (C_A^\infty - C_{AC})$ Eq. 1-10

- Diffusion interne : $J_A = 4 \pi r R D_e \frac{C_{AC} - C_{AS}}{R - r}$ (en régime quasi-stationnaire) Eq. 1-11

- Réaction surfacique (avec cinétique du 1^{er} ordre) : $J_A = 4 \pi r^2 k_R C_{AS}$ Eq. 1-12

avec J_A flux de transfert (ou débit de consommation) molaire du gaz A (mol. s⁻¹)

C_{A^∞} concentration du gaz A dans l'atmosphère environnant la particule (mol.m⁻³)

C_{AC} concentration du gaz A à la surface externe de la couche de produit C (mol.m⁻³)

C_{AS} concentration du gaz A à l'interface (sphérique de rayon r) entre le cœur de réactif B et la couche de produit C (mol.m⁻³).

k_D coefficient de transfert de matière externe dans la couche limite gazeuse (m. s⁻¹)

k_r constante de vitesse apparente de la réaction chimique (s⁻¹)

D_e diffusivité effective de A dans les cendres « C » (m². s⁻¹)

Le profil de concentration en gaz dans la particule peut être représenté comme sur la Figure 1-8 :

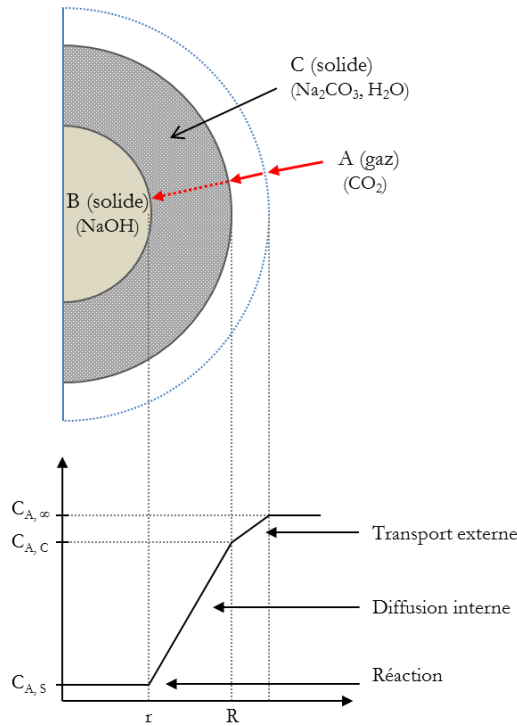


Figure 1-8. Modèle à cœur rétrécissant : profil de concentration en gaz dans la particule

De plus, le flux de matière global du réactif gazeux A (entre l'atmosphère et l'interface réactionnelle au niveau du cœur rétrécissant) est relié par stœchiométrie à la quantité de matière de réactif solide B convertie par la réaction et donc au changement de rayon r dans le temps par consommation du réactif B (terme dr/dt) par la relation suivante :

$$v J_A = J_B = -4\pi r^2 \frac{\rho_B}{M_B} \frac{dr}{dt} \quad \text{Eq. 1-13}$$

avec : ρ_B densité du réactif solide B (kg.m^{-3})

M_B masse molaire du réactif solide B (kg.mol^{-1}).

En sommant les équations (1-10), (1-11) et (1-12) et en utilisant la relation (1-13), on obtient après intégration l'expression générale suivante :

$$t = t_0 - \frac{\rho_B}{v M_B C_A} \left[\frac{r^2}{3k_D R} + \frac{1}{D_e} \left(\frac{r^2}{2} - \frac{r^3}{3R} \right) + \frac{r}{k_R} \right] \quad \text{Eq. 1-14}$$

en notant $t_0 = t_{0,ext} + t_{0,diff} + t_{0,cin}$

avec : $t_{0,ext} = \frac{\rho_B R}{3 v M_B k_D C_A \infty}$; $t_{0,diff} = \frac{\rho_B R^2}{6 v M_B D_e C_A \infty}$; $t_{0,cin} = \frac{\rho_B R}{v M_B k_R C_A \infty}$ qui représentent les temps nécessaires pour une conversion totale de la particule en cas de régime cinétique contrôlé par le transfert externe ($t_{0,ext}$), ou le transfert interne ($t_{0,diff}$), ou la réaction chimique ($t_{0,cin}$).

Ce modèle générique (avec le réactif gazeux limitant) a été adapté au cas particulier de la carbonatation d'aérosols de soude et été simplifié pour ne considérer que les résistances au transfert limitantes. L'expression du modèle cinétique a également été adaptée afin de prendre en compte le changement de densité de la particule au cours de la réaction (contraction ou expansion selon la densité du produit formé et sa porosité). Le calcul du module de Thiele (compris entre 1 et 10^4) et du nombre de Biot massique (de l'ordre de $5,0 \cdot 10^4$) sur une gamme de rayon entre 0,1 et 10 μm montre que le régime

cinétique limitant est de celui de la diffusion interne du CO_2 dans la couche de Na_2CO_3 , ce qui permet une simplification du modèle en ne considérant que la cinétique de cette étape. Le modèle cinétique de carbonatation des aérosols de NaOH est ainsi décrit par l'expression suivante :

$$t = \frac{\rho_B R^2}{4M_B D_e C_A} \left[1 - (1 - X_B)^{2/3} + \frac{1 - (1 + \alpha X_B)^{2/3}}{\alpha} \right] \quad \text{Eq. 1-15}$$

avec : $\alpha = \frac{z}{2} - 1$ et $z = \frac{v_C}{v_B} = \frac{\rho_B M_C}{\rho_C M_B}$ *coefficient d'expansion*

X_B taux de conversion du réactif B, $X_B = 1 - (r/R)^3$

Le modèle ainsi défini a été validé par comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles de Hofmann et *al.* (1979), Cherdron et *al.* (1984) et Subramanian et *al.* (2009), en ajustant la valeur de la diffusivité du CO_2 dans le produit Na_2CO_3 à $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit une diminution d'un facteur 10 par rapport à la valeur utilisée par Ramsdale (1989) qui peut se justifier par la prise en compte du changement de densité dans le modèle cinétique. La simulation des résultats disponibles est relativement satisfaisante, cependant la validation n'a pu se faire que pour des données expérimentales établies pour de très petites tailles d'aérosols (diamètres inférieurs au micron).

1. 4. Synthèse de l'état de l'art

Les précédentes études liées au comportement physico-chimique des aérosols produits lors de la combustion de sodium d'un feu de sodium jusqu'à leur dispersion atmosphérique ont été analysées. Il en ressort que les réactions d'oxydation du sodium et d'hydratation des oxydes (Na_2O et Na_2O_2) peuvent être considérées comme très rapides, et que la réaction de carbonatation représente donc la réaction limitante lors de la dispersion atmosphérique, avec une échelle de temps de l'ordre de 10 minutes après le relâchement des aérosols. Or, selon l'humidité relative et la température extérieures, l'hydroxyde de sodium peut se trouver sous forme solide ou en phase aqueuse. La carbonatation sera donc décrite en fonction de l'état physique de NaOH.

Les études expérimentales sur des feux de sodium ont permis de déterminer une gamme de granulométrie et de concentration massique des aérosols. Les aérosols produits ont un diamètre aérodynamique médian compris entre 0,5 et 5 microns. La moyenne de la concentration en aérosols dans l'atmosphère est comprise entre 2 et $25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, qu'elle soit mesurée en enceinte confinée ou en atmosphère libre. La conversion chimique des aérosols (plus particulièrement la carbonatation) a été relativement peu étudiée, seulement quatre études ont été recensées. De plus, ces études expérimentales ne sont pas accompagnées de données concernant la répétabilité des essais ou les incertitudes de mesure. C'est pourquoi ces données expérimentales sur la conversion chimique de NaOH ont besoin d'être confortées par de nouveaux essais expérimentaux.

L'analyse théorique, des caractéristiques thermodynamiques des produits rencontrés lors d'un feu de sodium, réalisée par Clough et Garland (1971), a permis de mettre en évidence le changement de phase de l'hydroxyde de sodium selon l'humidité relative : ce composé passe d'un état solide à celui d'une solution aqueuse pour des humidités relatives supérieures à 35%. De plus, la réaction limitante lors de

la transformation chimique des aérosols est la carbonatation de NaOH, qui est contrôlée par la diffusion des réactifs en phase liquide (i.e. en solution aqueuse - si l'humidité relative est supérieure à 35% à 25°C) et qui devrait être totale en quelques minutes. L'étude théorique de Cooper (1980) sur les résistances au transfert lors de la formation d'hydroxyde et de carbonate de sodium (par diffusion coté gaz ou coté liquide) annonce des temps caractéristiques de transfert très courts, jusqu'à 10 secondes seulement (pour des diamètres allant jusqu'à 20 microns). Cependant, la solubilité du composé gazeux à la surface du liquide n'a pas été considérée comme une résistance propre au transfert total du réactif gazeux, alors qu'elle est mentionnée comme pouvant limiter le flux de transfert.

Pour Ramsdale (1989), la carbonatation des aérosols de NaOH est également estimée comme la réaction limitante et le taux de conversion est supposé être contrôlé par la diffusion à travers la couche de carbonate (d'après les données expérimentales de Cherdron et *al.*, 1984). L'évolution de la composition chimique est décrite à l'aide d'un modèle dit à cœur rétrécissant avec cendres adhérentes. Le paramètre majeur de ce modèle est la diffusivité du CO₂ à travers cette couche de produit (Na₂CO₃), qui a été estimée à 10⁻⁹ m².s⁻¹ grâce à l'ajustement du modèle avec les données de Cherdron et *al.* (1984). L'étude réalisée par Gilardi et *al.* (2013) reprend le modèle à cœur rétrécissant tout en l'adaptant au cas particulier de la carbonatation d'aérosols de soude (changement de densité notamment). Grâce au calcul du module de Thiele et du nombre de Biot massique, il a été montré que, pour ce modèle cinétique, la diffusion interne du CO₂ dans la couche de Na₂CO₃ est l'étape limitante lors du transfert du CO₂. Par comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles de Hofmann et *al.* (1979), Cherdron et *al.* (1984) et Subramanian et *al.* (2009), la valeur de la diffusivité du CO₂ dans le produit Na₂CO₃ a été ajustée à 10⁻¹⁰ m².s⁻¹, soit du même ordre de grandeur que la valeur utilisée par Ramsdale (1989). Par conséquent, ce modèle à cœur rétrécissant n'a été validé que partiellement car la diffusivité du CO₂ dans le produit Na₂CO₃ a été ajustée par rapport aux résultats expérimentaux disponibles au moment de cette étude. De plus, le modèle cinétique employé (dédié aux réactions gaz-solides) n'est pas complètement cohérent avec l'état physique des aérosols de NaOH, qui devraient généralement se trouver sous forme de solution aqueuse de soude, au vue des mesures d'hygrométrie réalisées sur les sites considérés. Il est donc nécessaire de développer un modèle cinétique pour la conversion de gouttelette de soude en carbonate de sodium.

1. 5. Enjeux et démarche du travail de thèse

L'analyse bibliographique réalisée permet de proposer la démarche suivante, construite autour de trois axes principaux : la définition des équations du modèle cinétique et des données d'entrées, le développement de ce modèle et sa validation. Dans le but de répondre aux objectifs énoncés, les trois axes ont été précisés et le travail de thèse a été structuré en différents points, comme présenté dans la Figure 1-9.

Le premier axe concernant les modèles et données d'entrée est composé de l'étude des phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors d'un feu de sodium et les caractéristiques des aérosols produits, que ce soient des données issues de la littérature ou de modules de calcul conçus spécifiquement.

Le second axe porte sur la construction du modèle global de comportement des aérosols au cours de leur dispersion atmosphérique. À partir des modèles des différents phénomènes à prendre en compte et de l'estimation des données d'entrée, la version initiale (Gilardi et *al.*, 2013) du modèle de comportement des aérosols a été améliorée. Selon l'importance et le type d'interaction entre l'évolution des caractéristiques des aérosols et leur transport dans l'atmosphère, un couplage avec le code de dispersion atmosphérique (ou une intégration dans le code) sera ensuite proposé.

Le troisième axe aborde la validation du modèle cinétique développé à partir de deux sources différentes de résultats expérimentaux. La première concerne les résultats issus du retour d'expériences sur les essais antérieurs, y compris ceux issus des récentes campagnes de mesures dans le dispositif ATF dans le cadre d'une collaboration bilatérale entre le CEA et l'IGCAR (Inde). La seconde correspond à des essais réalisés dans un dispositif expérimental de suivi des aérosols, conçu et développé dans le cadre de ce travail de thèse. On s'attachera tout particulièrement au fait que l'atmosphère réactive soit contrôlée (concentration de l'atmosphère gazeuse, température) et les prélèvements d'aérosols conditionnés sous gaz inerte.

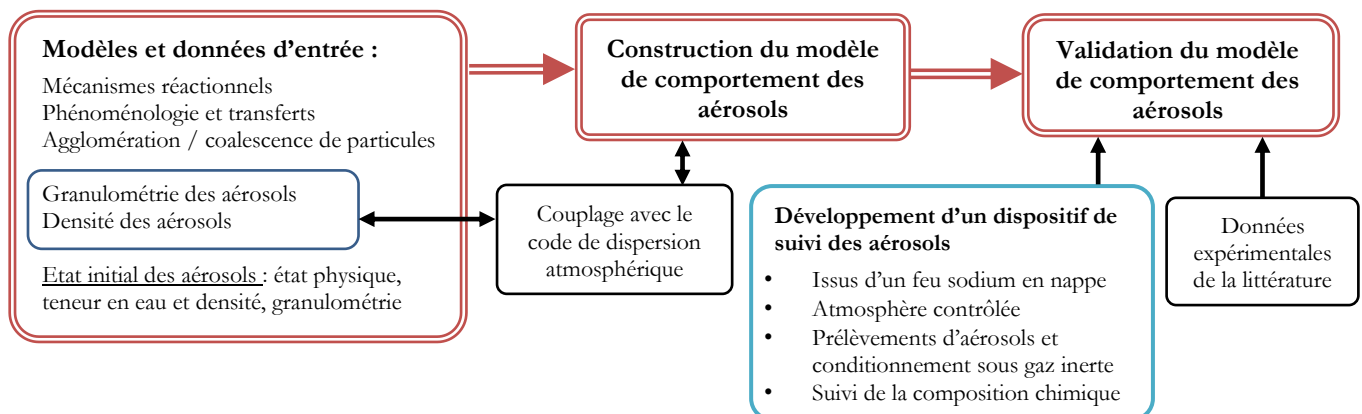


Figure 1-9. Démarche de la thèse proposée pour répondre aux objectifs

Dans la suite du manuscrit, les différentes parties développées sont organisées selon les trois objectifs principaux de cette thèse, à savoir :

- la définition de l'état initial des aérosols au point de relâchement et l'évolution des caractéristiques physico-chimiques des aérosols au cours du temps,
- le développement d'une modélisation du comportement chimique des aérosols représentative des phénomènes ayant lieu lors de la carbonatation,
- la validation du modèle cinétique sur des données expérimentales dont la reproductibilité a été établie et les incertitudes de mesures estimées (en plus de celles existant déjà dans la littérature).

CHAPITRE 1. Etat de l'art du comportement physico-chimique des aérosols issus d'un feu de sodium

Le premier point relatif à l'état initial des aérosols et à l'évolution au cours du temps des caractéristiques de ces aérosols est étudié en détail dans le chapitre 2 suivant, afin de définir les bases (état physique, granulométrie des aérosols notamment) pour le développement du modèle cinétique.

CHAPITRE 2

Etude du comportement physico- chimique des aérosols en lien avec la carbonatation

Avant de pouvoir étudier puis modéliser le comportement chimique des aérosols issus d'un feu de sodium lors de leur dispersion, il est essentiel de définir et de caractériser leur comportement physique au point de rejet atmosphérique (état initial de notre étude) et son évolution dans le temps durant la carbonatation.

Ce chapitre a ainsi pour objectif de préciser les trois éléments d'entrée du modèle concernant le comportement physique (comme présenté dans la démarche du travail dans la section 1.5) :

- ◆ les caractéristiques du rejet d'aérosols vers l'atmosphère : en termes de concentration et de granulométrie des aérosols relâchés (considérés 'secs' c'est-à-dire sous leur forme initiale d'oxyde de sodium directement issus de la combustion)
- ◆ l'état physique des aérosols au point de rejet en fonction de l'humidité relative (composés d'hydroxyde de sodium) et la granulométrie initiale associée
- ◆ l'évolution de la concentration et de la granulométrie des aérosols lors de la dispersion atmosphérique par les phénomènes d'agglomération ou de coalescence.

Ces trois points sont étudiés dans cet ordre logique, en commençant par l'étude des caractéristiques du rejet d'aérosols.

2. 1. Etude des caractéristiques du rejet d'aérosols

Deux outils de calcul ont été utilisés de manière séquentielle pour évaluer l'ordre de grandeur des caractéristiques du rejet d'aérosols (concentration atmosphérique et granulométrie), en fonction des conditions de la fuite de sodium :

- Le code CONTAIN-LMR pour évaluer les dépôts d'aérosols à l'intérieur du local et de déterminer un facteur de rétention des aérosols associé ainsi que la granulométrie des aérosols rejetés en tenant compte des phénomènes d'agglomération dans le local dont elle résulte.
- Le code FEUMIX pour évaluer les conséquences de la combustion du sodium à l'intérieur du local, puis en termes de production et de rejet d'aérosols et de concentration associée au rejet (dont le calcul du flux rejeté au niveau des exutoires est plus représentatif que celui du code CONTAIN du fait de la prise en compte du transitoire d'ouverture selon le type d'exutoire), mais sans tenir compte du facteur de réduction lié aux dépôts d'aérosols dans le local.

Le code CONTAIN-LMR développé dans les années 1990 par Sandia National Laboratory à partir de la version de base dédiée aux réacteurs à eau pressurisée (REP – deuxième génération), est une version adaptée aux réacteurs refroidis au sodium (LMR : Liquid Metal Reactor). La version utilisée pour notre étude est la version CONTAIN-LMR/1B Mod 1 CEA 1.01 intégrant les développements complémentaires apportés par le CEA et l'organisme KFZ en Allemagne.

Le code est destiné à simuler le comportement et les interactions de trois facteurs déterminant pour la sûreté d'une enceinte abritant un réacteur nucléaire :

CHAPITRE 2 Etude du comportement physico-chimique des aérosols en lien avec la carbonatation

- la thermo-hydraulique des mélanges gaz/aérosols,
- l'évolution des aérosols (agglomération, déposition, composition chimique...),
- l'évolution des produits de fission susceptibles d'être relâchés en cas d'accident grave.

Le code de calcul CONTAIN permet de modéliser les transferts de chaleur et de matière entre les différentes cellules du bâtiment dont la géométrie est à définir initialement. La combustion du sodium, selon un feu pulvérisé, est modélisée par le module de calcul NACOM, qui permet d'estimer le diamètre moyen des gouttes (de l'ordre de 5 mm) ainsi que la production des aérosols. La liste des composés chimiques pris en compte intègre les composés du sodium, notamment : le sodium (solide, liquide ou vapeur), les oxydes (Na_2O , Na_2O_2), l'hydroxyde (NaOH), le carbonate (Na_2CO_3), mais dans le cadre de notre étude seuls le sodium et le monoxyde de sodium Na_2O sont activés et pris en compte pour décrire le comportement lors des transferts dans le bâtiment.

La description des aérosols (« bloc aérosols ») permet de décrire jusqu'à 8 populations (solubles ou non) en distinguant jusqu'à 20 classes granulométriques. Plusieurs phénomènes sont décrits par les modèles intégrés dans le code dont notamment :

- l'agglomération des particules d'aérosols (brownienne, gravitationnelle, turbulente),
- la sédimentation gravitaire,
- et les différents mécanismes de dépôt des aérosols sur les diverses parois présentes dans le local (en particulier les mécanismes de thermophorèse et de diffusiphorèse).

Selon les conditions du sous-système considéré (murs, sol, nappe de liquide déposé au sol, équipements et composants implantés dans le local) ces phénomènes se traduisent par un comportement spécifique des aérosols.

Le module de calcul simulant le comportement des aérosols est dérivé du logiciel MAEROS (Gelbard, 1982), en prenant en compte des données initiales sur la composition et la granulométrie des aérosols, ainsi que des modèles de comportement physique des aérosols tels que les processus d'agglomération, de dépôt et de condensation de ces derniers. Une description détaillée de CONTAIN-LMR est donnée dans le document de Murata *et al.* (1993) pour de plus amples informations.

Le code de calcul FEUMIX est quant à lui dédié à l'étude plus précise de la combustion du sodium, et de ces conséquences thermodynamiques sur le local en termes d'échauffement des gaz, d'augmentation de pression et de rejet des aérosols vers l'atmosphère (quantité et concentration massique). Ce code a été développé conjointement par le CEA et l'IRSN, et la version utilisée 3C.1 est la dernière ayant été qualifiée à l'aide d'une trentaine d'essais pour des débits de fuite s'élevant jusqu'à $250 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$. Une description détaillée du code FEUMIX 3C.0 est donnée dans le document de Jacq et Lefèvre (1985).

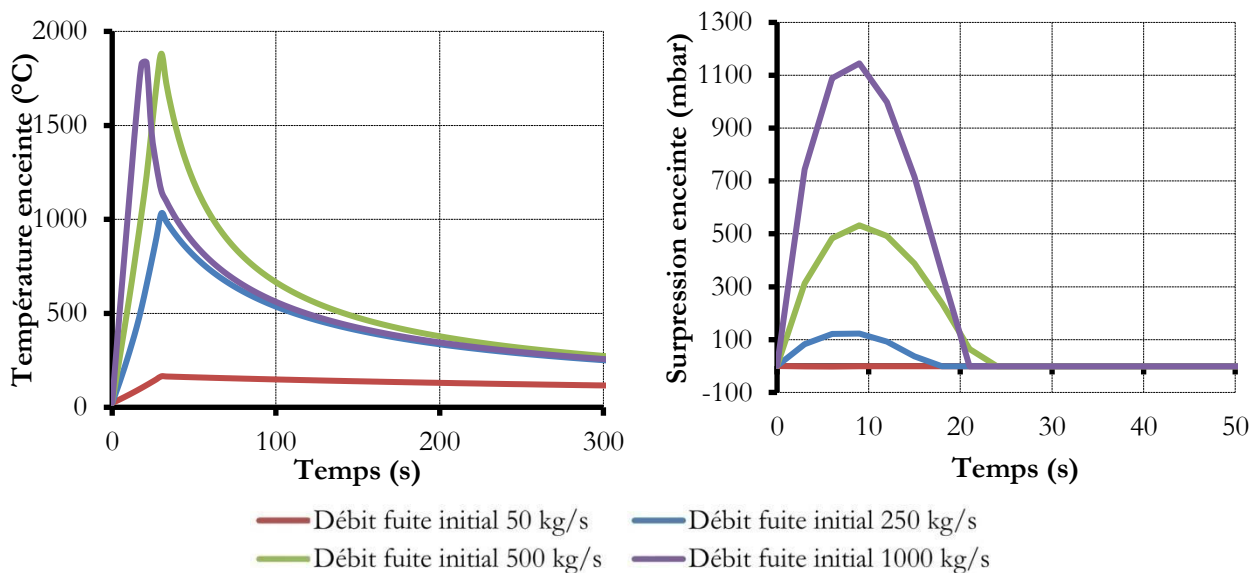
La démarche de calcul consiste donc à utiliser CONTAIN-LMR pour prédire la fraction d'aérosols retenue dans le local, selon la géométrie du bâtiment, les conditions de fuite de sodium, ainsi que la granulométrie associée. La concentration des aérosols relâchés dans l'atmosphère est évaluée, à

partir d'un calcul du code FEUMIX utilisant le débit gazeux rejeté et en appliquant une correction basée sur le facteur de rétention évalué à l'aide du code CONTAIN-LMR.

2. 1. 1. Etude de sensibilité du facteur de rétention des aérosols évalué par simulation

Avec le logiciel CONTAIN, un rejet d'aérosols de type bouffée a été modélisé par un feu de sodium provenant d'une fuite de débit initial variant de 50 à 1000 kg.s⁻¹, pendant une durée de 30 secondes dans un bâtiment d'une hauteur de 30 m, et de surface carrée de longueur 40 m (volume 48 000 m³). La fuite correspond à une brèche située à titre d'exemple à une hauteur de 5 m. Le bâtiment considéré dispose d'exutoires (ouvertures simples de surface équivalente à 10 m²) placés en partie haute pour permettre l'évacuation d'éventuelles surpressions à l'intérieur de celui-ci.

Les résultats des simulations (Figure 2-1) avec le code CONTAIN-LMR montrent que le feu de sodium entraîne une augmentation de pression et de température dans l'enceinte qui diminue graduellement à deux échelles de temps différentes. Dans les cas de fuites à débits élevés (250 à 1000 kg.s⁻¹) la surpression augmente puis diminue rapidement après un délai de 10 secondes environ (effet inverse de diminution de pression dû à la consommation d'oxygène dans le local). Elle atteint la pression atmosphérique après 20 secondes environ, alors que la diminution de température est plus lente due à l'inertie thermique du système : cinq minutes après le début de la fuite, la température dans l'enceinte est comprise entre 260 et 170 °C.



Le facteur de rétention (FR) dans le local est évalué à partir des résultats de calcul de CONTAIN-LMR en faisant le rapport de la masse d'aérosols retenue dans le bâtiment (valeur cumulée) et de la masse totale produite (valeur cumulée) :

$$FR = \frac{\text{masse d'aérosols retenue}}{\text{masse d'aérosols totale produite}} = 1 - \frac{\text{masse d'aérosols rejetée}}{\text{masse d'aérosols totale produite}} \quad \text{Eq. 2-1}$$

Comme le montre la Figure 2-2, ce facteur de rétention calculé en fonction du temps évolue pendant la phase de combustion et du rejet associé. La valeur à retenir est la valeur finale stabilisée après retour à l'équilibre de pressions.

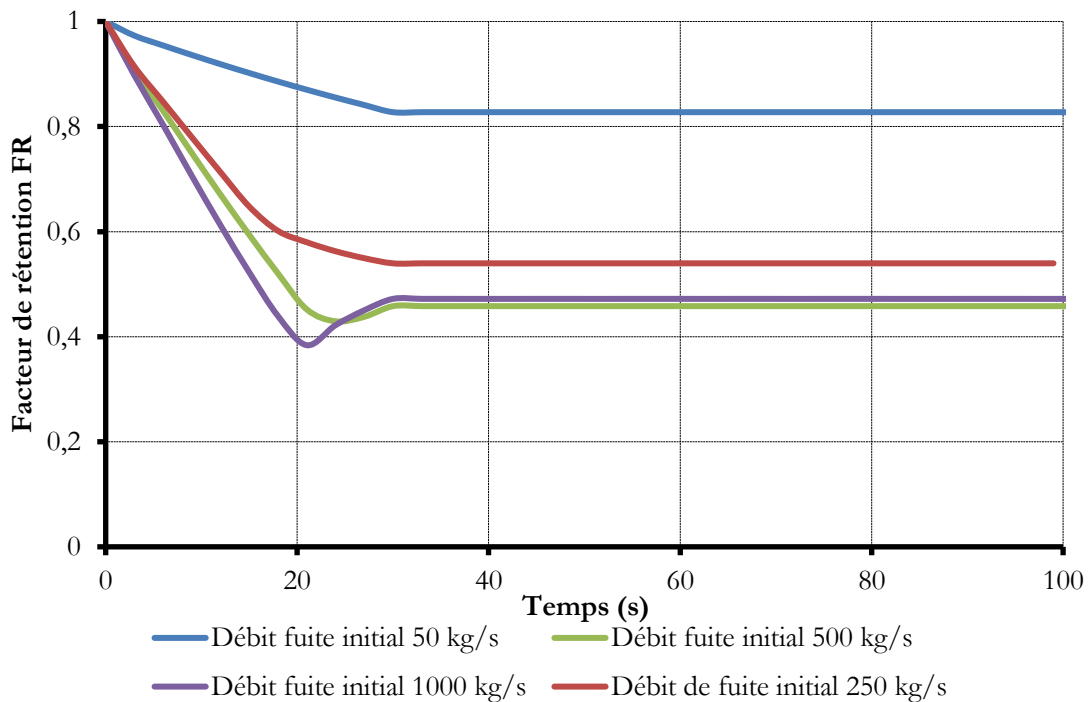


Figure 2-2. Influence du débit de fuite sur l'évolution du facteur de rétention en masse cumulée

En effet, la masse rejetée des aérosols n'est pas proportionnelle au débit de la fuite, elle dépend surtout de l'évolution de la surpression atteinte dans l'enceinte. Pour le cas du faible débit de fuite de $50 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, comme la surpression est faible, le débit rejeté est d'autant plus faible en comparaison avec les autres cas étudiés (donnant lieu à une surpression majorée et un débit de rejet plus important). C'est pourquoi le facteur de rétention des aérosols dans le bâtiment n'est pas proportionnel au débit de fuite, au contraire il a tendance à diminuer dans le cas des débits de fuite plus élevés. Les valeurs calculées dans les exemples présentés ci-dessus sont comprises entre 85% et 40% (cf. Tableau 2-1); alors qu'une valeur moyenne usuellement admise est de 75% (et utilisée notamment dans les précédentes études de sûreté pour le réacteur SuperPhénix). Cette valeur correspond à une réduction d'un facteur $0,5 * 0,5 = 0,25$: un facteur de 0,5 pour prendre en compte une rétention moyenne due aux dépôts sur les différentes parois, associé à un facteur de 0,5 supplémentaire pour prendre en compte les phénomènes de lessivage des aérosols produits par le flot de sodium liquide éjecté).

Tableau 2-1. Influence du débit de fuite de sodium sur le facteur de rétention

Débit de fuite ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)	Facteur de rétention (-)
50	83%
250	54%
500	46%
1000	47%

Ces valeurs ne doivent pas être considérées comme représentatives de tous les scénarii avec ces débits de fuite car la géométrie du local et les caractéristiques des ouvertures (exutoires) d'évacuation des rejets jouent un rôle tout aussi important dans le comportement des aérosols. Néanmoins, elles démontrent la sensibilité du facteur de rétention par rapport à l'importance de la fuite et donc du débit de production d'aérosols.

Le phénomène d'agglomération étant favorisé par les concentrations élevées, nous avons également étudié l'influence de la concentration d'aérosols en suspension dans le volume du local en comparant les évolutions calculées pour les quatre conditions de débit de fuite.

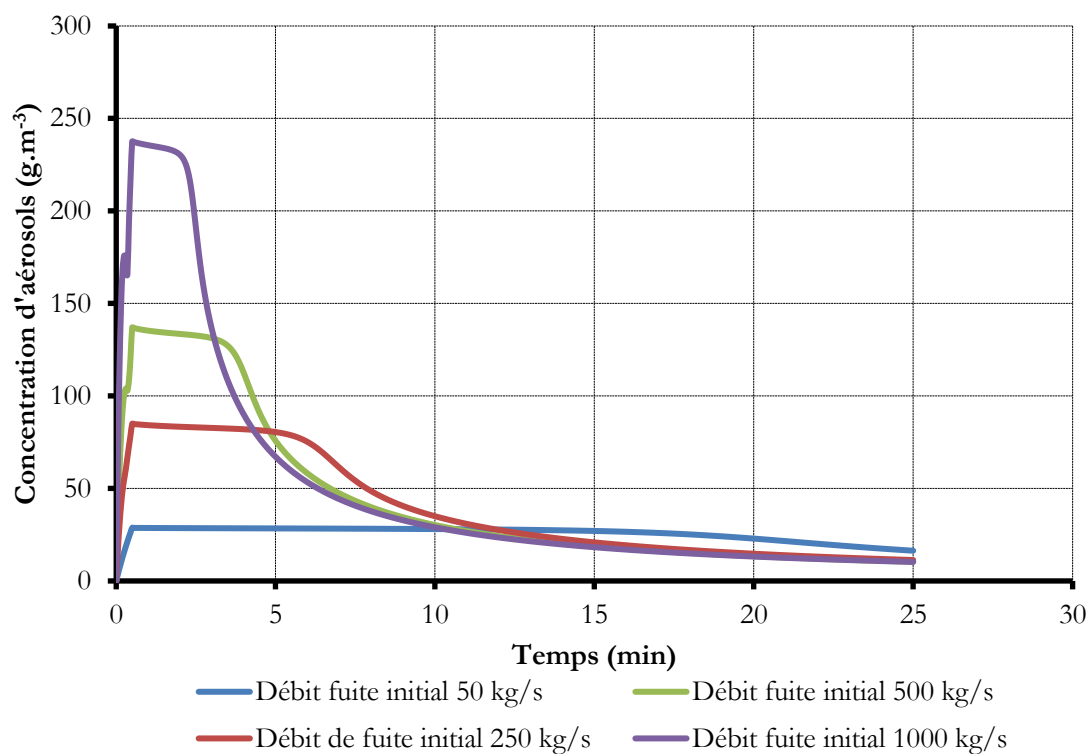


Figure 2-3. Influence du débit de fuite sur l'évolution de la concentration d'aérosols dans le local

Les résultats présentés sur la Figure 2-3 confirment en effet une augmentation de la concentration d'aérosols lorsque la fuite est plus importante, mais la sédimentation des aérosols dans le local (favorisée par l'agglomération des particules) ne semble intervenir que tardivement et après la phase de rejet. Par conséquent l'influence de la concentration d'aérosols en suspension dans le local semble du second ordre par rapport à la vitesse d'évolution et à l'importance de la surpression, et du débit rejeté qui en découle.

2. 1. 2. Evaluation de la granulométrie et de la concentration du rejet d'aérosols

Le code de calcul CONTAIN-LMR permet également d'estimer la granulométrie des aérosols rejetés à l'atmosphère, en fonction du débit de fuite de sodium (cf. Figure 2-4). Il en ressort que le débit de fuite a une influence modérée sur la granulométrie de ces aérosols, car les principales classes formées sont comprises entre 0,5 et 4 microns.

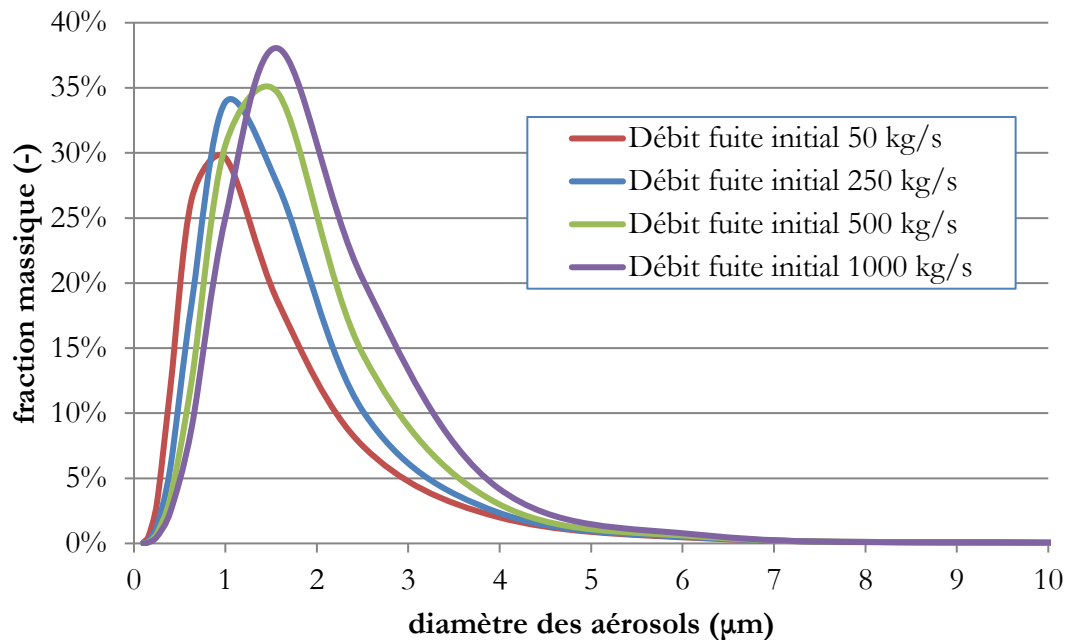


Figure 2-4. Influence du débit de fuite sur la granulométrie des aérosols relâchés à l'extérieur

Les valeurs estimées par le code de calcul sont en accord avec les données expérimentales citées dans le chapitre 1 (cf. 1. 2. 1.), à savoir entre 1 et 5 microns mesurées dans une enceinte contenant un feu (Jordan *et al.*, 1988) en considérant qu'il n'y a pas d'agglomération supplémentaire jusqu'au point de rejet. Par conséquent, la granulométrie estimée par le code de calcul CONTAIN-LMR pour le débit de fuite de 1000 kg.s⁻¹ (cas enveloppe) sera utilisée dans la suite de cette étude, et pour l'estimation du comportement physique des aérosols notamment.

La concentration initiale des aérosols au point de rejet a été évaluée par le code de calcul FEUMIX, à partir des conditions de débit de fuite de sodium, et des caractéristiques du bâtiment. Ce code de calcul a été validé pour des débits de fuite de sodium jusqu'à 250 kg.s⁻¹ (Rigollet, 1997). La gamme de débit étudiée a été réduite jusqu'à cette valeur, étant donné que le débit de fuite n'influe que modérément sur la granulométrie des aérosols relâchés. Il ressort des simulations FEUMIX que la concentration maximale est comprise entre 30 et 152 g.m⁻³ (cf. Figure 2-5). De plus, après l'atteinte du maximum, la concentration d'aérosols au niveau du rejet diminue très rapidement, de sorte qu'après quelques secondes, le rejet est négligeable.

Les valeurs estimées par le code FEUMIX sont supérieures à la gamme de concentration d'aérosols mesurée expérimentalement en dispersion atmosphérique (Jordan *et al.*, 1988, entre 7 et 25 g.m⁻³). Cette conclusion est cohérente si l'on compare les masses de sodium considérées, qui sont

comprises entre 750 et 1250 kg pour les mesures et pour les simulations entre 1500 et 30 000 kg. Pour la suite de l'étude, la gamme de concentration d'aérosols considérée est celle comprise entre 7 et 150 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (valeurs enveloppe).

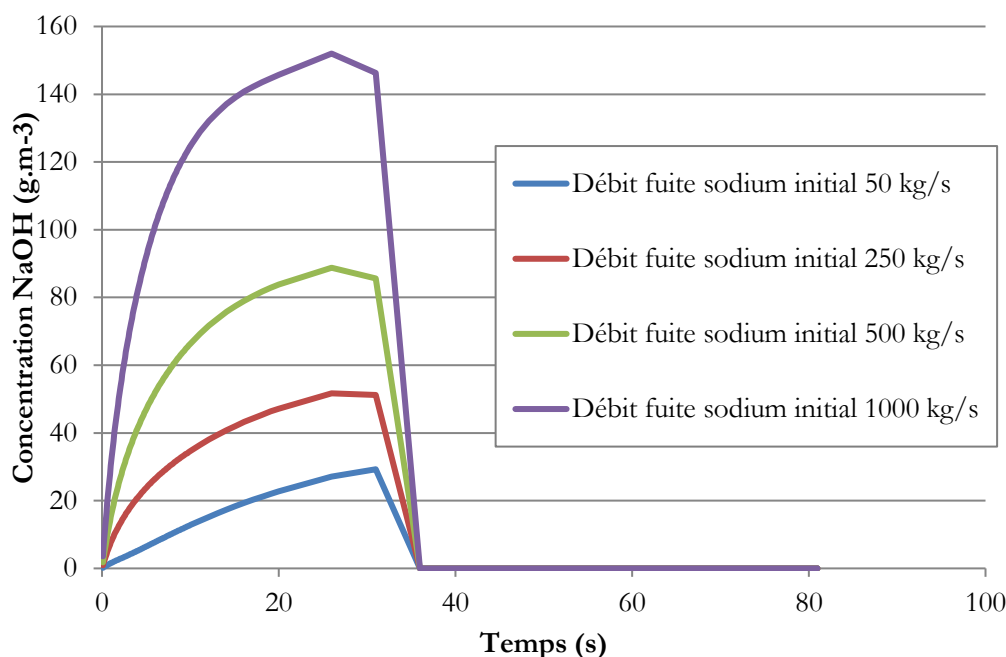


Figure 2-5. Influence du débit de fuite sur la concentration des aérosols relâchés à l'extérieur

Les simulations réalisées avec les codes de calcul CONTAIN-LMR et FEUMIX ont permis d'estimer la granulométrie et la concentration des aérosols qui sont relâchés, à la suite d'une fuite de sodium de débit compris entre 50 et 1000 $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$, sur une durée de 30 secondes. Les études de sensibilité menées en fonction de ce débit indiquent que la granulométrie des aérosols est très peu influencée par le débit de fuite de sodium, même si la quantité d'aérosols produite augmente avec ce débit ainsi que la concentration d'aérosols en suspension dans le local. C'est pourquoi, il est supposé qu'il n'y a qu'un effet modéré de la coalescence sur la granulométrie des aérosols à l'intérieur du bâtiment. La concentration rejetée des aérosols est quant à elle évaluée jusqu'à 150 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui se situe au-dessus l'intervalle des valeurs des données expérimentales.

La granulométrie initiale considérée pour la suite de l'étude correspond au cas du débit de fuite de 1000 $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$, avec la concentration initiale considérée entre 7 et 150 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, correspondant aux valeurs mesurées expérimentalement (valeurs enveloppe).

2. 2. Etude de la spéciation et de la granulométrie initiale des aérosols

Comme il l'a été déjà énoncé dans la section 1.1., l'hydroxyde de sodium est un composé hygroscopique et déliquescent, qui a la capacité d'absorber les molécules d'eau de l'air environnant. De plus, au-dessus d'un seuil donné d'humidité relative, les particules solides de NaOH absorbent

suffisamment d'eau pour passer à l'état liquide, sous forme de gouttelettes de soude dont la concentration dépend de l'humidité relative.

En plus de définir l'état physique initial des particules et la concentration de la solution de soude, l'humidité atmosphérique impacte aussi la taille des particules (par l'absorption de molécules d'eau), et aussi sur la densité du mélange obtenue. Il est donc nécessaire de pouvoir relier l'humidité relative à ces deux paramètres initiaux importants dans le modèle cinétique.

Il faut noter ici, que les températures extérieures mesurées sur les sites considérés (Cadarache et Marcoule) sont généralement comprises entre 5 et 35°C, et pour cette gamme de température, la pression partielle en eau notée p_{H_2O} ne peut être considérée constante. Par conséquent, il faudra étudier en parallèle l'effet de la température et de la pression partielle en eau sur les aérosols d'hydroxyde de sodium au point de rejet (état initial de notre étude).

2. 2. 1. Etude thermodynamique du système NaOH-H₂O

Hygroscopie et déliquescence de l'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium NaOH est très soluble dans l'eau et présente des propriétés déliquescentes à l'air. Ce composé forme ainsi des hydrates contenant 1, 2, 3.5, 4, 5 et 7 molécules d'eau, dépendant de la pression partielle en eau et de la température. Sur la Figure 2-6 est reporté le diagramme des équilibres stables H₂O-NaOH donné par Pascal (1964). Dans le domaine de température auquel nous nous intéressons (0 à 80 °C, encadré bleu de la Figure 2-6) les hydrates stables sont :

- ◆ NaOH·3,5H₂O qui présente une fusion congruente à 15,9 °C,
- ◆ NaOH·2H₂O qui est stable dans un domaine réduit de température : entre 6,2 et 12,9°C,
- ◆ NaOH·H₂O qui présente une fusion congruente à 65,1 °C.

Notons que la seule phase solide en équilibre avec la solution saturée à 25 °C est le monohydrate NaOH·H₂O. Les autres hydrates sont liquides à température ordinaire ; ce qui explique l'action très corrosive de la soude en présence de vapeur d'eau.

De plus, on limite l'étude à la gamme de fraction molaire d'hydroxyde de sodium qui est obtenue lors de l'hydratation de particules dans l'atmosphère, qui est comprise entre 0 et 0,47 (cf. encadré violet sur la Figure 2-6). En effet, la solubilité maximale de l'hydroxyde de sodium à 80 °C (Lide, 1998) correspond à une valeur de fraction molaire de NaOH de 0,47 (soit une fraction massique de NaOH de 0,67), définissant le seuil maximum de fraction molaire pour notre étude.

Ainsi, l'étude du diagramme binaire H₂O - NaOH a permis de montrer que pour une température comprise entre 0 et 80°C, et pour les fractions molaires de NaOH jusqu'à 47%, les phases qui sont stables sont la solution aqueuse de soude (à concentration variable) et la solution aqueuse de soude avec présence de solide constitué de NaOH·3,5H₂O. La zone où la phase solide est présente correspond à des températures faibles (entre 0 et 16 °C) et des fractions molaires de NaOH élevées (entre 35 et 45% environ). De plus, du fait de l'exothermicité de l'hydratation, il est supposé que l'augmentation de la température de la particule permet de repasser facilement dans le domaine de solubilité et d'obtenir une solution aqueuse de soude. Enfin, la zone majoritaire est celle constituée

uniquement de solution aqueuse de soude ($\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), et c'est pourquoi la suite de cette étude se consacre à l'analyse de cette partie liquide (solution aqueuse) du diagramme de phase.

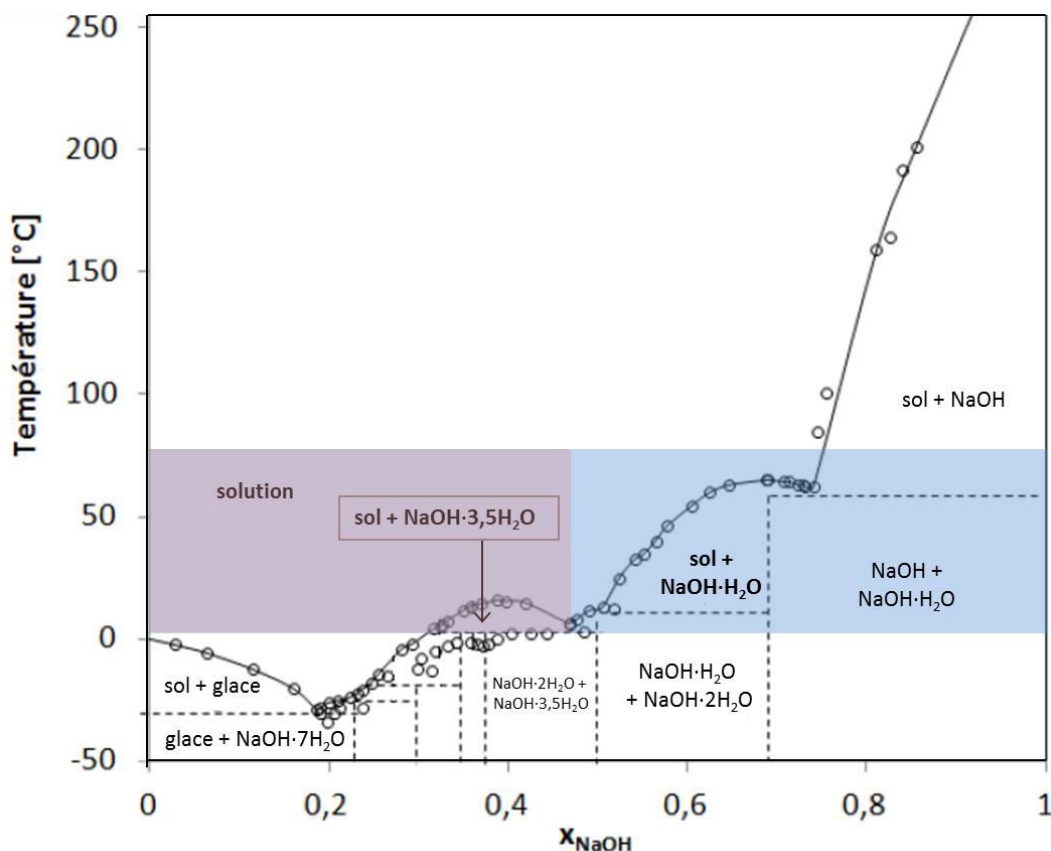


Figure 2-6. Diagramme de phase de l'hydroxyde de sodium (issu de Pascal, 1964)

Le changement de phase solide-liquide de NaOH dû à la déliquescence de ce dernier vis-à-vis de l'eau se détermine expérimentalement et on appelle humidité relative de déliquescence (HRD) la valeur de l'humidité relative lors de la transition solide/liquide. D'après Twomey (1953), des valeurs expérimentales d'humidité relative de déliquescence ont été trouvées entre 5 et 7% pour l'hydroxyde de sodium à une température de 20°C , pour des particules de 1 à 5 microns. Selon O'Brien (1948) et Greenspan (1976), l'humidité relative de déliquescence de NaOH diminue avec la température : elle atteint approximativement 1,5% d'humidité relative à 60°C . D'après l'analyse théorique de Clough et Garland (1971) sur ce changement de phase de l'hydroxyde de sodium, il en ressort que les aérosols de soude s'hydratent (pour devenir des gouttes) pour des humidités relatives supérieures à 35% à des températures ambiantes. Cette valeur du seuil est anormalement élevée par rapport aux autres études expérimentales, et donc cette analyse de Clough et Garland (1971) n'est pas prise en considération pour la suite de notre étude.

Equilibre liquide-vapeur de H_2O à la surface de la gouttelette d'aérosol

Pour l'étude thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau à la surface de la particule liquide, l'hypothèse suivante est faite : l'équilibre thermique et mécanique entre la goutte et son environnement est atteint. Cela implique d'une part l'égalité des températures de la goutte et de l'atmosphère environnante ; et d'autre part l'égalité de la pression partielle $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (et donc de

l'humidité relative) à la surface de la goutte et dans l'atmosphère environnante. L'humidité relative sera notée HR et elle est exprimée en fraction (de 0 à 1) de l'humidité à la pression de vapeur saturante à la température considérée.

Cet équilibre liquide-vapeur de l'eau à la surface de la goutte constituée du mélange H₂O-NaOH se traduit par l'égalité des activités, notées $a_{H_2O,liquide}$ pour la phase liquide et $a_{H_2O,gaz}$ pour la phase vapeur comme décrit par l'équation suivante :

$$a_{H_2O,liquide} = a_{H_2O,gaz} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Pour estimer l'activité, on utilise généralement la fugacité, qui se détermine plus facilement de manière expérimentale, particulièrement dans le cas des mélanges de gaz assimilables à des gaz parfaits pour lesquels la fugacité correspond à la pression partielle. L'activité se définit comme étant le rapport de la fugacité du composé dans la phase considérée sur la fugacité de référence de ce composé dans la même phase, soit l'équation Eq. 2-3 ci-dessous. Par convention, la fugacité de référence d'un composé est celle du corps pur dans la phase donnée : en phase liquide cette fugacité de référence du corps pur est égale à l'unité, et en phase gazeuse, elle est égale à la pression de vapeur saturante au-dessus du composé pur.

$$a_{i,phase j} = \frac{f_{i,phase j}}{f_{i,phase j}^{\circ}} \text{ avec } f_{i,liquide}^{\circ} = 1 \text{ et } f_{i,gaz}^{\circ} = p_i^{sat} (\forall \text{ composé } i) \quad \text{Eq. 2-3}$$

Pour la phase gaz, puisqu'on étudie les phénomènes en conditions atmosphériques (température jusqu'à 40°C et pression ambiante), on peut considérer que le gaz peut être décrit par la loi des gaz parfaits. Par conséquent la fugacité de l'eau sous forme vapeur est égale à sa pression partielle, notée p_{H_2O} , et l'activité de l'eau est égale à l'humidité relative (fonction de la température), selon la relation suivante :

$$a_{H_2O,gaz} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{sat}} = HR \quad \text{Eq. 2-4}$$

Pour la phase liquide, une solution NaOH-H₂O ne se comportant pas comme un mélange idéal, on introduit le coefficient d'activité moyen, noté γ_{H_2O} pour définir la fugacité de l'eau en solution, par la relation suivante, qui fait intervenir la fraction molaire d'eau x_{H_2O} :

$$a_{H_2O,liquide} = \frac{f_{H_2O,liquide}}{f_{H_2O,liquide}^{\circ}} = x_{H_2O} \gamma_{H_2O} \quad \text{Eq. 2-5}$$

Ce coefficient d'activité moyen dépend de la fraction molaire de l'eau x_{H_2O} et de la température. Par conséquent, l'égalité des activités de l'eau à la surface de la particule (Eq. 2-2) peut se traduire par l'équation Eq. 2-6 ci-dessous :

$$a_{H_2O,liquide} = a_{H_2O,gaz} \leftrightarrow HR = (1 - x_{NaOH}) \gamma_{H_2O} \quad \text{Eq. 2-6}$$

Or l'activité de l'eau liquide dans des solutions de soude de diverses concentrations peut être déterminée expérimentalement à partir de mesures du coefficient osmotique φ défini par :

$$\varphi = \frac{-\ln(a_{H_2O})}{\beta * M_{H_2O} \psi_{NaOH}} \quad \text{Eq. 2-7}$$

avec ψ_{NaOH} la molalité de NaOH ($\text{mol}_{NaOH} \cdot \text{kg}_{H_2O}^{-1}$)

M_{NaOH} la masse molaire de NaOH du soluté ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), $M_{NaOH} = 0,04 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

β le nombre d'ions issus de la dissolution de NaOH, $\beta = 2$.

Des mesures expérimentales du coefficient osmotique pour des solutions aqueuses de NaOH de différentes concentrations ont été réalisées par Robinson et Stokes (1959) et par Hamer et Wu (1972) à une température de 25°C, représentées sur la Figure 2-7.

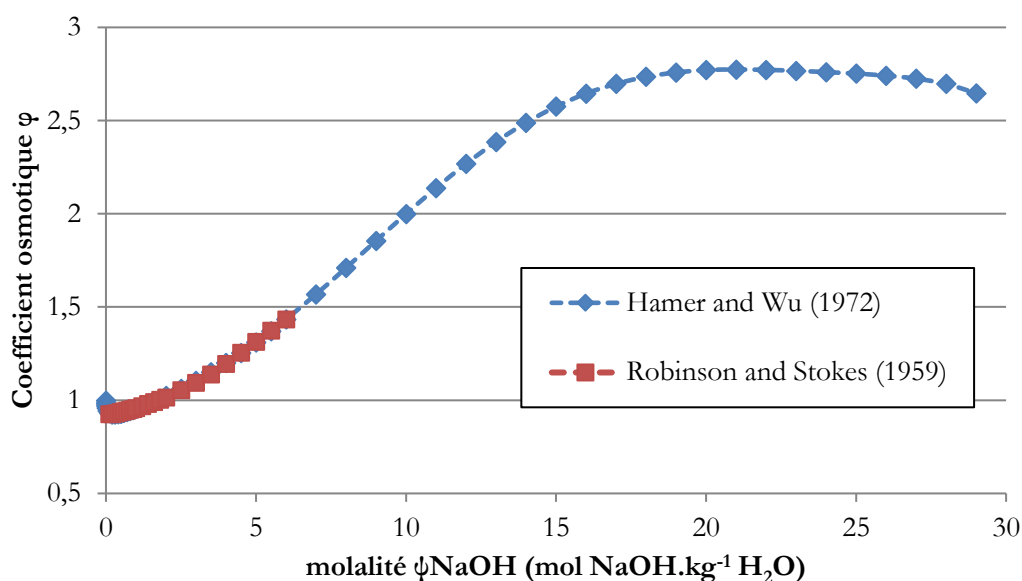


Figure 2-7. Données expérimentales du coefficient osmotique en fonction de la molalité de NaOH de Hamer et Wu (1972) et Robinson et Stokes (1959) à 25°C

Ces données ont été utilisées afin de pouvoir estimer la fraction molaire de NaOH dans la solution aqueuse en équilibre avec l'humidité relative de l'atmosphère (à 25°C uniquement), en utilisant l'équation Eq. 2-7 et en traduisant la molalité de NaOH ψ_{NaOH} en fraction molaire de NaOH x_{NaOH} .

Elles ont été également comparées à trois modèles thermodynamiques pour le calcul de coefficients d'activité présents dans le logiciel ProPhyPlus 2 de Prosim. Ceci a pour objectif de trouver un modèle adapté pour permettre l'extrapolation du calcul de l'activité de l'eau dans une solution de soude à des températures comprises entre 0 et 80°C. Les modèles ULPDHS, UNIQUAC Electrolytes Sour Water et Sour Water ont été évalués, en notant qu'ils sont tous adaptés pour décrire les solutions d'électrolytes mais que les deux premiers nécessitent l'estimation de paramètres. Le graphe de comparaison de ces trois modèles aux données expérimentales de Hamer et Wu (1972) est représenté sur la Figure 2-8 ci-dessous.

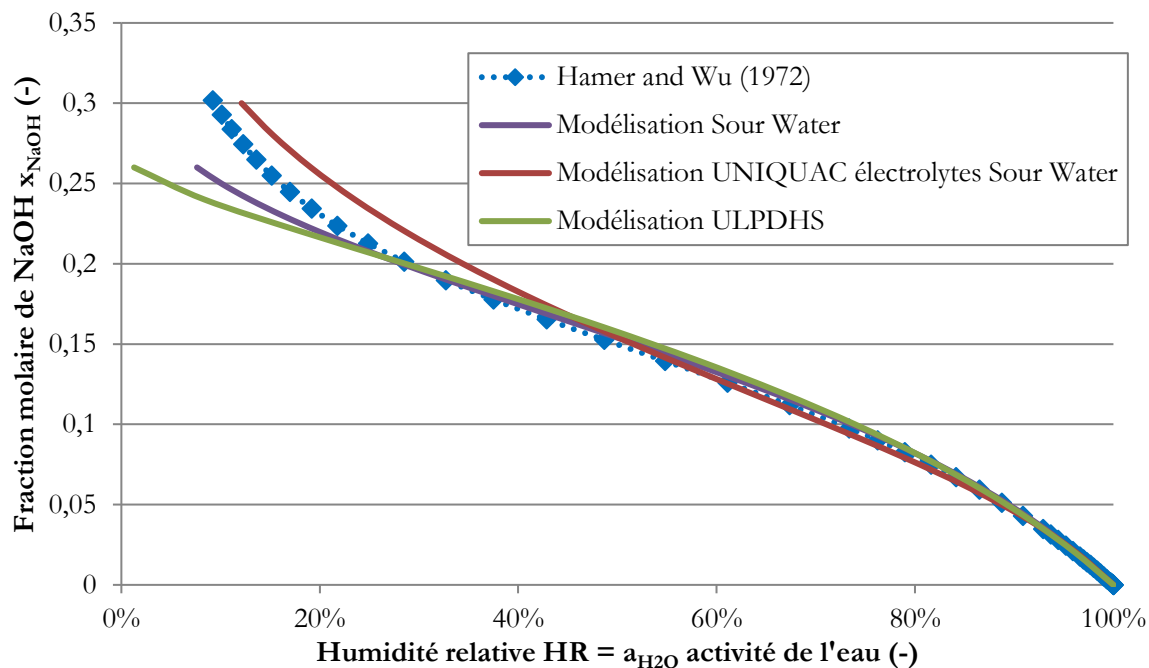


Figure 2-8. Comparaison entre les données de Hamer et Wu (1972) et les modèles ULPDHS, UNIQUAC Electrolytes Sour Water et Sour Water à 25°C

Le modèle thermodynamique le plus proche des résultats de Hamer et Wu (1972) est celui dit ‘Sour Water’, qui a l’avantage de ne pas nécessiter de données supplémentaires (comme des coefficients d’activité de mélange binaire). On constate qu’en dessous de 20% d’humidité relative (à 25°C) il existe un écart non négligeable entre le modèle et les mesures, ce qui est cohérent avec la difficulté de modéliser simplement des solutions électrolytiques très concentrées (au-dessus de 10 mol.L⁻¹ pour la soude). Le modèle Sour Water est donc retenu pour l’évaluation de la fraction molaire de soude selon l’humidité relative et pour l’extrapolation à la gamme de température entre 0 et 80°C, pour des humidités supérieures à 20%.

Les données calculées par le modèle de coefficients d’activité Sour Water entre 0 et 80°C, et pour des humidités relatives entre 20 et 100% sont représentées sur la Figure 2-9. Une régression de type polynomial a été effectuée à chaque température afin d’obtenir l’équation suivante permettant d’évaluer la fraction molaire de soude selon l’humidité relative et la température.

$$x_{NaOH} = a_3 HR^3 + a_2 HR^2 + a_1 HR + a_0 \quad \text{Eq. 2-8}$$

avec $a_x = a_{x,4} T^4 + a_{x,3} T^3 + a_{x,2} T^2 + a_{x,1} T + a_{x,0}$ pour $x = 0$ à 3

Les valeurs des coefficients $a_{x,y}$ ($x = 0$ à 3 et $y = 0$ à 4) sont données dans le Tableau 2-2 suivant..

Tableau 2-2. Coefficients pour l’évaluation de la fraction molaire de NaOH par l’équation 2-8

$a_{3,4}$	$-4,69 \cdot 10^{-8}$	$a_{2,4}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$a_{1,4}$	$-8,24 \cdot 10^{-8}$	$a_{0,4}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$
$a_{3,3}$	$6,09 \cdot 10^{-5}$	$a_{2,3}$	$-1,42 \cdot 10^{-4}$	$a_{1,3}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$a_{0,3}$	$-2,52 \cdot 10^{-5}$
$a_{3,2}$	$-2,96 \cdot 10^{-2}$	$a_{2,2}$	$6,91 \cdot 10^{-2}$	$a_{1,2}$	$-5,17 \cdot 10^{-2}$	$a_{0,2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$
$a_{3,1}$	6,40	$a_{2,1}$	$-1,49 \cdot 10^1$	$a_{1,1}$	$1,11 \cdot 10^1$	$a_{0,1}$	-2,61
$a_{3,0}$	$-5,19 \cdot 10^2$	$a_{2,0}$	$1,20 \cdot 10^3$	$a_{1,0}$	$-8,96 \cdot 10^2$	$a_{0,0}$	$2,10 \cdot 10^2$

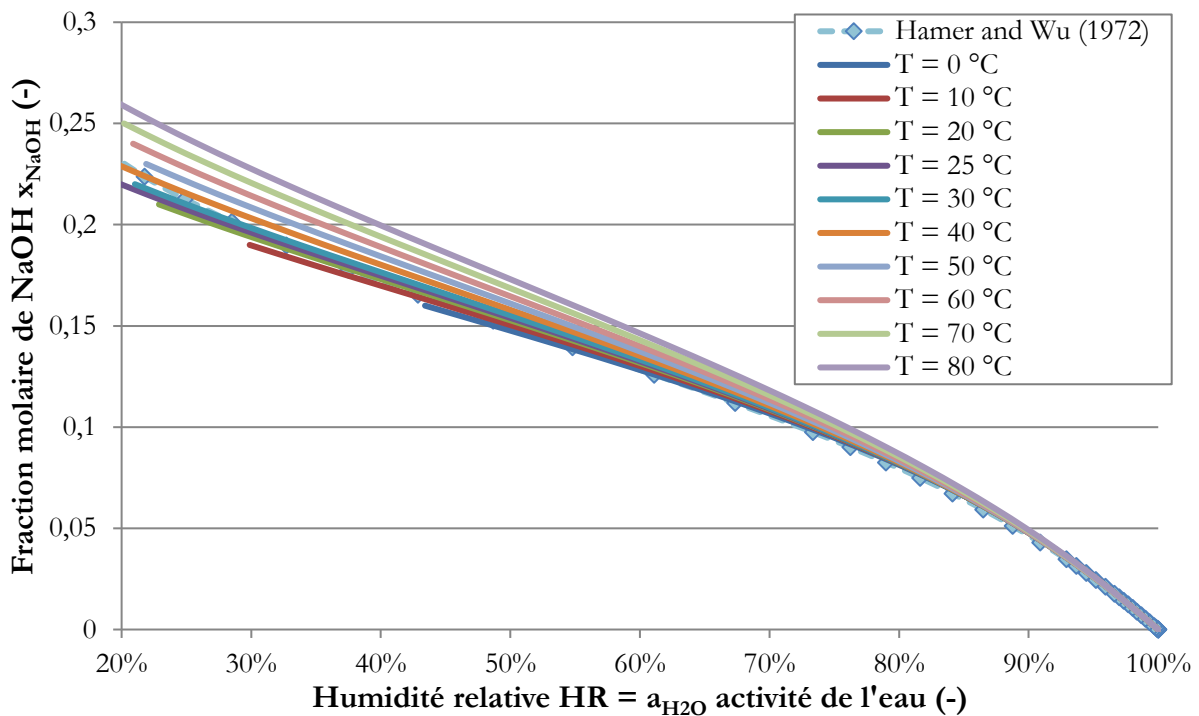


Figure 2-9. Données calculées par le modèle Sour Water pour des températures entre 0 et 80°C

2. 2. 2. Influence de l'humidité relative sur la granulométrie initiale des aérosols

A partir du diamètre initial des particules sèches, noté d_p , et de la fraction molaire de la solution aqueuse de NaOH en équilibre avec les conditions d'humidité atmosphérique, il est possible de calculer la masse initiale de la particule égale à la somme des masses de chacun des composés, à savoir m_{NaOH} et m_{H_2O} par les équations suivantes :

$$m_{NaOH} = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_{NaOH,solide} \quad \text{Eq. 2-9}$$

$$m_{H_2O} = \frac{(1 - x_{NaOH})}{x_{NaOH}} m_{NaOH} \frac{M_{H_2O}}{M_{NaOH}} \quad \text{Eq. 2-10}$$

avec $\rho_{NaOH,solide}$ la masse volumique de NaOH anhydre ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), $\rho_{NaOH,solide} = 2100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

M_{H_2O} la masse molaire de H_2O ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), $M_{H_2O} = 0,018 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le diamètre initial de la particule hydratée d_0 est ensuite déterminé par la relation suivante, en utilisant la masse volumique du mélange initial composé de NaOH et H_2O , notée $\rho^{\circ}_{solution}$:

$$d_0 = \left(\frac{6 (m_{H_2O} + m_{NaOH})}{\pi \rho^{\circ}_{solution}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 2-11}$$

La masse volumique de la solution initiale composée d'eau et d'hydroxyde de sodium dépend de la fraction molaire de NaOH et de la température, comme on peut le voir sur la Figure 2-10 représentant les données issues des International Critical Tables (1929).

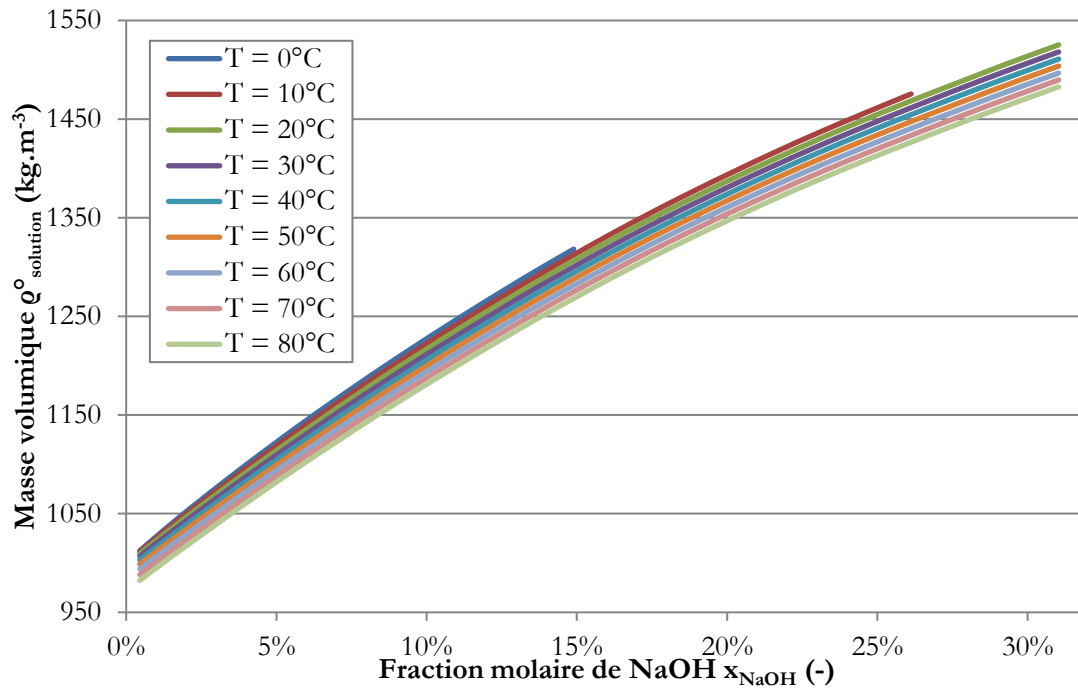


Figure 2-10. Masse volumique de la solution initiale de soude selon la fraction molaire de NaOH pour des températures entre 0 et 80°C (données issues des International Critical Tables, 1929)

Ces données ont été utilisées afin d’obtenir la relation suivante permettant d’estimer la masse volumique initiale du mélange selon la fraction molaire de soude et la température (entre 0 et 80°C) :

$$\rho^{\circ}_{solution} = b_2 x_{NaOH}^2 + b_1 x_{NaOH} + b_0 \quad \text{Eq. 2-12}$$

avec $b_x = b_{x,3} T^3 + b_{x,2} T^2 + b_{x,1} T + b_{x,0}$ pour $x = 0$ à 2

Les valeurs des coefficients $b_{x,y}$ ($x = 0$ à 2 et $y = 0$ à 3) sont données dans le Tableau 2-3 ci-dessous.

Tableau 2-3. Coefficients pour l’évaluation de la masse volumique de la solution initiale de NaOH par l’équation 2-12

$b_{2,3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$b_{1,3}$	$-8,62 \cdot 10^{-4}$	$b_{0,3}$	$2,53 \cdot 10^{-5}$
$b_{2,2}$	-4,893	$b_{1,2}$	0,858	$b_{0,2}$	-0,0273
$b_{2,1}$	1594,3	$b_{1,1}$	-285,81	$b_{0,1}$	9,253
$b_{2,0}$	$-1,75 \cdot 10^5$	$b_{1,0}$	$3,41 \cdot 10^4$	$b_{0,0}$	-2,669

La Figure 2-11 représente l’influence de l’humidité relative à 25°C sur le diamètre initial de la particule hydratée, pour comparer le modèle hygroscopique décrit dans cette section à deux autres modèles et aux données expérimentales de Subramanian et Baskaran (2007).

Le modèle de Cooper (1980) est issu de la compilation numérique de l’étude théorique de Clough et Garland (1971), et celui d’Amit Kumar *et al.* (2014) correspond à une modification du modèle de Cooper afin de rendre compte des résultats expérimentaux de Subramanian et Baskaran (2007), dont les équations sont les suivantes :

$$d_{0,Cooper} = d_{p,Cooper} \frac{0,87}{(1 - HR)^{1/3}} \quad \text{Eq. 2-13}$$

$$d_{0,Amit\ Kumar} = d_{p,Amit\ Kumar} \frac{0,97}{(1 - HR)^{1/3}} \quad \text{Eq. 2-14}$$

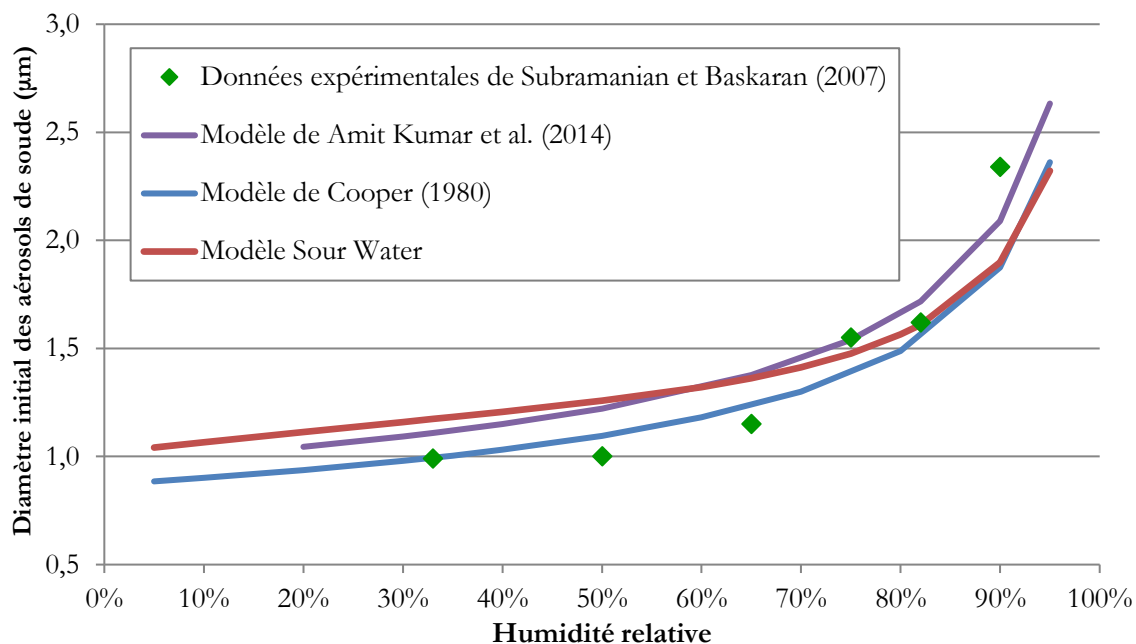


Figure 2-11. Comparaisons à 25°C du diamètre initial des aérosols de soude selon l'humidité relative entre trois modèles et les données expérimentales de Subramanian et Baskaran (2007)

Pour notre modèle utilisant les données du modèle thermodynamique Sour Water, le diamètre de particules sèches d_p a été fixé 0,71 μm pour rendre compte des valeurs expérimentales de Subramanian et Baskaran (2007), alors que ce diamètre a été fixé à la valeur de 1,0 μm pour les deux autres modèles ($d_{p, Cooper}$ et $d_{p, Amit\ Kumar}$). L'écart relatif moyen du modèle proposé avec les données expérimentales est de 14,4%, qui peut comprendre les incertitudes expérimentales (non précisées dans Subramanian et Baskaran, 2007) mais également celles du modèle thermodynamique, ce qui n'est pas acceptable car il n'est pas homogène suivant les points (variation de l'écart relatif entre 0,3% et 26%). C'est pourquoi pour les comparaisons du modèle cinétique, le diamètre des aérosols avant hydratation (sec) sera ajusté afin que le diamètre initial des aérosols après hydratation soit en accord avec les données expérimentales si la mesure de granulométrie initiale est disponible. Quand cette donnée n'est pas disponible pour des campagnes d'essai, le diamètre initial sec est fixé à la valeur médiane de 1,0 μm.

2. 2. 3. Données thermodynamiques du système NaOH- H₂O- CO₂

Après avoir défini en détail le système initial NaOH-H₂O, l'étude porte sur le système NaOH-H₂O-CO₂ afin d'identifier les produits potentiellement formés lors de la réaction de carbonatation de gouttelettes de soude selon les conditions atmosphériques.

D'après Pascal (1964), il existe trois hydrates stables du carbonate de sodium comme phases solides, qui sont : $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$. Le diagramme binaire $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ est représenté sur la Figure 2-12 suivante, avec l'encadré vert correspondant à la zone étudiée pour la carbonatation des aérosols de soude, entre 0 et 80°C. Les hydrates stables qui sont majoritairement présents entre 0 et 80°C sont donc le décahydrate et le monohydrate de carbonate de sodium, avec de faibles zones d'apparition de l'heptahydrate d'après les données issues de Pascal (1964).

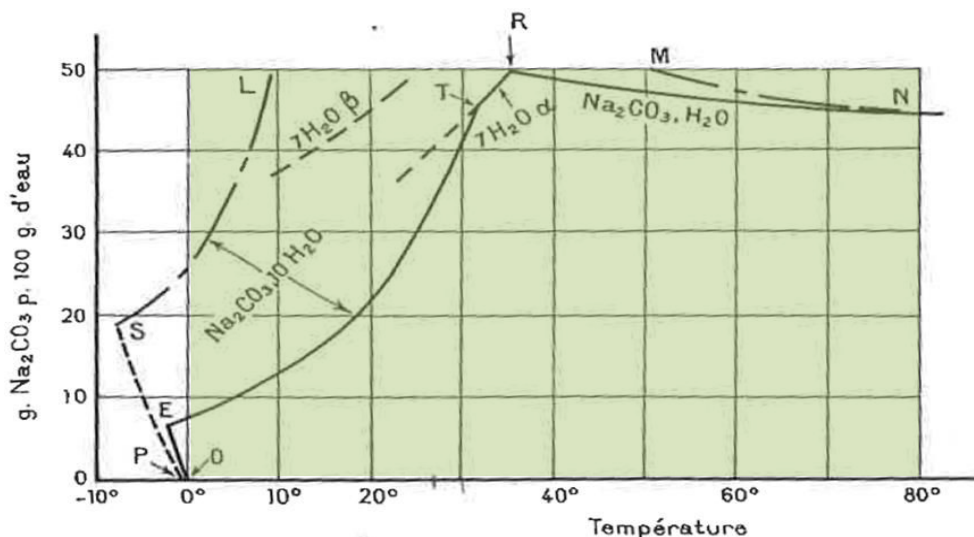


Figure 2-12. Diagramme binaire du système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ d'après Pascal (1964)

Le système ternaire $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a été étudié par le passé, et le diagramme ternaire associé est issu de Gmelin Handbook (1965) et est représenté sur la Figure 2-13 ci-après.

Sur cette figure a été représentée par des traits bleus la gamme de température étudiée (0-80 °C), formant un prisme triangulaire. De plus, les plans correspondant aux maxima de fraction massique rencontrés lors de la carbonatation des aérosols ont été représentés : à savoir le plan rouge correspond à $w_{\text{NaOH}, \text{max}} = 50\%$ et le plan vert à $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{max}} = 35\%$. Ces maxima de fraction massique ont été calculés à partir du bilan matière de la réaction de carbonatation, pour une humidité relative comprise entre 10 et 100%). A partir de cette aide visuelle, il en a été déduit que les deux phases solides pouvant apparaître lors de la carbonatation des aérosols de soude (au-dessus de 10% d'humidité relative) sont le carbonate de sodium anhydre Na_2CO_3 et le monohydrate $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$. Cette conclusion sera détaillée dans la section 3.3. lors de la présentation du bilan matière sur les aérosols, avec prise en compte de la solubilité du carbonate de sodium.

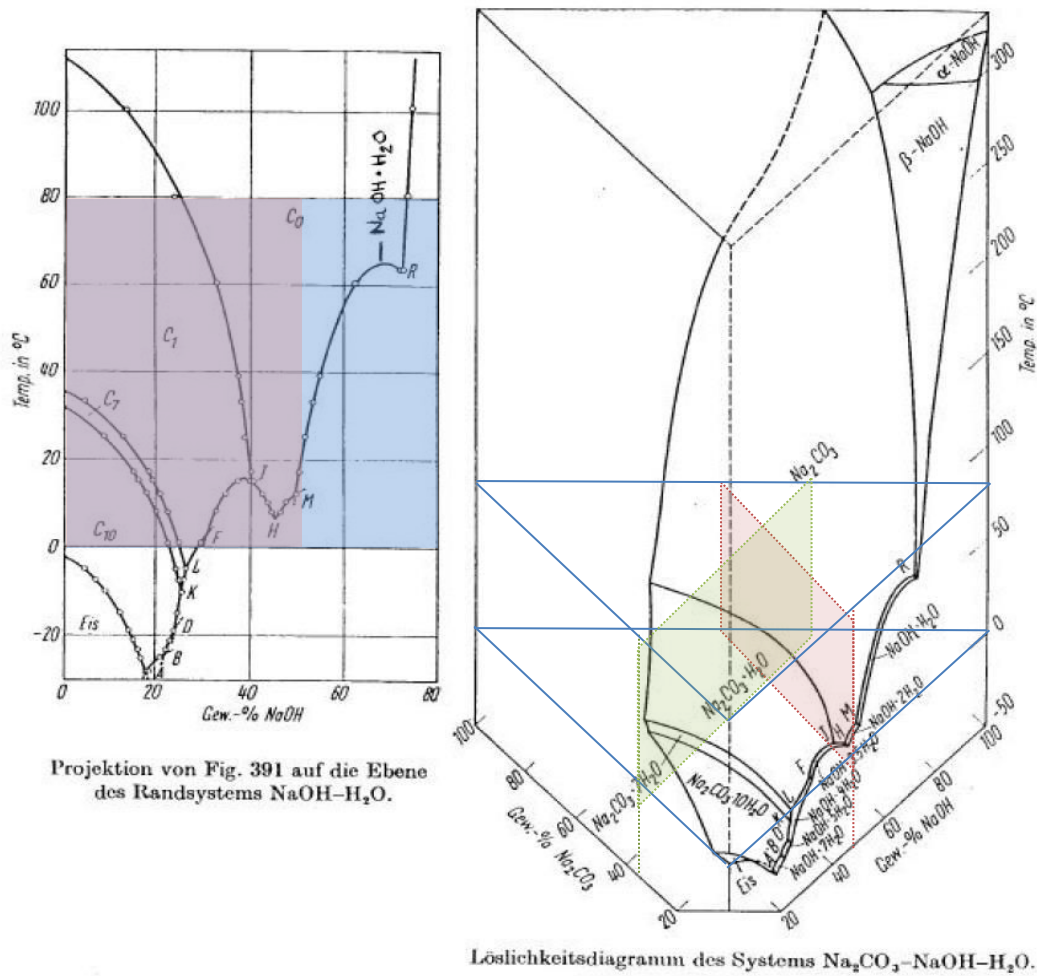


Figure 2-13. Diagramme ternaire du système NaOH-Na₂CO₃-H₂O d'après Gmelin Handbook (1965)

L'analyse des données du système binaire NaOH- H₂O et du système ternaire NaOH-Na₂CO₃-H₂O permet de retenir :

- ◆ que les particules après hydratation de l'hydroxyde de sodium sont composées de solution de soude dont la concentration dépend de l'humidité relative et de la température ;
- ◆ que le modèle basé sur la déliquescence de NaOH pour estimer le diamètre des aérosols après hydratation nécessite la prise du compte du diamètre sec par rapport aux mesures expérimentales pour la comparaison avec de la littérature;
- ◆ et que deux phases solides stables du carbonate de sodium sont potentiellement obtenues lors de la réaction avec le CO₂ atmosphérique : la forme anhydre et la forme monohydratée.

2. 3. Evolution du comportement physique des aérosols

Après avoir étudié l'équilibre chimique d'hydratation des aérosols, leur comportement physique (au niveau particulaire) dans les conditions de dispersion atmosphérique est ensuite analysé. Dans un premier temps, la nature des interactions entre l'atmosphère et les particules est étudiée car elle permet de définir comment les particules vont interagir avec les mouvements du gaz, lors de la dispersion atmosphérique des aérosols. Puis les phénomènes d'agglomération et de coalescence des aérosols sont analysés afin d'évaluer leur influence sur le comportement physique des aérosols, notamment sur leur granulométrie. Ces deux phénomènes se distinguent par l'état physique des aérosols : si les aérosols sont constitués d'une phase solide en surface, on parlera d'agglomération, alors que s'ils sont sous forme liquide, on parlera de coalescence.

2. 3. 1. Analyse du transport des aérosols dans l'atmosphère

Dans l'étude des écoulements de particules dans un gaz, il convient de vérifier s'il est possible de considérer le gaz vecteur comme un milieu continu par rapport aux particules en comparant le rayon des aérosols au libre parcours moyen du gaz, tel que défini par la théorie cinétique des gaz (Renoux et Boulaud, 2003). Cette comparaison s'effectue grâce au nombre de Knudsen, étant le rapport entre le libre parcours moyen du gaz et le rayon des aérosols, défini par l'équation ci-dessous :

$$Kn = \frac{2 \lambda_{gaz}}{d} \quad \text{Eq. 2-15}$$

avec d diamètre des aérosols (m)

λ_{gaz} libre parcours moyen du gaz (m), défini pour un gaz parfait par :

$$\lambda_{gaz} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P d_{gaz}^2} \quad \text{Eq. 2-16}$$

k_B constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ (J.K⁻¹)

P pression atmosphérique (Pa)

d_{gaz} diamètre des molécules constituant l'air, $d_{gaz} \approx 0,35$ nm

Dans les conditions standards de température et de pression (0°C et 1 atm), le libre parcours moyen d'un gaz est d'environ 64 nm, et pour une température de 80°C d'environ 88 nm. Pour considérer que l'air ambiant est un milieu continu par rapport aux aérosols, le nombre de Knudsen doit être inférieur à l'unité pour les conditions atmosphériques et la granulométrie des aérosols observée. Le nombre de Knudsen a été calculé sur la gamme de taille d'aérosols entre 0,25 et 20 microns (cf. section 2. 3. 1.), à pression atmosphérique et pour une température de 80°C (condition la plus contraignante). Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-4 ci-dessous.

Tableau 2-4. Evolution du nombre de Knudsen en fonction du diamètre des aérosols (à 80°C)

d (μm)	0,25	0,5	1	2	5	10	20
Kn	0,707	0,353	0,177	0,088	0,035	0,018	0,009

On peut donc en déduire, pour la gamme de diamètre compris entre 0,25 et 20 microns, que le nombre de Knudsen est toujours inférieur à l'unité et donc que l'air atmosphérique, peut être considéré un milieu continu par rapport aux aérosols.

L'écoulement de l'air autour des aérosols est ensuite analysé afin de déterminer le régime d'écoulement dans lequel se situe l'air ambiant proche de ces aérosols. Cette étude se base sur l'estimation du nombre de Reynolds particulaire Re_p , qui compare les forces d'inertie aux forces visqueuses, à proximité d'une particule, permettant également de choisir la relation adaptée pour le calcul de la vitesse terminale de chute des aérosols. Le nombre de Reynolds particulaire est défini par l'équation ci-dessous :

$$Re_p = \frac{\rho_{gaz} d \|U - V_p\|}{\mu_{gaz}} \quad \text{Eq. 2-17}$$

avec ρ_{gaz} masse volumique du gaz - $\rho_{air} = 1,18 \text{ kg.m}^{-3}$ (à 20°C)

μ_{gaz} viscosité dynamique du gaz - $\mu_{air} = 1,7.10^{-5} \text{ Pa.s}$ (à 20°C)

$U - V_p$ vitesse relative des particules par rapport au gaz (vitesse du vent U) (m.s^{-1})

V_p vitesse des particules $V_p = U + V_{p,l}$, $V_{p,l}$ vitesse terminale de chute des particules (m.s^{-1})

Pour estimer la vitesse terminale de chute des particules, on suppose en premier lieu que l'écoulement du fluide est laminaire proche des particules, et donc que le régime de Stokes ($Re_p \ll 1$) est vérifié (Renoux et Boulaud, 2003). Dans le cas du régime de Stokes, la vitesse terminale de chute s'exprime par la relation suivante:

$$V_{p,l} = \frac{d^2 (\rho_p - \rho_{gaz}) g}{18 \mu_{gaz}} \quad \text{Eq. 2-18}$$

avec ρ_p masse volumique des aérosols, ρ_{NaOH} variant entre 990 à et 1510 kg.m^{-3} selon les données des International Critical Tables (1929), entre 0 et 80°C

Pour la gamme de diamètres compris entre 0,25 et 20 microns, la vitesse terminale de chute, ainsi que le nombre de Reynolds correspondant sont calculés et les résultats sont présentés dans le Tableau 2-5 suivant.

Tableau 2-5. Calcul de la vitesse terminale de chute et du nombre de Reynolds particulaire, dans le cas du régime de Stokes en fonction du rayon des aérosols

d (μm)		0,25	0,5	1	2	5	10	20
$\rho_p = 990$ kg.m^{-3}	$V_{p,l} (\text{m.s}^{-1})$	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$7,93 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$7,93 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	0,013
	Re_p	$2,90 \cdot 10^{-8}$	$2,32 \cdot 10^{-7}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	0,018
$\rho_p = 1510$ kg.m^{-3}	$V_{p,l} (\text{m.s}^{-1})$	$3,02 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$	0,019
	Re_p	$4,42 \cdot 10^{-8}$	$4,19 \cdot 10^{-7}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$	0,027

Le nombre de Reynolds particulaire reste bien inférieur à l'unité pour des diamètres jusqu'à 20 microns. On peut en déduire que le régime de Stokes est validé et que la vitesse de chute calculée

est correcte pour la gamme de diamètres compris entre 0,25 et 20 microns. En conséquence, les particules de diamètre jusqu'à 20 microns peuvent être considérées comme des traceurs dans le fluide, qui ne vont pas modifier l'écoulement de l'air proche de ces dernières car les interactions particules/ atmosphère sont négligeables.

2. 3. 2. Etude de la coalescence des aérosols

Après avoir vérifié que les aérosols n'ont pas d'interactions avec l'air atmosphérique environnant lors de leur dispersion, le comportement des aérosols est étudié et notamment l'évolution de la granulométrie des aérosols due aux phénomènes potentiels d'agglomération ou de coagulation.

En premier lieu, la fraction volumique des particules dans un nuage d'aérosols α_p est calculée afin de vérifier si les aérosols peuvent être considérés comme suffisamment dilués dans l'atmosphère. Cette fraction volumique α_p est définie par :

$$\alpha_p = \frac{V_{aérosols}}{V_{aérosols} + V_{air}} \text{ avec } V_i \text{ le volume du composé } i \quad \text{Eq. 2-19}$$

En considérant un volume d'air d'un mètre cube et une concentration très élevée en aérosols de 70 g.m^{-3} (maximum observée en début de feu de sodium d'après Fermandjian et Manesse (1981)), le volume occupé par les aérosols est alors de l'ordre $5,6.10^{-5} \text{ m}^3$. La fraction volumique correspondante α_p est égale à $5,6.10^{-5}$, ce qui est inférieur à la valeur limite de 10^{-4} , qui permet d'annoncer que le milieu diphasique atmosphère/aérosols étudié est très dilué et que les aérosols peuvent être considérés comme des particules isolées selon Fede (2004).

Un second aspect concernant les interactions entre les particules a été étudié : les phénomènes d'agglomération et de coalescence qui peuvent modifier la granulométrie des aérosols, et leur évolution dans le temps. Si les aérosols sont des gouttes de liquide, on parlera de coagulation alors que s'ils sont solides on parlera de phénomène d'agglomération entre particules ; le terme générique employé est la coalescence des aérosols. D'après Renoux et Boulaud (2003), il y a généralement agglomération entre les particules (ou coagulation des gouttes) que si leur concentration est supérieure à quelques $10^5 \text{ particules.cm}^{-3}$. La concentration massique, notée C_p^m , des aérosols issus d'un feu de sodium a été mesurée en extérieur entre 7 et 25 g.m^{-3} selon les conditions, de vent notamment (Jordan *et al.*, 1988). La concentration particulaire, notée C_p^{nb} , peut être déduite par la relation suivante, faisant intervenir la densité (supposée constante) et la granulométrie initiales des aérosols :

$$C_p^{nb} = \frac{6 C_p^m}{\pi \rho_p d_p^3} \quad \text{si distribution monodisperse}$$

$$C_p^{nb} = \frac{6 C_p^m}{\pi \rho_p} \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k}{d_{p,k}^3} \quad \text{si distribution polydisperse}$$

Eq. 2-20

avec $d_{p,k}$ diamètre des aérosols de la classe k
 ω_k fraction massique de la classe k
n nombre total de classes d'aérosol

Un ordre de grandeur typique de la granulométrie initiale des aérosols au point de rejet est issu des résultats de simulation du code de calcul CONTAIN-LMR (cf. section 2. 1. 1.), cette granulométrie est représentée sur la Figure 2-14. Dans le Tableau 2-6, sont données les valeurs de la concentration particulaire des aérosols en considérant soit une distribution monodisperse pour les classes les plus représentatives (de fraction massique supérieure à 4%, soit avec un diamètre variant de 0,6 à 4 microns), soit la distribution polydisperse définie précédemment.

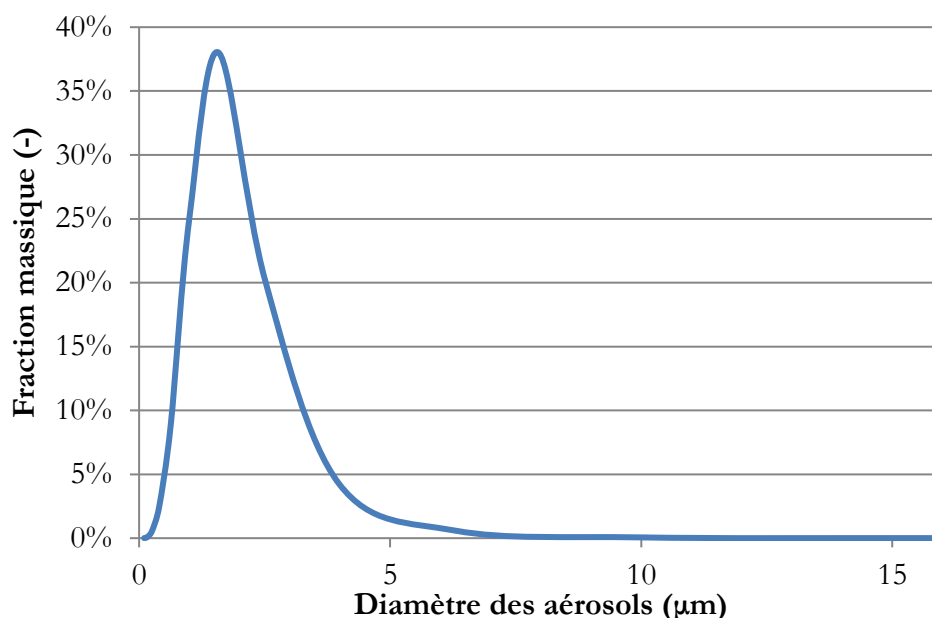


Figure 2-14. Granulométrie initiale typique des aérosols au point de rejet (distribution polydisperse)

Tableau 2-6. Estimation de la concentration particulaire selon la distribution granulométrique des aérosols (mono ou polydisperse) pour une masse volumique constante de 1500 kg.m^{-3}

distribution monodisperse

d_p (µm)	0,631	1	1,59	2,51	3,98
$C_{p, nb}$ (p.cm ⁻³)	$4,56 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^7$	$2,88 \cdot 10^6$	$7,23 \cdot 10^5$	$1,82 \cdot 10^5$

distribution polydisperse

$d_{p,k}$ (µm)	0,251	0,398	0,631	1	1,59	2,51	3,98	6,31	10
$\omega_{p,k}$ (-)	0,51%	2,4%	8,9%	25,0%	38,0%	20,2%	4,3%	0,58%	0,06%
$C_{p,k, nb}$ (p.cm ⁻³)	$1,02 \cdot 10^7$	$1,22 \cdot 10^7$	$1,13 \cdot 10^7$	$7,96 \cdot 10^6$	$3,04 \cdot 10^6$	$4,05 \cdot 10^5$	$2,15 \cdot 10^4$	$7,39 \cdot 10^2$	$1,93 \cdot 10^1$
C_p^{nb} (p.cm ⁻³)	$4,52 \cdot 10^7$								

On remarque que les valeurs de la concentration particulaire totale C_p^{nb} sont supérieures à la valeur seuil de $10^5 \text{ particules.cm}^{-3}$, dans le cas de la distribution monodisperse pour des diamètres initiaux d'aérosols inférieurs à 4 microns. Les valeurs sont effet plus importantes d'un facteur entre environ 2 et 450. Pour le cas de la distribution polydisperse, la valeur totale est également plus grande d'un facteur 450 environ par rapport à la valeur seuil. Ainsi, dans le rejet initial des aérosols, la

CHAPITRE 2 Etude du comportement physico-chimique des aérosols en lien avec la carbonatation

concentration est telle que la coagulation entre les gouttelettes ne peut être négligée. Cependant, la concentration particulaire diminue avec la coalescence et la dispersion des aérosols dans l'atmosphère : l'échelle de temps de ces phénomènes est étudiée afin de vérifier que la coalescence peut être négligée après un temps relativement court par rapport à la carbonatation.

La dispersion des aérosols dans l'atmosphère par les effets conjoints du vent et de la diffusion (par gradients de concentration) induit une dilution de ces aérosols. Le facteur de dilution est déterminé usuellement par le coefficient de transfert atmosphérique, selon les conditions de stabilité de l'atmosphère, la vitesse du vent et la hauteur du rejet (Doury *et al.*, 1980). Pour notre étude, il est considéré une hauteur effective nulle de rejet correspondant à l'étude de la dispersion dans l'axe de la trajectoire du nuage d'aérosols et des conditions atmosphériques non stables (diffusion dite normale).

La concentration des aérosols se détermine à partir du coefficient de transfert atmosphérique (CTA, en s.m^{-3}), déterminé à partir de l'abaque issu de Doury *et al.* (1980), par la relation suivante :

$$C^m = CTA Q_{rejet} \quad \text{Eq. 2-21}$$

avec : Q_{rejet} débit massique de rejet d'aérosols (g.s^{-1})

En considérant un débit de rejet constant, il est possible de calculer le facteur de dilution du nuage d'aérosols après un temps de vol donné, comme étant le rapport suivant entre la concentration initiale au point de rejet (à t_0) et celle après un laps de temps t :

$$F_{dilution} = \frac{C^m(t_0)}{C^m(t)} = \frac{CTA(t_0)}{CTA(t)} \quad \text{Eq. 2-22}$$

D'après l'abaque de Doury *et al.* (1980) (cf. Annexe 5), il est possible d'estimer pour une vitesse de vent donnée, le coefficient de transfert atmosphérique à des distances comprises entre 10 m et 1000 km. Ainsi l'instant t_0 correspond au temps de parcours du vent de la distance minimale de 10 m, et le coefficient de transfert atmosphérique $CTA(t_0)$ est lu sur l'axe des ordonnées pour les vitesses de vent considérées (entre 1 et 5 m.s^{-1} , voire 10 m.s^{-1} pour les cas de vent fort).

Les facteurs de dilution ont été calculés à partir de l'abaque de Doury *et al.* (1980) (cf. Annexe 5), et leur représentation graphique en fonction du temps de vol est donnée sur la Figure 2-15.

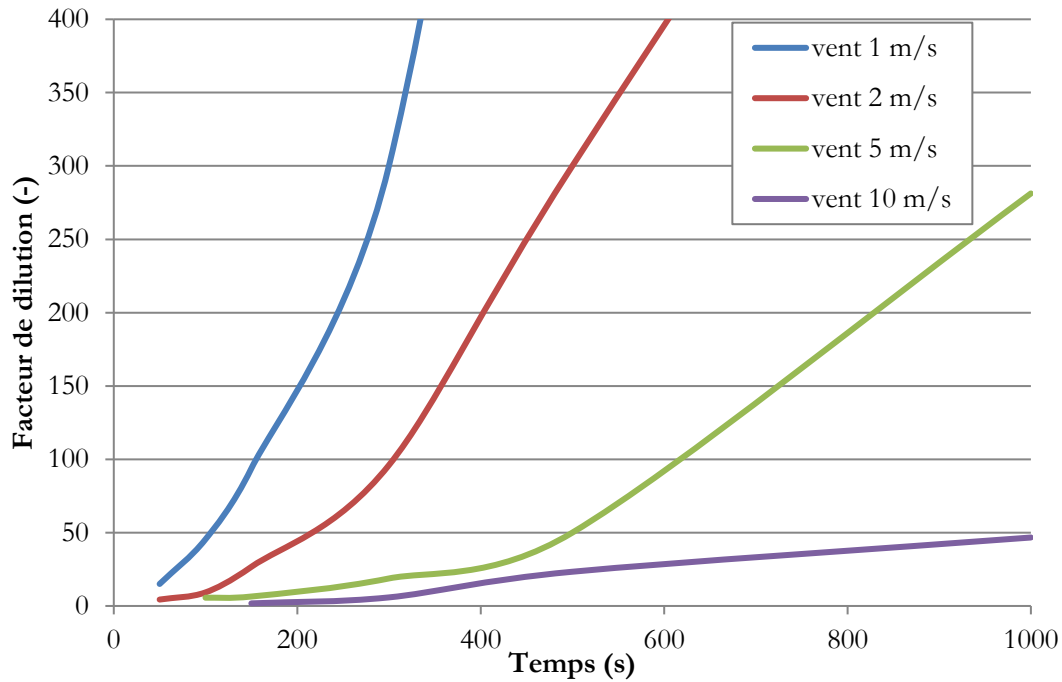


Figure 2-15. Evolution du facteur de dilution des aérosols par la dispersion atmosphérique en fonction du temps et pour des vitesses de vent entre 1 et 10 m.s⁻¹

Pour les vitesses de vent considérées dans cette étude (entre 1 et 5 m.s⁻¹, représentatives des données mesurées sur site), la diminution de la concentration particulaire est d'un facteur compris entre 7 et 60 selon la vitesse du vent après 2 minutes, et d'un facteur compris entre 100 et 1000 après 10 minutes. Pour une vitesse de vent fort (10m.s⁻¹), le facteur de dilution est plus faible : d'environ 6 après 5 minutes, et 25 après 10 minutes. Pour la suite de notre étude, on considère que le facteur de dilution est de 10 après un laps de temps de 2 minutes, et de 100 après 5 minutes.

La variable calculée pour mesurer l'effet de la coalescence est la densité en nombre des particules de rayon r qui est fonction du temps t , et notée $n(r,t)$. Dans le cas où il n'y a pas de condensation entre les aérosols, l'évolution de la distribution $n(r,t)$ peut être décrite selon l'équation Eq. 2-23 suivante (Dunbar et Fermandjian, 1984):

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta t} n(r,t) = & \frac{1}{2} \int_0^r [\vartheta(s, r-s) n(s,t) n(r-s,t)] ds \\ & - n(r,t) \int_0^r [\vartheta(r,s) n(s,t)] ds - n(r,t) R_{disp}(r) + S(r,t) \end{aligned} \quad \text{Eq. 2-23}$$

avec $\vartheta(r,s)$ noyau d'agglomération entre particules de rayon r et s
 $n(r,t) dr$ densité en nombre de particules avec des rayons compris entre r et $r+dr$
 $R_{disp}(r)$ terme de disparition des particules de rayon r
 $S(r,t)$ terme source des particules de rayon r

Il apparaît dans l'équation ci-dessus, le noyau d'agglomération $\vartheta(r,s)$ qui se définit comme le nombre de chocs qui se produisent, par unité de volume et de temps, et qui s'exprime usuellement en cm³.s⁻¹ (Renoux et Boulaud, 2003). Il existe trois mécanismes physiques différents donnant lieu à l'agglomération ou à la coalescence: la diffusion brownienne, la sédimentation (ou gravitation) et

la turbulence qui se divise en deux sous mécanismes, le cisaillement turbulent et l'inertie turbulente. Pour chacun de ces mécanismes, des modèles ont été proposés pour estimer le noyau d'agglomération global, résultant de la somme des noyaux de chaque mécanisme :

$$\vartheta_{tot} = \vartheta_{diff} + \vartheta_{grav} + \vartheta_{turb} \quad \text{Eq. 2-24}$$

La diffusion brownienne permet de prendre en compte les collisions et la coalescence résultant du mouvement aléatoire continu (ou diffusion) de particules en suspension dans un fluide. La diffusion brownienne est le mécanisme d'agglomération le mieux connu, qui va influencer sur la coalescence des aérosols de diamètre jusqu'à quelques microns, et dont le noyau d'agglomération, noté ϑ_{diff} est le suivant (Gelbard, 1982 et Allen *et al.*, 2001):

$$\vartheta_{diff} = 2 \pi * (D_{i/gaz} + D_{j/gaz}) * (v_i d_i + v_j d_j) / F_{corr} \quad \text{Eq. 2-25}$$

avec $D_{i/gaz}$ coefficient de diffusion des aérosols diamètre d_i dans le gaz de, définis par :

$$D_{i/gaz} = \frac{k_B T}{3\pi d_i \mu_{gaz} \chi_i} C_i \quad \text{Eq. 2-26}$$

v_i facteur de forme de collision des aérosols de diamètre d_i , $v_i = 1$ pour des gouttes liquides (et sphériques)

χ_i facteur de forme aérodynamique des aérosols de diamètre d_i , $\chi_i = 1$ pour des gouttes liquides

Cn_i coefficient de glissement de Cunningham, $Cn_i = 1 + 1,37 Kn_i + 0,4 Kn_i \exp\left(\frac{-1,1}{Kn_i}\right)$

Kn_i nombre de Knudsen pour les aérosols de diamètre d_i (cf. Eq. 2-15)

F_{corr} facteur de correction, issu des travaux de Fuchs et Sutugin (1970) et introduit dans le code CONTAIN (adéquat si on considère un seul composé):

$$F_{corr} = \frac{d_i + d_j}{d_i + d_j + 2\sqrt{g_i^2 + g_j^2}} + \frac{8(D_{i/gaz} + D_{j/gaz})}{\sqrt{v_i^2 + v_j^2}(d_i + d_j)} \quad \text{Eq. 2-27}$$

g_i et v_i sont des coefficients de calcul intermédiaires définis par :

$$g_i = \frac{|(d_i + l_i)^3 - (d_i^2 + l_i^2)^{3/2}|}{3 d_i^2 l_i} - D_i ; v_i = \sqrt{\frac{48 k_B T}{\pi^2 \rho_p d_i^3}} ; l_i = \frac{8 D_{i/gaz}}{\pi v_i} \quad \text{Eq. 2-28}$$

Pour des diamètres de plus de quelques microns, le mécanisme de diffusion brownienne n'est pas prépondérant : le phénomène de sédimentation devient plus influant, et en particulier pour des particules de diamètre supérieur à 10 microns. Aussi appelé coalescence gravitationnelle, ce mécanisme résulte de la dépendance en diamètre de la vitesse terminale de chute des aérosols : les particules sédimentant plus lentement (généralement plus petites) sont captées par des particules ayant une vitesse de sédimentation plus élevée (souvent plus grandes).

Le noyau de coalescence gravitationnelle, noté ϑ_{grav} s'exprime usuellement par l'équation suivante :

$$\vartheta_{grav} = \frac{\pi}{4} Col_g (v_i d_i + v_j d_j)^2 |v_{s,i} - v_{s,j}| \quad \text{Eq. 2-29}$$

avec : Col_g efficacité de collision gravitationnelle, estimée par Fuchs (1964) selon la relation :

$$Col_g = 1,5 \frac{(\min(d_i, d_j))^2}{(d_i + d_j)^2} \quad \text{Eq. 2-30}$$

$v_{s,i}$ vitesse de sédimentation des aérosols de diamètre d_i , valable dans le régime de Stokes (cf. Eq. 2-18), corrigé par le facteur de glissement de Cunningham C_i et le facteur de forme χ_i

$$v_{s,i} = \frac{(\rho_p - \rho_{gaz}) g d_i^2 C_i}{18 \mu_{gaz} \chi_i} \quad \text{Eq. 2-31}$$

Dans le cas d'écoulements turbulents, comme dans l'atmosphère, les phénomènes de turbulence vont également impacter la coalescence des aérosols. Deux mécanismes différents sont liés à la turbulence comme défini par Saffman et Turner (1956) : la coalescence par cisaillement turbulent dont le noyau est noté $\vartheta_{turb, cisail}$ et la coalescence par inertie turbulente, dont le noyau est noté $\vartheta_{turb, inert}$. Le noyau global pour les phénomènes turbulents est noté ϑ_{turb} et obtenu par la relation ci-dessous :

$$\vartheta_{turb} = \sqrt{\vartheta_{turb, cisail}^2 + \vartheta_{turb, inert}^2} \quad \text{Eq. 2-32}$$

Le cisaillement turbulent peut entraîner la collision d'aérosols ayant des lignes de courant différentes, et des vitesses différentes, et la coalescence pouvant être associée. L'expression suivante est utilisée dans les codes de calcul liés aux transferts d'aérosols, tel que MAEROS contenu dans le logiciel CONTAIN-LMR :

$$\vartheta_{turb, cisail} = \kappa_{fr} \sqrt{\frac{8 \pi \rho_{gaz} \varepsilon_{turb}}{15 \mu_{gaz}}} Col_{t,1} (v_i d_i + v_j d_j)^3 \quad \text{Eq. 2-33}$$

avec : ε_{turb} taux de dissipation d'énergie turbulente ($m^2.s^{-3}$),

$Col_{t,1}$ efficacité de collision par cisaillement turbulent, $Col_{t,1} = 1$ d'après la revue réalisée par Williams *et al.* (1987),

κ_{fr} efficacité de friction particule-particule, il est supposé que $\kappa_{fr}=1$.

La coalescence par inertie turbulente résulte de changements de trajectoires de particules par rapport aux lignes de courant gazeux. Le modèle de Saffman et Turner (1956) permet également d'exprimer le noyau de coalescence par inertie turbulente :

$$\vartheta_{turb, inert} = \kappa_{fr} \frac{0,04029 \rho_{gaz}^{1/4} \varepsilon_{turb}^{3/4}}{\mu_{gaz}^{5/4}} Col_{t,2} (v_i d_i + v_j d_j)^2 \frac{|v_{s,i} - v_{s,j}|}{g} \quad \text{Eq. 2-34}$$

avec : $Col_{t,2}$ efficacité de collision par inertie turbulente, $Col_{t,2} = Col_g$ d'après la revue réalisée par Williams *et al.* (1987)

Pour estimer les différents noyaux de coalescence décrits, le taux de dissipation d'énergie turbulente a été fixé à $10^{-3} m^2.s^{-3}$, son effet étant mineur sur la valeur du noyau de coalescence dans la gamme étudiée, comme il est possible de le voir dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7. Influence du taux de dissipation d'énergie turbulente ϵ_{turb} sur le noyau de coagulation totale et le pourcentage des trois mécanismes de coagulation entre une particule d'un micron et une particule de 2 microns

ϵ_{turb} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$)	ϑ_{tot} ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	% ϑ_{turb}	% ϑ_{diff}	% ϑ_{grav}
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,13 \cdot 10^{-16}$	1,3%	80,1%	18,6%
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$9,27 \cdot 10^{-16}$	2,8%	78,9%	18,3%
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,37 \cdot 10^{-16}$	3,9%	78,0%	18,1%
$2,0 \cdot 10^{-3}$	$9,53 \cdot 10^{-16}$	5,4%	76,8%	17,8%
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$9,82 \cdot 10^{-16}$	8,3%	74,4%	17,3%
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-15}$	11,3%	72,0%	16,7%
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-15}$	15,3%	68,7%	15,9%
$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-15}$	22,3%	63,1%	14,6%
$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-15}$	28,9%	57,7%	13,4%

Si l'on considère en premier lieu que la distribution granulométrique est monodisperse, le temps au bout duquel la concentration des aérosols est divisée par un facteur x , noté $t_{1/x}$ peut être déduit, en utilisant les hypothèses formulées par Renoux et Boulad (2003) (pas de pertes et noyau de coalescence constant pendant le temps $t_{1/x}$) par l'équation suivante :

$$t_{1/x} = \frac{(x - 1)}{\vartheta_{\text{tot}} n_i} \quad \text{Eq. 2-35}$$

avec : n_i concentration particulaire des aérosols de diamètre d_i avant coagulation ($\text{particules} \cdot \text{m}^{-3}$).

Dans le cas d'une distribution monodisperse, la coalescence a lieu uniquement par les mécanismes de mouvement brownien et de cisaillement turbulent (car les particules ont la même masse, et donc la même vitesse de sédimentation). D'après la Figure 2-16, pour les aérosols de diamètres inférieurs à 4 microns, le mécanisme prépondérant de coalescence est la diffusion brownienne tandis qu'au-dessus de cette valeur il s'agit du cisaillement turbulent. On note également que les aérosols de diamètres jusqu'à 10 microns s'agglomèrent entre elles rapidement ($t_{1/2}$ inférieur à 8 minutes).

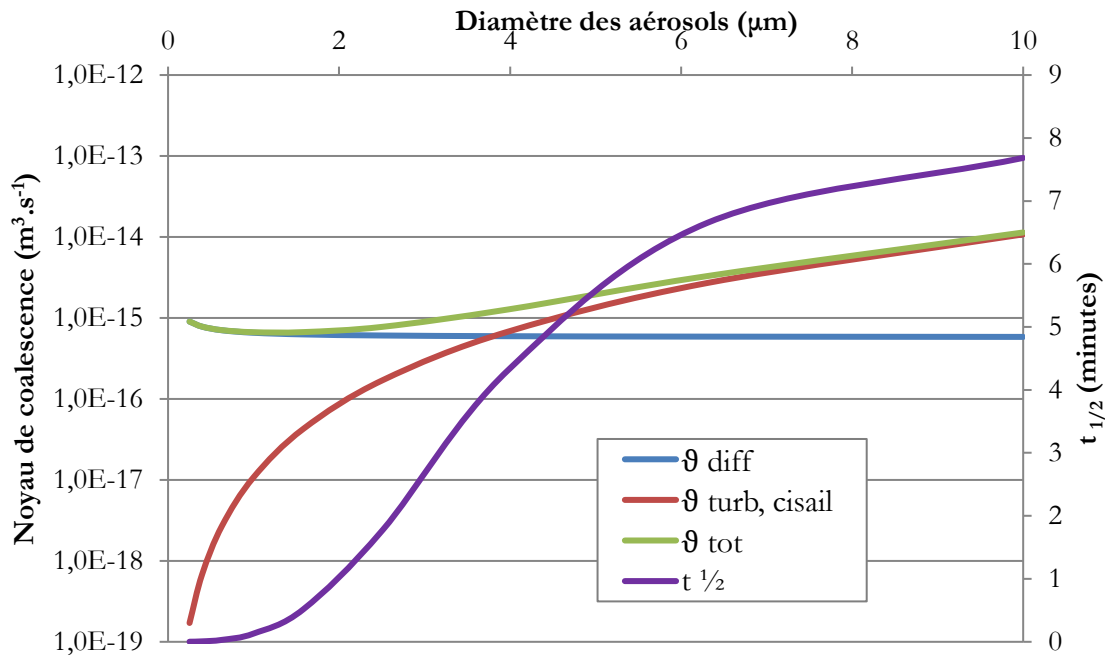


Figure 2-16. Noyau de coalescence pour les différents mécanismes et $t_{1/2}$ (minutes) pour le cas d'une distribution monodisperse avec une concentration initiale massique de 150 g.m^{-3}

Cependant, cette tendance doit être corrigée pour prendre en compte la concentration particulaire des aérosols, car même si les petites particules s'agglomèrent plus vite, la concentration résultante est toujours supérieure au seuil de coalescence permettant de pouvoir négliger cette coalescence après un délai correspondant au temps $t_{1/2}$.

C'est pourquoi, l'équation Eq. 2-35 a été utilisée afin de déterminer le rapport entre la concentration particulaire résultante (après coagulation, noté $C_{i,\text{coag}}^{\text{nb}}$) et la valeur seuil de $1,0 \cdot 10^5 \text{ particules.cm}^{-3}$ ($C_{\text{max}}^{\text{nb}}$) après une durée de 2 minutes, en considérant dans un cas qu'il n'y a pas dispersion atmosphérique, et dans l'autre cas qu'il y a dilution d'un facteur 10 pendant le laps de temps considéré. Le rapport étudié est noté N_i pour les aérosols de diamètre d_i et est défini par la relation suivante :

$$N_i = \frac{C_{i,\text{coag}}^{\text{nb}}}{C_{\text{max}}^{\text{nb}}} \quad \text{Eq. 2-36}$$

Pour ces calculs, comme il est considéré que la distribution des aérosols est monodisperse, seules les classes de diamètres pour lesquelles la fraction massique est supérieure à 4% (cf. Tableau 2-6) sont étudiées, c'est-à-dire entre 0,6 et 4 microns. Les résultats de ces calculs sont représentés sur la Figure 2-17 ci-dessous.

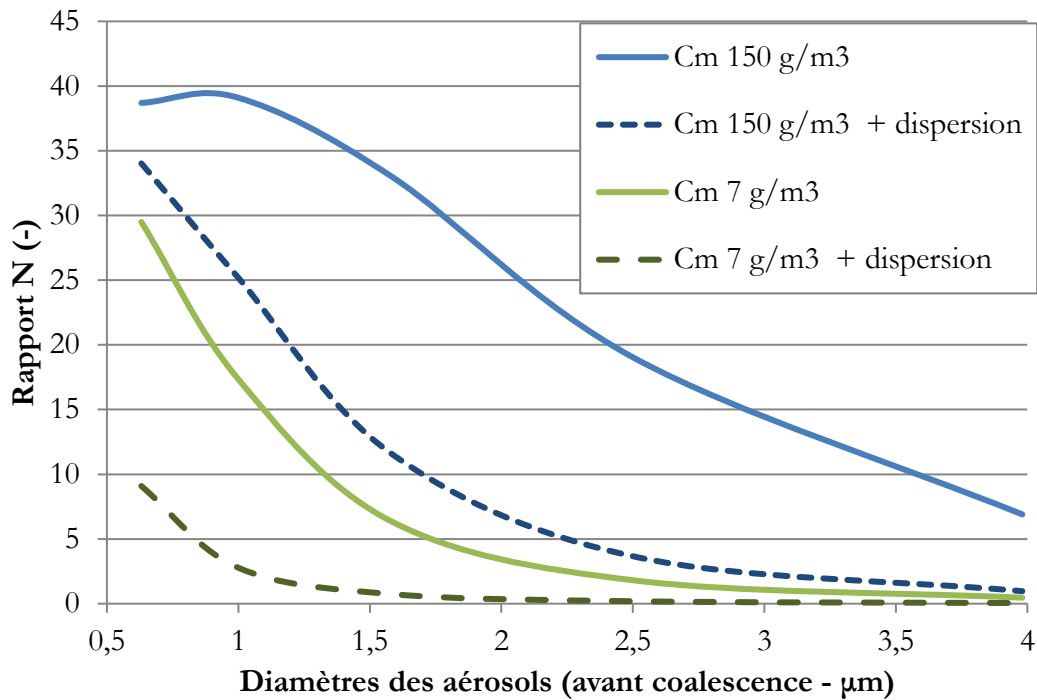


Figure 2-17. Influence de la coalescence (rapport N) selon la dispersion et la concentration massique initiale des aérosols sur les aérosols de diamètre compris entre 0,6 et 4 microns

On note que l'influence de la concentration massique sur le rapport N peut être plus importante que celle de la dilution induite par la dispersion atmosphérique. En effet, la différence de concentration massique (150 à 7 g.m⁻³) entraîne une diminution du rapport N d'un facteur compris entre 1,1 et 15 selon les classes de diamètre, alors que la prise en compte de la dispersion (dilution d'un facteur 10) entraîne une diminution de N d'un facteur compris entre 1,3 et 10. Lorsque la dispersion atmosphérique est prise en compte lors de l'évaluation de l'effet de la coalescence, la concentration résultante est relativement faible (rapport N < 10) pour les aérosols de diamètre initial supérieur à 1,5 micron après un délai de 2 minutes. Ainsi, pour des distributions monodisperses de diamètre supérieur à 1,5 micron, après un laps de temps de 2 minutes, la coalescence n'est plus un phénomène qu'il est nécessaire de considérer.

Dans le cas d'une distribution polydisperse, tous les mécanismes de coalescence présentés influent sur le noyau de coagulation ϑ_{tot} , de façon plus ou moins importante, comme il est possible de le voir sur la Figure 2-18 représentant la coalescence d'une particule de diamètre initial d'un micron avec une autre particule du nuage d'aérosols (de diamètre variable entre 0,25 et 10 microns).

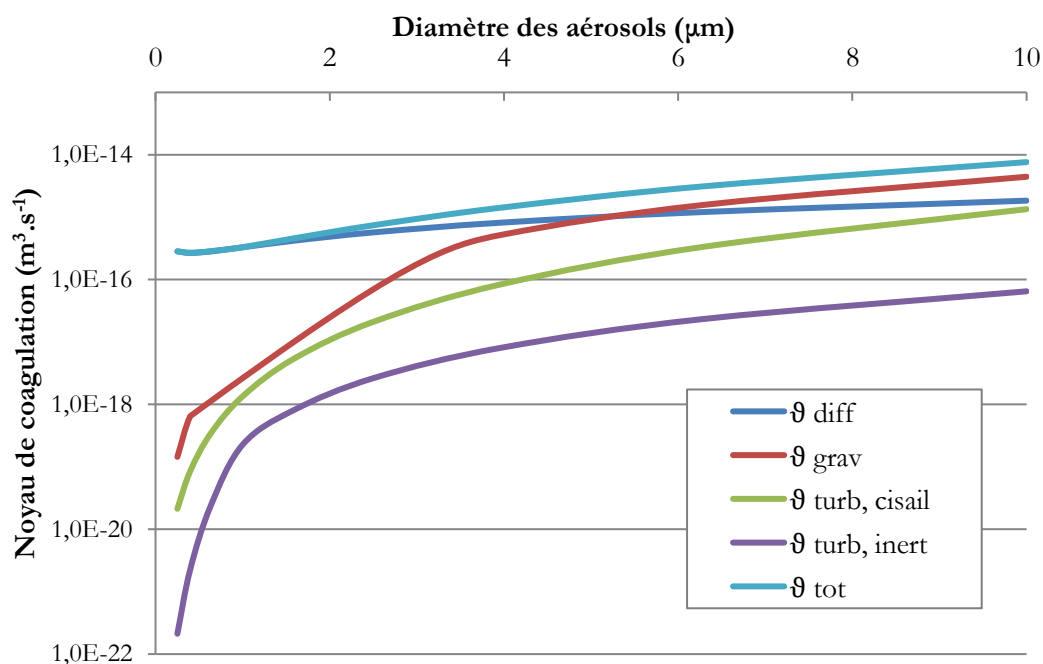


Figure 2-18. Influence des différents mécanismes de coalescence sur une particule de diamètre initial d'un micron dans le cas d'une distribution polydisperse avec une concentration initiale massique de 50 g.m^{-3}

Comme pour les distributions monodisperses, la diffusion brownienne est le mécanisme prépondérant pour la coalescence mettant en jeu une particule de diamètre inférieur à 3 microns, et pour les particules de taille plus élevée, il s'agit de la coalescence gravitationnelle, ce qui est en accord avec la littérature (Renoux et Boulaud, 2003).

L'estimation de l'évolution des concentrations particulières n_i en fonction du temps pour une distribution polydisperse est plus complexe et lourde à mettre en place (par le calcul matriciel et les dérivées partielles) (cf. Eq. 2-23). Le cas d'une distribution monodisperse est plus pénalisant car les noyaux d'agglomération de deux des mécanismes sont nuls : par sédimentation et par inertie turbulente (car les masses des aérosols sont égales). Par conséquent, dans le cas de distribution monodisperse, le noyau d'agglomération global est plus faible et donc la coagulation résultante est moins importante. Comme il a été montré qu'il est possible de ne pas considérer la coalescence dans le cas de la dispersion atmosphérique d'aérosols après un délai de 2 minutes, ceci est également une hypothèse acceptable dans le cas d'une distribution polydisperse.

C'est pourquoi on ne considèrera pas la coalescence des aérosols comme un phénomène influant dans les conditions de dispersion atmosphérique (qui a l'effet inverse en diluant les particules dans l'atmosphère), après un court laps de temps d'une durée de 2 minutes (court par rapport à la cinétique de carbonatation).

2. 4. Conclusion

Dans le but de caractériser le comportement physique des aérosols issus d'un feu de sodium, l'état physique, la concentration et la granulométrie de ces aérosols au point de rejet et leur évolution au cours du temps ont été évalués.

Les simulations réalisées avec les codes de calcul CONTAIN-LMR et FEUMIX ont permis d'estimer la granulométrie et la concentration des aérosols qui sont relâchés, à la suite d'un rejet dû à une fuite de sodium de différents débits (sur une durée fixe de 30 secondes). La granulométrie estimée des aérosols est très peu influencée par le débit de production d'aérosols (directement lié au débit de fuite de sodium), et la concentration rejetée des aérosols est évaluée jusqu'à une valeur maximale de 150 g.m^{-3} pour un scénario de fuite enveloppe très pénalisant. La granulométrie initiale considérée pour la suite de l'étude correspond au cas du débit de fuite de 1000 kg.s^{-1} , avec la concentration initiale considérée entre 7 et 150 g.m^{-3} , correspondant aux valeurs mesurées expérimentalement.

L'analyse des données du système binaire NaOH- H_2O a permis de montrer que les particules d'hydroxyde de sodium après hydratation sont des gouttelettes composées de solution aqueuse de soude dont la concentration dépend de l'humidité relative et de la température. Le diamètre des aérosols après hydratation estimé à l'aide d'un modèle basé sur la déliquescence de NaOH est en accord avec les données expérimentales. L'analyse des données du système ternaire NaOH- Na_2CO_3 - H_2O indique quant à elle que deux phases solides stables du carbonate de sodium sont potentiellement obtenues lors de la réaction avec le CO_2 atmosphérique : la forme anhydre et la forme monohydratée.

L'étude du comportement physique des aérosols prouve que les particules (de diamètre jusqu'à 20 microns) peuvent être considérées comme des traceurs par rapport aux mouvements de l'air, et qu'elles sont isolées les unes par rapport aux autres. De plus, les phénomènes d'agglomération et de coalescence des aérosols n'influent pas sur la granulométrie des aérosols dans les conditions de dispersion atmosphérique, après un court laps de temps d'une durée de 2 minutes (relativement court par rapport à la cinétique de carbonatation).

CHAPITRE 3

Modélisation de la carbonatation des aérosols de soude

Après avoir étudié le comportement physico-chimique des aérosols en fonction des conditions atmosphériques (humidité relative et température notamment) et conduisant à définir leur état initial au point de rejet, la modélisation de la carbonatation des aérosols de soude peut être abordée.

Deux approches de modélisation pour les réactions hétérogènes gaz-particule (solide ou liquide) ont été présentées succinctement dans le premier chapitre (section 1. 1. 3.) : le modèle à cœur rétrécissant et le modèle d'absorption réactive, qui diffèrent par l'état physique de la particule d'hydroxyde de sodium. Ces deux approches sont étudiées successivement, en lien avec l'étude thermodynamique du système NaOH-H₂O (cf. section 2. 2. 1.), en mettant en évidence que l'absorption réactive semble mieux adaptée pour représenter les phénomènes physiques observés. L'évaluation des variables du modèle basé sur l'absorption réactive est ensuite décrite précisément et l'étude de sensibilité associée par rapport aux données d'entrée (humidité, température et diamètre) est présentée.

Mais tout d'abord, l'approche initiale basée sur le modèle à cœur rétrécissant est détaillée, en précisant les améliorations apportées, et l'étude de sensibilité par rapport aux données d'entrée de cette seconde version du modèle cinétique.

3. 1. Approche initiale basée sur le modèle à cœur rétrécissant

Les études de Clough et Garland (1971), Cooper (1980) et Ramsdale (1989) ont montré que le modèle à cœur rétrécissant semble en première approche adapté pour prédire la carbonatation des aérosols de soude, tout au moins dans certaines conditions expérimentales. Il a en effet été validé sur certains résultats expérimentaux, de Hofmann *et al.* (1979) et de Cherdron *et al.* (1984) pour des aérosols de faible diamètre (≤ 1 micron) et pour des humidités relatives supérieures à 20%.

Il a été utilisé également par Gilardi *et al.* (2013) avec les mêmes hypothèses de travail, pour décrire les résultats de ces études expérimentales ainsi que celles plus récentes de Subramanian *et al.* (2009). C'est pourquoi ce modèle constitue la version initiale du modèle cinétique de notre étude. Ce modèle initial et les améliorations apportées sont présentés ci-dessous, associés avec une étude de sensibilité par rapport à l'humidité relative et une comparaison avec les données expérimentales de la littérature.

3. 1. 1. Présentation du modèle initial et des améliorations apportées

Le modèle à cœur rétrécissant est construit pour étudier une réaction hétérogène entre un réactif fluide et une particule solide de réactif. Pour la carbonatation de particules de NaOH, et prenant en compte le fait que le réactif limitant est le CO₂, trois étapes peuvent être distinguées dans le mécanisme de cette réaction hétérogène :

- le transport externe du CO₂ de l'atmosphère vers la surface de la particule,
- la diffusion interne à travers la couche de produit (Na₂CO₃) et
- la réaction de surface (cinétique d'ordre un par rapport au CO₂).

Soit r le rayon du cœur d'hydroxyde de sodium, et R le rayon externe de la particule (avec la couche de carbonate de sodium), et $C_{CO_2, x}$ la concentration en CO_2 (avec $x = \infty$ loin de la surface de la particule, $x = C$ à la surface externe de rayon R , et $x = S$ à la surface inerte de rayon r). Le profil de concentration en gaz dans la particule dans le cas du modèle à cœur rétrécissant peut être représenté comme sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, où les trois étapes de transfert sont identifiées.

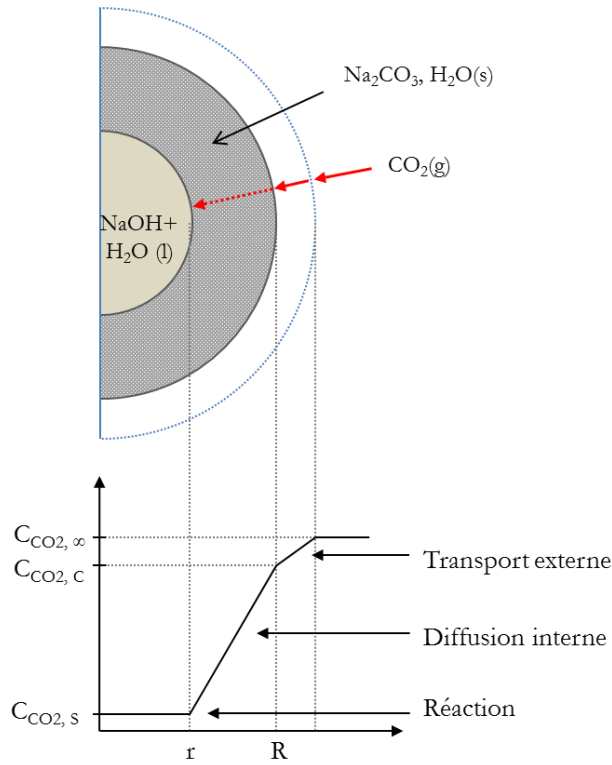


Figure 3-1. Modèle à cœur rétrécissant : profil de concentration en CO_2 dans la particule

Le modèle à cœur rétrécissant générique a été adapté au cas particulier de la carbonatation d'aérosols de soude, en considérant certaines hypothèses. Il est supposé que le régime est stationnaire, que les particules de NaOH ont une forme sphérique (en particulier dans le cas de gouttelettes liquides), et que la concentration en CO_2 reste égale à la valeur atmosphérique (estimée à 390 ppm). Le module de Thiele φ permet de comparer le flux de transfert par la réaction chimique avec le flux de transfert par diffusion interne, dont l'équation est la suivante :

$$\varphi = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{k_r}{D_{eff}}} \quad \text{Eq. 3-1}$$

avec : R_0 rayon initial de la particule de NaOH (m),
 D_{eff} coefficient de diffusion effectif ($m^2 \cdot s^{-1}$),
 k_r constante de vitesse apparente de la réaction chimique (s^{-1}).

Le nombre de Biot massique Bi permet quant à lieu de comparer le flux de transfert externe en phase gaz avec le flux de transfert par diffusion interne et s'estimer par l'équation ci-dessous :

$$Bi = \frac{k_D R_0}{D_{eff}} \quad \text{Eq. 3-2}$$

avec : k_D coefficient de transfert externe (m.s^{-1}).

L'analyse de ces deux critères adimensionnels, le module de Thiele et le nombre de Biot massique, a permis de montrer que le régime limitant est celui de la diffusion interne du CO_2 dans la couche de carbonate de sodium (Gilardi *et al.*, 2013). Le modèle a ainsi été simplifié pour ne considérer que la cinétique de l'étape limitante, tout en prenant en compte le changement de densité de la particule au cours de la réaction (contraction pour une particule non poreuse : passage de densité de NaOH de 1400 à 2100 kg.m^{-3} selon l'état physique (solide ou solution aqueuse) à celle de Na_2CO_3 qui est de 2250 kg.m^{-3}).

L'expression décrivant le modèle cinétique de carbonatation des aérosols de NaOH, en reliant le temps de réaction t au taux de conversion de NaOH X_{NaOH} est la suivante :

$$t = \frac{\rho_{\text{NaOH}} R_0^2}{4 M_{\text{NaOH}} D_{eff} C_{\text{CO}_2,\infty}} \left[1 - (1 - X_{\text{NaOH}})^{\frac{2}{3}} + \frac{1 - (1 + \alpha X_{\text{NaOH}})^{\frac{2}{3}}}{\alpha} \right] \quad \text{Eq. 3-3}$$

avec $\alpha = \frac{z}{2} - 1$ et $z = \frac{\rho_{\text{NaOH}} * M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{NaOH}} * \rho_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$ le coefficient d'expansion

R_0 rayon initial de la particule de NaOH (m),

ρ_i la masse volumique (kg.m^{-3}) du composé i ,

M_i la masse molaire (kg.mol^{-1}) du composé i ,

$C_{\text{CO}_2,\infty}$ concentration en CO_2 atmosphérique (mol.m^{-3}).

Cette version initiale du modèle cinétique a besoin cependant d'être complétée, en précisant l'état physique associé à la forme chimique des composés et en prenant en compte un changement éventuel de régime cinétique lors de la réaction. Plusieurs améliorations ont donc été apportées à cette version du modèle présentée ci-dessus concernant trois aspects. L'influence de l'humidité relative sur le degré d'hydratation des aérosols d'hydroxyde de sodium a été prise en compte, et la porosité du produit formé (Na_2CO_3) par la réaction est considérée lors de l'évaluation des paramètres du modèle. Par ailleurs, la résistance liée au transfert externe du CO_2 vers la surface de la particule a été rajoutée dans l'expression du modèle cinétique afin de prendre en compte un changement éventuel de régime cinétique suivant les conditions atmosphériques. En outre, la valeur du coefficient de diffusion effectif D_{eff} , à travers la porosité du produit formé a été ajustée lors de comparaisons avec les diverses données expérimentales disponibles.

Comme cela a été présenté dans la section 2. 2. 1. , les propriétés déliquescentes de l'hydroxyde de sodium induisent une forte influence de l'humidité relative sur les aérosols de NaOH, et notamment sur la concentration de la solution de soude, la densité et le rayon des aérosols. Ces premières améliorations du modèle ne seront donc pas détaillées à nouveau dans ce chapitre. En revanche, un autre paramètre important doit être pris en compte, il s'agit de l'effet de la température, sur les caractéristiques physico-chimiques et les phénomènes mis en jeu. En effet, lors de cette première étude la température a été considérée constante et égale à une condition atmosphérique moyenne de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Par conséquent, seules les données expérimentales de Hamer

et Wu (1972) du coefficient osmotique d'une solution de soude (à 25 °C) ont été nécessaires pour déterminer l'influence de l'humidité relative sur la concentration en soude, la densité et le rayon des aérosols de soude.

La porosité du carbonate de sodium intervient dans les équations du modèle au niveau de deux grandeurs : la densité du produit formé ($\rho_{Na_2CO_3}$) et par conséquent le coefficient d'expansion z qui en dépend, et le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) du CO_2 à travers la couche de produit (Na_2CO_3).

L'équation du modèle cinétique est réécrite ci-dessous, avec en rouge les paramètres dans lesquels la porosité des aérosols, notée ε , intervient :

$$t = t_{o,diff} \left[1 - (1 - X_{NaOH})^{\frac{2}{3}} - \frac{1 - (1 + \alpha X_{NaOH})^{2/3}}{\alpha} \right] \quad \text{Eq. 3-4}$$

avec $t_{o,diff} = \frac{\rho_{NaOH} R_o^2}{2 M_{NaOH} C_{CO_2,\infty} D_{eff}}$; $\alpha = \frac{z}{2} - 1$; $z = \frac{\rho_{NaOH} M_{Na_2CO_3}}{M_{NaOH} \rho_{Na_2CO_3}}$

Le coefficient d'expansion z est modifié et noté z^* pour prendre en compte l'effet de la porosité sur la densité apparente du produit poreux, noté $\rho_{Na_2CO_3}^*$, par rapport à celle du solide, noté $\rho_{Na_2CO_3,solide}$, selon les relations suivantes :

$$\rho_{Na_2CO_3}^* = (1 - \varepsilon) \rho_{Na_2CO_3,solide} \quad \text{Eq. 3-5}$$

$$z^* = \frac{z}{1 - \varepsilon} \quad \text{Eq. 3-6}$$

Le coefficient de diffusion effectif est défini par la relation suivante, en considérant les pores du carbonate de sodium Na_2CO_3 remplis d'air :

$$D_{eff} = \kappa D_{CO_2/air}, \quad \text{avec } \kappa = \varepsilon/\tau \quad \text{Eq. 3-7}$$

avec κ coefficient de correction pour la diffusion à travers un milieu poreux

$D_{CO_2/air}$ coefficient de diffusion moléculaire du CO_2 dans l'air, $D_{CO_2/air} = 1,77.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 20°C (d'après International Critical Tables, 1929)

τ tortuosité du milieu poreux dans la particule

Lors de la définition de la version initiale du modèle cinétique, seule la diffusion interne dans la couche de produit Na_2CO_3 a été considérée comme résistance au transfert du CO_2 . Cependant, lors du calcul du nombre de Biot massique la valeur du coefficient de diffusion effectif a été ajustée à $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, alors qu'elle n'a pas été mesurée expérimentalement. L'incertitude sur ce paramètre est donc importante et sa valeur peut varier de plusieurs ordres de grandeur : entre $1,8.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (valeur de la diffusivité du CO_2 dans l'air) et $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (valeur atteinte lors des ajustements). Afin d'anticiper un éventuel changement de régime cinétique, et de prendre en compte une gamme de coefficient de diffusion effectif plus large, la limitation au transfert par le transport externe du CO_2 a été ajoutée au modèle cinétique.

L'ajout de la résistance au transfert du CO_2 par le transport externe à la surface de la particule s'est effectué selon une méthode classique considérant l'additivité de résistances en série (cf. Villermaux, 1985). Le changement de variable de r en X_{NaOH} est effectué grâce à la relation suivante :

$$r = R_0 (1 - X_{NaOH})^{1/3} \text{ et } dr = \frac{-R_0}{3} (1 - X_{NaOH})^{-2/3} dX_{NaOH} \quad \text{Eq. 3-8}$$

Après intégration en fonction du temps, l'équation de la version améliorée du modèle cinétique, basée sur une approche à cœur rétrécissant, est la suivante :

$$t = t_{o,ext} \frac{(1 + \alpha X_{NaOH})^{1/3} - 1}{\alpha} + t_{o,diff} \left[1 - (1 - X_{NaOH})^{2/3} - \frac{1 - (1 + \alpha X_{NaOH})^{2/3}}{\alpha} \right] \quad \text{Eq. 3-9}$$

$$\text{avec } t_{o,ext} = \frac{\rho_{NaOH} R_0}{2 M_{NaOH} C_{CO2,\infty} k_D}$$

La résistance par la réaction chimique n'est pas prise en compte dans le modèle cinétique, car d'après Gilardi *et al.* (2013), elle est négligeable par rapport à celle de la diffusion interne par le calcul du module de Thiele. En effet, ce nombre adimensionnel, qui compare le flux de consommation du CO₂ par la réaction chimique au flux de transfert par diffusion interne est toujours supérieur à l'unité pour des diamètres de particules sèches variant de 0,1 à 10 microns.

3. 1. 2. Etude de sensibilité par rapport aux variables d'entrée du modèle amélioré

L'humidité relative et le diamètre initial des aérosols de NaOH (dépendant de la taille des aérosols d'oxydes de sodium définie par les conditions d'agglomération lors de leur transfert dans le local) sont les principales données d'entrée du modèle cinétique. Il convient donc d'étudier l'influence de ces deux données d'entrée sur l'évolution du taux de conversion des aérosols d'hydroxyde de sodium en fonction du temps.

Sur la Figure 3-2 est représentée l'évolution du taux de conversion de NaOH dans le temps pour cinq valeurs du diamètre des particules sèches initiales de NaOH (avant hydratation, noté d_p), comprises entre 0,1 et 5 microns, et en fixant une humidité relative moyenne de 50 % à la température à 25°C.

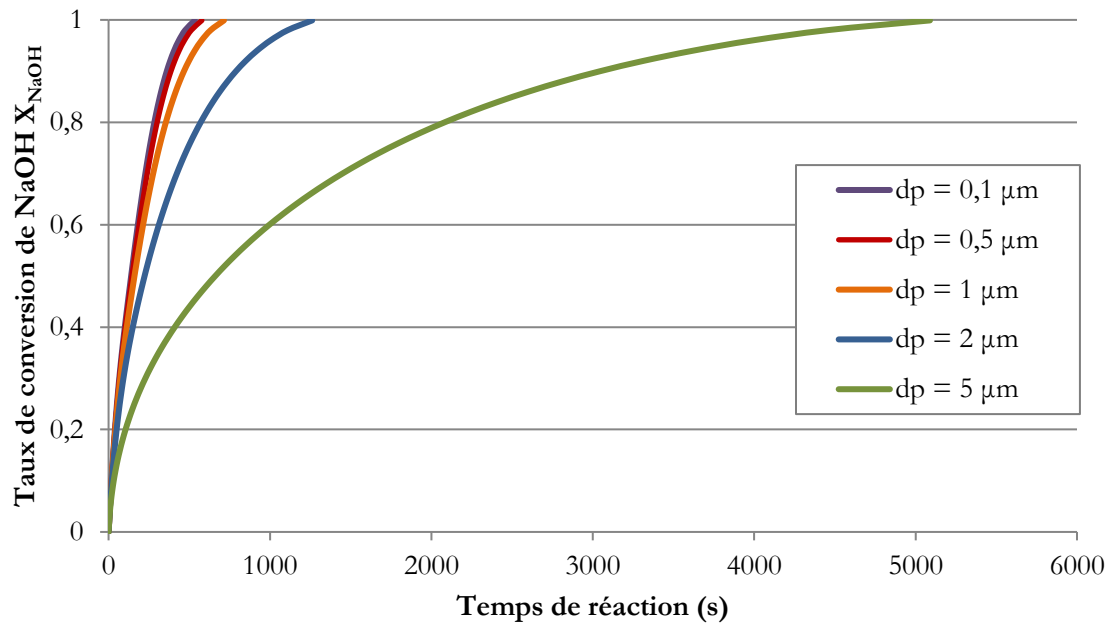


Figure 3-2. Influence du diamètre initial des aérosols de NaOH anhydre sur la cinétique de conversion de NaOH pour la version améliorée du modèle à cœur rétrécissant

On constate que plus le diamètre initial des aérosols de NaOH anhydre est élevé, plus la conversion de NaOH est lente, ce qui est cohérent avec l'équation Eq. 3-9. En effet, dans cette équation, l'influence du rayon des aérosols R_0 est deux fois plus importante que celles des autres, et ce sur la résistance la plus élevée, celle par diffusion interne dans la couche de Na_2CO_3 poreuse. Dans la résistance au transfert par diffusion, plus la particule est de taille importante (i.e. R_0 grand), plus les temps caractéristiques de transfert ($t_{0,\text{diff}}$ et $t_{0,\text{ext}}$) sont élevés, et les résistances au transfert du CO_2 sont d'autant plus importantes que la couche poreuse se développe.

Sur la Figure 3-3, est représenté l'évolution du taux de conversion de NaOH dans le temps pour quatre valeurs d'humidité relative comprises entre 20 et 80%, à la température de 25°C et en fixant un diamètre de particules de NaOH sèches de 0,5 micron.

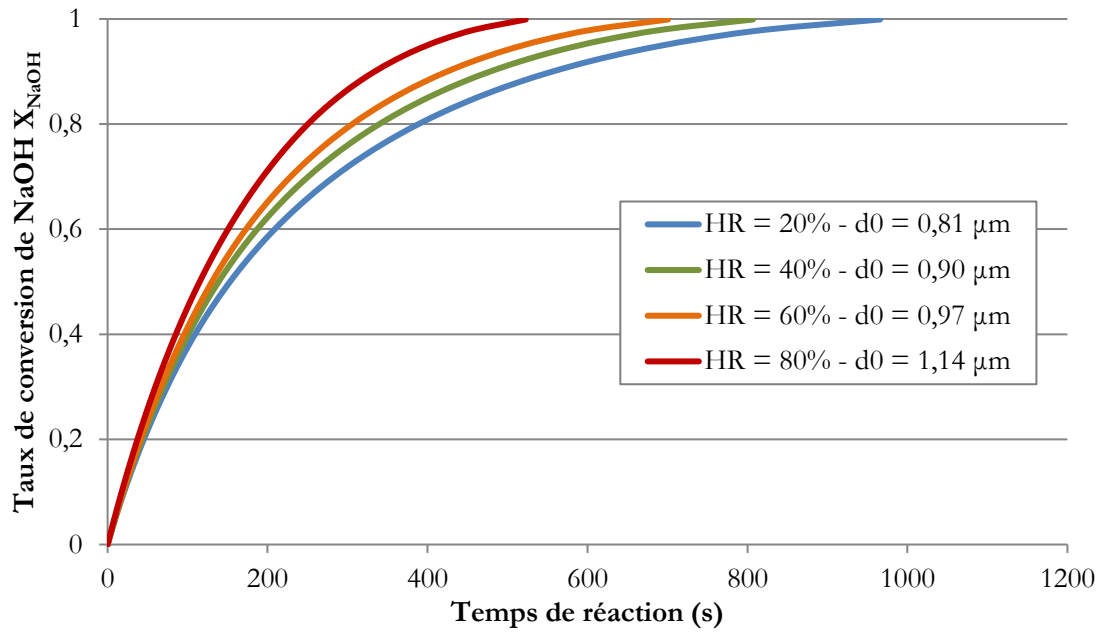


Figure 3-3. Influence de l'humidité relative (à 25°C) sur la cinétique de conversion de NaOH pour le modèle à cœur rétrécissant

Pour cette première version améliorée du modèle à cœur rétrécissant, on remarque que plus l'humidité relative est élevée, plus la carbonatation des aérosols est rapide, alors que l'influence contraire est observée en considérant la version initiale du modèle (Gilardi *et al.*, 2013). De plus, les données expérimentales de Cherdron *et al.* (1984), de Hofmann *et al.* (1979) et de Anantha Narayanan *et al.* (2015) montrent également cette tendance : à savoir plus l'humidité relative est élevée, plus la carbonatation des aérosols de NaOH est rapide. La différence observée entre le modèle présenté par Gilardi *et al.* (2013) et la version améliorée de celui-ci peut être expliquée par la prise en compte de la porosité du carbonate de sodium ($\epsilon = 50\%$) lors de l'estimation de la densité de celui-ci (expansion et non contraction de la particule au cours du temps).

L'évolution du rayon des aérosols durant la carbonatation, pour différentes humidités relatives permet en effet d'expliquer cette tendance. Comme annoncé précédemment (cf. section 2. 2. 2.), plus l'humidité relative est élevée, plus le rayon initial des aérosols est grand, mais l'expansion des aérosols durant la conversion de NaOH est relativement moins importante (cf. Figure 3-4). Etant donné que la porosité du Na_2CO_3 est considérée constante et indépendante de l'humidité relative ($\epsilon = 50\%$), à humidité relative plus élevée, malgré un rayon de l'aérosol plus grand, l'épaisseur de la couche de Na_2CO_3 formée est moins épaisse et donc la résistance au transfert par diffusion interne est plus faible.

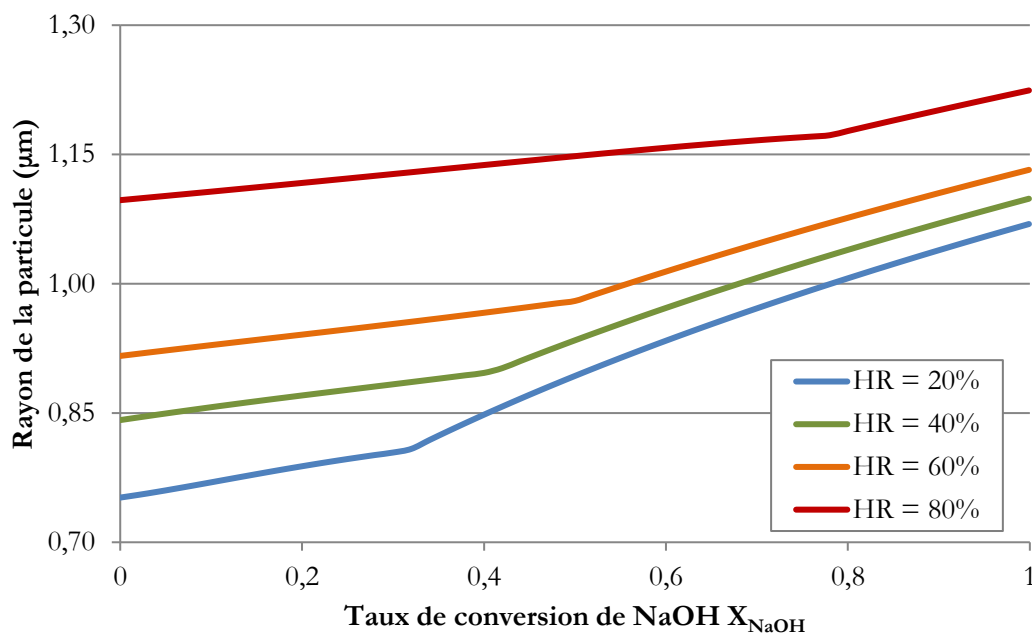


Figure 3-4. Influence de l'humidité relative (à 25 °C) sur l'évolution du rayon des aérosols en fonction du taux de conversion de NaOH, pour la version améliorée du modèle cinétique

Cette nouvelle version du modèle cinétique à cœur rétrécissant a été comparée avec les données expérimentales de l'IGCAR, dans le cadre d'une collaboration CEA-IGCAR. Les graphes de comparaisons sont donnés en Annexe 4, avec les détails concernant les valeurs prises par les paramètres du modèle. On constate que plus l'humidité relative est élevée, plus la carbonatation des aérosols de soude est lente, ce qui est la tendance inverse de celle observée expérimentalement. Ces comparaisons montrent que l'effet de l'humidité relative pris seul sur le temps de conversion totale de NaOH est moindre par rapport à celui du diamètre initial des aérosols (lié à l'humidité). De plus, il existe une seconde incohérence du modèle cinétique à cœur rétrécissant concernant la valeur ajustée du coefficient de diffusion effectif du CO_2 à travers les pores du carbonate de sodium formé. En effet, lors de l'ajustement de ce coefficient de diffusion effectif, la valeur de $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est utilisée pour rendre compte des données expérimentales de la littérature. Cette valeur est de l'ordre de grandeur d'un coefficient de diffusion dans un liquide ($1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le CO_2 dans l'eau à 20°C par exemple selon les International Critical Tables, 1929), alors que le modèle est construit en considérant que les pores du carbonate formé sont remplis de gaz, et pour lequel l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion est de $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Cette nouvelle version du modèle cinétique à cœur rétrécissant a permis de l'améliorer au niveau de deux points principaux : la prise en compte de l'humidité relative sur les caractéristiques initiales des particules de NaOH (état et propriétés physiques), et de la porosité du carbonate de sodium dans l'estimation des paramètres du modèle (dont le coefficient d'expansion z). Mais ces améliorations n'ont pas suffi à lever deux incohérences : la première par rapport à l'influence de l'humidité relative observée expérimentalement, et surtout la seconde concernant l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion effectif utilisé.

Dans la section 2. 2. 1. , l'analyse de l'état initial des aérosols d'hydroxyde de sodium a montré que ce composé se présente sous forme liquide, en solution aqueuse plus ou moins concentrée selon l'humidité atmosphérique. Par conséquent, le modèle à cœur rétrécissant destiné à modéliser des réactions hétérogènes à partir de particules solides ne peut être considéré comme physiquement satisfaisant pour représenter la carbonatation des aérosols de soude. Comme cela vient d'être démontré, il est nécessaire de prendre en compte que l'hydroxyde de sodium est sous forme de solution aqueuse, afin de décrire de manière plus représentative les phénomènes physiques. C'est pourquoi, il a été décidé de mettre en place une modélisation plus adaptée aux réactions couplées de transferts entre deux fluides. Les études de Danckwerts (1970), Kucka et *al.* (2002) et Colle (2006), entre autres mettent en évidence que le phénomène d'absorption réactive du CO₂ dans une solution d'hydroxyde de sodium permet de décrire la cinétique de la réaction de carbonatation. Par conséquent, un modèle d'absorption réactive de ce type a été adapté pour décrire la carbonatation des aérosols de soude.

3. 2. Approche de modélisation basée sur l'absorption réactive

3. 2. 1. Définition des interfaces gaz-liquide à considérer

L'absorption réactive d'un gaz dans un liquide est un processus chimique qui se produit à l'interface des deux phases. Afin de quantifier le transfert à cette interface, il convient de préciser les phénomènes physiques ayant lieu lors du transfert du CO₂ de l'atmosphère gazeuse jusqu'au cœur de la particule de soude.

Tout d'abord, la localisation de l'interface gaz-liquide a besoin d'être précisée : en effet, cette interface peut être localisée :

- ◆ soit à la surface extérieure de la particule, et les pores du carbonate de sodium sont considérés remplis de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium – noté cas 1,
- ◆ soit à la surface interne de la particule, et les pores du carbonate de sodium sont considérés remplis d'air – noté cas 2.

Deux à trois étapes principales, selon le cas étudié, peuvent être distinguées dans le mécanisme de cette réaction, à savoir :

- ◆ le transport externe du CO₂ de l'atmosphère vers la surface de la particule, à travers le film de gaz (d'une épaisseur δ_G) ;
- ◆ la diffusion du CO₂ à travers les pores du carbonate de sodium formé, quand ils sont remplis de gaz : pour le cas 2 uniquement (pores remplis d'air)
- ◆ l'absorption réactive du CO₂ dans la solution de NaOH, à la surface de la particule, dans le film de liquide (d'une épaisseur δ_L).

Ces deux configurations du milieu poreux (constitué par la couche de Na₂CO₃ formée en surface des aérosols de NaOH) sont représentées sur la Figure 3-5 sur laquelle l'absorption et la réaction

du CO_2 sont distinguées, et qui sont accompagnées des profils de concentration de CO_2 correspondants.

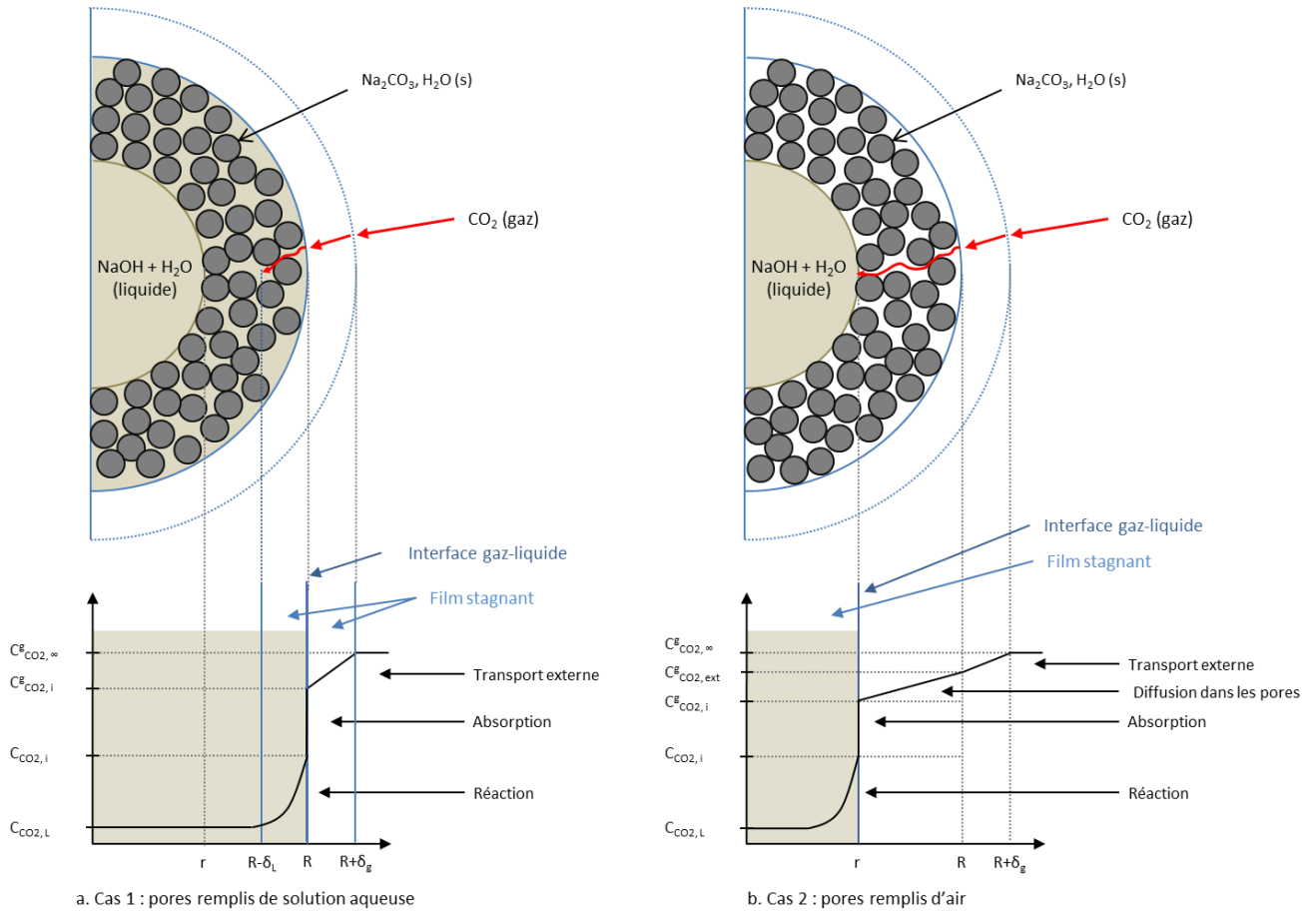


Figure 3-5. Profil de concentration en CO_2 dans la particule, a. pour le cas 1 (pores remplis de soude) et b. pour le cas 2 (pores remplis d'air)

Il a été considéré que le carbonate de sodium formé dans lequel transfère le CO_2 est poreux, et cette hypothèse est justifiée par les observations expérimentales au microscope électronique à balayage (MEB) qui ont été réalisées en parallèle sur des aérosols sédimentés et issus de feux de sodium (cf. section 4. 4.).

Dans le cas où les pores sont remplis de solution de soude (cas 1), l'interface réactionnelle étant à l'extérieur de la particule, cela suppose que le Na_2CO_3 solide produit par la réaction se forme vers l'extérieur de la particule (au niveau de l'interface gaz/liquide), et par conséquent le diamètre de la particule augmente. La couche de carbonate qui se forme est poreuse et la porosité va décroître progressivement par croissance de la phase solide de carbonate à l'intérieur des pores, tandis que la solution de soude s'infiltré par capillarité dans le réseau poreux.

Dans le cas où les pores sont supposés remplis d'air (cas 2), le carbonate de sodium se forme vers l'intérieur de la couche poreuse, avec une porosité différente de celle du cas 1. La formation de cette croûte extérieure solide induit que le diamètre extérieur de l'aérosol ne varie quasiment pas

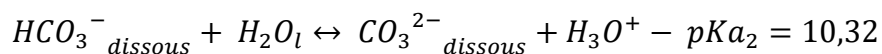
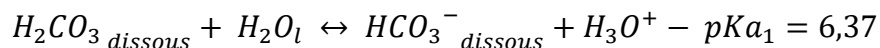
pendant la carbonatation. La particule conserve ainsi un cœur rempli de solution de soude dont la taille est décroissante (rayon interne r).

Or, d'après les études expérimentales menées par Amit Kumar *et al.* (2014), le diamètre moyen des aérosols augmente (d'un facteur 1,15 à 1,6 selon l'humidité relative) lors de la carbonatation des aérosols issus d'un feu de sodium, ce qui semble indiquer que le cas 1 (où les pores sont remplis d'une solution de soude) est à privilégier pour notre étude. C'est pourquoi nous avons choisi de considérer dans notre étude que les pores de la couche de carbonate de sodium sont remplis de solution aqueuse de soude. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite en étudiant les deux paramètres distinctifs décrits ci-dessus, à savoir l'évolution de l'aire interfaciale liquide/gaz dans le temps et la morphologie des aérosols.

3. 2. 2. Théorie de l'absorption réactive

Parmi les théories permettant de quantifier le transfert à l'interface gaz-liquide, lors de l'absorption physique d'un gaz à la surface d'un liquide, la plus utilisée est celle du double film de Whitman (1923). Dans cette théorie, la résistance au transfert de matière est localisée de part et d'autre de l'interface dans deux films minces, dans lesquels le transfert est contrôlé par la diffusion moléculaire. A l'extérieur des films, les concentrations sont considérées uniformes grâce à la turbulence. De plus, il est estimé que l'interface elle-même ne présente pas de résistance au transfert, et que l'équilibre thermodynamique entre les deux phases est atteint.

La présence d'une réaction chimique après l'absorption induit une augmentation de la vitesse de transfert dans la phase liquide, donc de la vitesse d'absorption globale. Cette augmentation est modélisée par le facteur d'accélération E , défini comme étant le rapport du flux de matière en phase liquide avec réaction chimique et celui obtenu dans le cas d'une absorption physique pure sans réaction chimique (Danckwerts, 1970). En effet, lors de son absorption dans la gouttelette de soude, le gaz dissous (CO_2) réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique et des ions carbonates selon les équilibres acido-basiques suivants :



Le profil de concentration du gaz dans le film liquide est alors modifié (cf. Figure 3-6), car le gradient de concentration à l'interface est plus élevé, augmentant ainsi le flux en phase liquide.

Il a été noté r le rayon du cœur d'hydroxyde de sodium, et R le rayon externe de la particule (avec la couche de carbonate de sodium), et le profil de concentration du CO_2 est rappelé sur le schéma suivant (Figure 3-6).

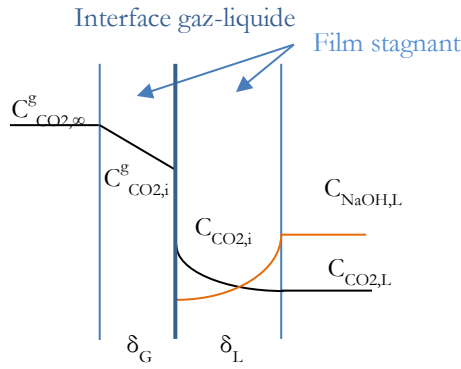


Figure 3-6. Profil de concentration en CO_2 lors d'une absorption avec réaction classique dans une solution d'hydroxyde de sodium

Les densités de flux de transfert de CO_2 dans le film liquide N_L (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), et dans le film gaz N_G (pour le cas 1 où les pores sont considérés remplis de solution de soude), sont données, pour le modèle du double film avec absorption réactive, par les expressions suivantes :

$$N_L = k_L E (C_{\text{CO}_2,i} - C_{\text{CO}_2,L}) \quad \text{Eq. 3-10}$$

$$N_G = k_G (C^g_{\text{CO}_2,\infty} - C^g_{\text{CO}_2,i}) \quad \text{Eq. 3-11}$$

avec : k_L coefficient de transfert côté liquide (m.s^{-1}),

k_G coefficient de transfert côté gaz (m.s^{-1}),

$C_{\text{CO}_2,x}$ concentration de CO_2 en phase liquide, $x = i$ à l'interface, L dans le liquide (mol.m^{-3}),

$C^g_{\text{CO}_2,x}$ concentration de CO_2 en phase gaz, $x = i$ à l'interface, ∞ dans le gaz (mol.m^{-3}).

D'après la théorie du double film de Whitman, dans le cas de faibles concentrations C^g_i et C_i , le coefficient de transfert dans chacun des films est égal au rapport du coefficient de diffusion du soluté i dans la phase considérée (noté $D_{i/L}$ et $D_{i/G}$) sur l'épaisseur du film (respectivement δ_L et δ_G), soit les équations suivantes :

$$k_L = \frac{D_{i/L}}{\delta_L} \quad \text{Eq. 3-12}$$

$$k_G = \frac{D_{i/G}}{\delta_G} \quad \text{Eq. 3-13}$$

Les flux molaires de CO_2 (en mol.s^{-1}) pour chaque étape de transfert sont reliés d'une part aux densités de flux N_G et N_L en phase gaz et en phase liquide et d'autre part au taux de conversion de NaOH , noté X_{NaOH} , par les relations suivantes :

- Transport externe :
$$J_{\text{CO}_2} = 4 \pi R^2 N_G \quad \text{Eq. 3-14}$$

- Absorption réactive :
$$J_{\text{CO}_2} = 4 \pi R^2 \tau_{\text{surf}} N_L \quad \text{Eq. 3-15}$$

- Lien avec le taux de conversion de NaOH :
$$J_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} n^{\circ}_{\text{NaOH}} \frac{dX_{\text{NaOH}}}{dt} \quad \text{Eq. 3-16}$$

avec : τ_{surf} le taux de surface accessible au niveau de la surface extérieure de la particule,

n°_{NaOH} , la quantité initiale de NaOH contenue dans la particule (mol),
 t le temps de réaction (s)

3. 2. 3. Modélisation du transfert de CO₂ à la surface des aérosols

A partir des expressions des flux molaires de CO₂ décrites ci-dessus, l'expression suivante, reliant le taux de conversion de NaOH et le temps de réaction, a été déduite à partir des équations 3-7 et 3-11 à 3-14 (la démonstration est présentée en Annexe 6):

$$dt = \frac{n^{\circ}_{NaOH}}{8 \pi C^g_{CO_2, \infty}} \frac{1}{R^2} \left(\frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L \tau_{surf} E H R_{gaz} T} \right) dX_{NaOH} \quad \text{Eq. 3-17}$$

L'intégration de cette équation n'est pas réalisable aisément car les paramètres du modèle sont majoritairement dépendant de la fraction molaire en NaOH et sont donc amenés à évoluer en fonction du temps avec l'augmentation du taux de conversion de NaOH. Néanmoins, l'évolution des paramètres du modèle peut être calculée en fonction du taux de conversion, en adoptant un incrément progressif de ce dernier. C'est pourquoi la loi cinétique est calculée par incrément en appliquant des pas successifs de taux de conversion (avec un pas suffisamment petit dX_{NaOH} de 0,01).

Dans le chapitre 5, le modèle cinétique sera validé par comparaisons avec des données expérimentales, et sa formulation sera adaptée afin d'obtenir une loi cinétique du type $X_{NaOH} = f(t)$ utilisable en association avec les calculs de dispersion atmosphérique.

3. 3. Description de l'évaluation des variables de travail du modèle

3. 3. 1. Bilan matière des aérosols

Le bilan matière permet de relier le taux de conversion de NaOH (X_{NaOH}) à la concentration en hydroxyde de sodium, et à sa fraction molaire, qui sont les variables entrant en jeu dans l'estimation des paramètres du modèle. Ce bilan matière a pour objectif également de calculer le rayon interne r et le rayon externe R de la particule, suivant le taux de conversion de NaOH, en prenant en compte l'estimation de la densité du mélange H₂O-NaOH- Na₂CO₃.

À cet effet, un autre phénomène physique est pris en compte dans la modélisation de cette transformation : il est considéré que la cristallisation du carbonate de sodium débute dès que la saturation par rapport à ce composé est atteinte dans la solution de soude. De plus, il est supposé que lors de la cristallisation, le carbonate de sodium est formé sous sa forme hydratée la plus stable à température ambiante, à savoir le monohydrate. Ainsi la quantité d'eau liquide peut être considérée constante dans la particule. Cette quantité d'eau initialement présente dans la gouttelette de soude est fonction de la pression partielle en eau de l'air atmosphérique, et est déterminée à partir de l'analyse de la déliquescence de l'hydroxyde de sodium présentée dans la section 2. 2. 1. .

Dans l'hypothèse de particules sphériques, le rayon interne et le rayon externe de l'aérosol sont calculés par les équations suivantes (respectant les hypothèses mentionnées) :

$$r = \left(\frac{3 m_{solution}}{4 \pi \rho_{solution}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 3-18}$$

$$R = \left[R_0^3 + \frac{3 n_{Na_2CO_3, crist} M_{Na_2CO_3, H_2O}}{4 \pi * \rho_{Na_2CO_3} (1 - \epsilon)} \right]^{1/3} \quad \text{Eq. 3-19}$$

avec $m_{solution}$ masse de la solution aqueuse (kg), égale à la somme des masses des composés en solution

$\rho_{solution}$ masse volumique de la solution, fonction de la composition de la solution ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

R_0 rayon initial des aérosols après hydratation, (avec $R_0 = r$ pour $X_{NaOH} = 0$)

$M_{Na_2CO_3}$ masse molaire du carbonate de sodium monohydrate, $M_{Na_2CO_3} = 0,124 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\rho_{Na_2CO_3}$ masse volumique du carbonate de sodium monohydrate, $\rho_{Na_2CO_3} = 2259 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$n_{Na_2CO_3, crist}$ quantité de Na_2CO_3 sous forme cristallisée : égale à la différence entre la quantité totale de Na_2CO_3 et la quantité de Na_2CO_3 dissoute dans la solution (mol)

La solubilité du carbonate de sodium dans une solution de soude a aussi été étudiée afin de déterminer la saturation de ce composé, en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium, et de la température, entre 0 et 100 °C. D'après les données expérimentales utilisées et celles prédites grâce au logiciel ChemSage par Königsberger (2001), la solubilité du carbonate de sodium ne dépend pas de la température entre 60 et 100 °C, et décroît quand la concentration en soude augmente (cf. Figure 3-7). Entre 0 et 30 °C, cette solubilité décroît de façon variable avec la température.

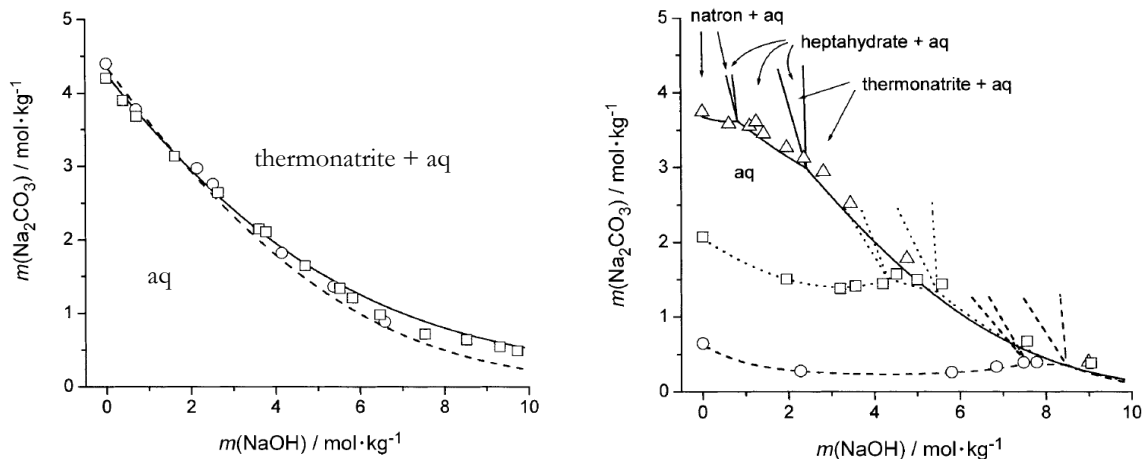


Figure 3-7. Solubilité du carbonate de sodium, en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium, et pour différentes températures : à gauche, cercle : 60°C, carré : 100°C ; à droite, cercle : 0°C, carré : 20°C, et triangle : 30°C – graphes issus de Königsberger (2001)

Afin de simplifier l'écriture du bilan matière, il est supposé que le monohydrate du carbonate de sodium (ou thermonatrite) est formé quelle que soit la température et la concentration en soude, pour le cas de notre étude. On néglige en effet la présence du décahydrate du carbonate de sodium (ou natron) pour les faibles températures (entre 0 et 20°C notamment), et les faibles concentrations en soude. La concentration initiale de NaOH contenue dans les aérosols de soude est comprise

entre 5 et 20 mol.L⁻¹ pour des humidités relatives entre 10 et 80% à 25°C. Des corrélations issues de ces graphes ont été établies et peuvent être utilisées pour estimer la saturation du carbonate de sodium, en fonction de la concentration en soude, et en fonction de la température jusqu'à 30°C (au-dessus, l'influence de la température est négligeable). Les différentes corrélations sont représentées graphiquement sur la Figure 3-8, et explicitées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Corrélations utilisées pour estimer la solubilité de Na₂CO₃ (exprimée sous forme de molalité en mol.kg⁻¹) dans une solution de soude, en fonction de la température et de la molalité en NaOH

Pour T ≥ 30 °C	$\psi_{Na_2CO_3}^{sat} = 0,03169 * \psi_{NaOH}^2 - 0,7259 * \psi_{NaOH} + 4,214$	Eq. 3-20
Pour T = 20 °C	pour 4,5 < $\psi_{NaOH} \leq 10$ mol.kg ⁻¹ : Eq. 3-20	Eq. 3-21
	pour $\psi_{NaOH} \leq 4,5$ mol.kg ⁻¹ : $\psi_{Na_2CO_3}^{sat} = 0,06317 * \psi_{NaOH}^2 - 0,4172 * \psi_{NaOH} + 2,065$	
Pour T= 0 °C	pour 8 < $\psi_{NaOH} \leq 10$ mol.kg ⁻¹ : Eq. 3-20	Eq. 3-22
	pour $\psi_{NaOH} \leq 8$ mol.kg ⁻¹ : $\psi_{Na_2CO_3}^{sat} = 0,002745 * \psi_{NaOH}^3 + 0,05141 * \psi_{NaOH}^2 - 0,2642 * \psi_{NaOH} + 0,6054$	
Pour $\psi_{NaOH} > 10$ mol.kg ⁻¹	$\psi_{Na_2CO_3}^{sat} = 0,15$	Eq. 3-23

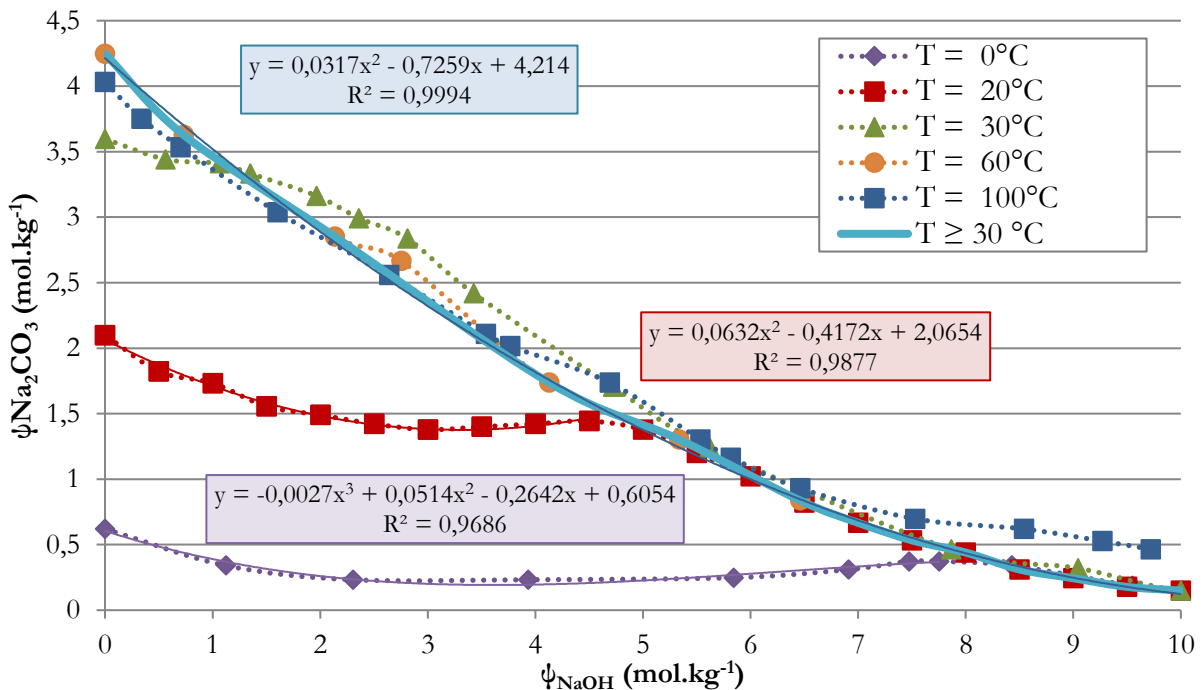


Figure 3-8. Corrélations utilisées pour estimer la solubilité du carbonate de sodium dans une solution de soude, pour différentes températures entre 0 et 100 °C

La masse volumique de la solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de sodium et du carbonate de sodium a été estimée en fonction de la température grâce au module ProPhyPlus2 du logiciel Simulis® Thermodynamics développé par PROSIM. Pour ce faire, le profil thermodynamique Sour

Water a été utilisé pour calculer la masse volumique du mélange H₂O-NaOH-Na₂CO₃ entre 0 et 80°C et pour des fractions molaires de Na₂CO₃ jusqu'à 4%, et de NaOH jusqu'à 15% en supposant l'extrapolation possible jusqu'à 30%. Les seuils de fractions molaires définis correspondent aux maxima évalués par le bilan matière dans la solution aqueuse.

A partir des données évaluées par ce logiciel, une relation permettant le calcul de la densité de la solution a été déduite en fonction des fractions molaires de NaOH et de Na₂CO₃ et de la température (T en K) dans les gammes précisées ci-dessus :

$$\rho_{solution} = a * x_{NaOH} + b * x_{Na2CO3} + c \quad (\text{en } kg.m^{-3})$$

$$\text{avec } a = -6,975 * 10^{-3} * T^3 + 6,843 * T^2 - 2239,4 * T + 2,489 * 10^5$$

$$b = -2,604 * 10^{-3} * T^3 + 2,635 * T^2 - 891,3 * T + 1,032 * 10^5$$

$$c = 988,3$$

Eq. 3-24

3. 3. 2. Calcul du facteur d'accélération E

Afin de pouvoir modéliser le flux de transfert de CO₂ dans les films liquide et gazeux, le nombre de Hatta (Danckwerts, 1970 ou Villermaux, 1985) est défini comme étant le rapport du flux de consommation maximal du réactif en présence de réaction N_R par le flux de transfert maximal par diffusion dans le film liquide N_D, selon l'équation 3-25 suivante (en considérant C_{CO₂,L} ≈ 0 et C_{OH-} ≈ C_{OH-,L}):

$$Ha = \frac{N_R}{N_D} = \frac{C_{CO2,i} \sqrt{k_{OH-} D_{CO2/L} C_{OH-,L}}}{k_L C_{CO2,i}} = \frac{\sqrt{k_{OH-} D_{CO2/L} C_{OH-,L}}}{k_L} \quad \text{Eq. 3-25}$$

avec : k_{OH-} la constante de vitesse de réaction (m³.mol⁻¹.s⁻¹),
 D_{CO₂,L} le coefficient de diffusion du CO₂ dans le liquide (m².s⁻¹),
 C_{OH-,L} la concentration des ions OH⁻ dans le liquide (mol.m⁻³).

Les profils de concentration des deux réactifs dans le liquide pour trois cas du nombre de Hatta, faible (Ha < 0,02), Ha grand (Ha > 3) et tendant vers l'infini (Ha → ∞) sont représentés sur la Figure 3-9. Ainsi on remarque que lorsque le flux de transfert dans le film liquide est grand devant la consommation par la réaction chimique, alors le nombre de Hatta est petit (N_D >> N_R). L'apport du réactif dans le film liquide est déterminé par la résistance liée à la réaction, qui a lieu essentiellement dans la masse de liquide, et dans le film liquide le gradient de concentration du réactif est négligeable (cf. a), comme on peut le voir sur la Figure 3-9 a. Par contre, si le flux de consommation par réaction chimique est plus important que ce que peut être transféré dans le film liquide, alors le nombre de Hatta est grand (N_R >> N_D), et la réaction a lieu essentiellement dans le film liquide (cf. Figure 3-9 b). Dans le cas où le nombre de Hatta tend vers l'infini (cf. Figure 3-9 c), la réaction est totale dans le film liquide et ceci correspond à une réaction instantanée ou infiniment rapide. Le nombre de Hatta permet donc de caractériser le régime cinétique dans lequel a lieu la réaction.

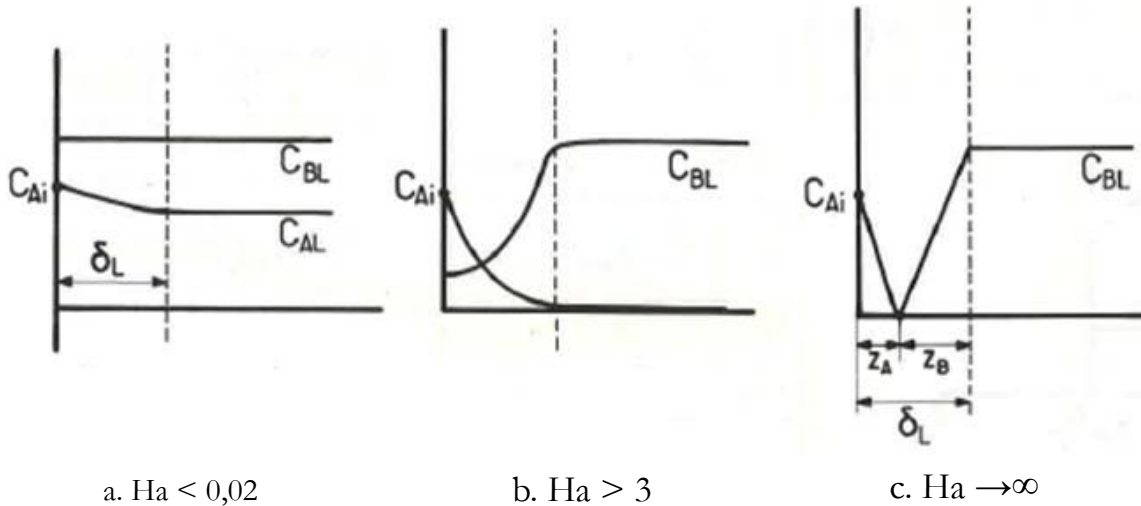


Figure 3-9. Profils de concentration des réactifs A (gaz) et B (liquide) dans le film liquide et la masse de liquide pour trois cas en fonction du nombre de Hatta

Dans le cas de l'absorption du CO_2 atmosphérique (≈ 390 ppm) à la surface de gouttelettes de soude concentrée (concentration de quelques mol.L^{-1}), on suspecte que la réaction soit du pseudo premier ordre (par rapport au réactif limitant, le CO_2). Pour le vérifier, le nombre de Hatta est comparé au facteur d'accélération limite, noté E_{lim} , qui correspond aux réactions dites infiniment rapides. Ce facteur d'accélération limite est défini par Villiermaux (1985) comme étant le facteur d'accélération correspondant à un nombre de Hatta tendant vers l'infini, et se calcule par :

$$E_{\text{lim}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{D_{\text{OH}^-/\text{L}} C_{\text{OH}^-/\text{L}}}{D_{\text{CO}_2/\text{L}} C_{\text{CO}_2,i}} \quad \text{Eq. 3-26}$$

avec : $D_{\text{OH}^-/\text{L}}$ le coefficient de diffusion des ions OH^- dans le liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Si ce rapport Ha/E_{lim} est petit devant l'unité, la réaction peut être considérée comme étant du pseudo premier ordre (par rapport au réactif limitant) selon les conditions opératoires, comme décrit par Danckwerts (1970). De plus, pour des valeurs élevées du nombre de Hatta ($Ha > 5$), et si la réaction chimique est considérée du pseudo premier ordre, elle a lieu entièrement dans le film liquide, et le facteur d'accélération E se calcule selon l'équation suivante:

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \approx Ha \text{ si } Ha > 5 \quad \text{Eq. 3-27}$$

Les paramètres de l'équation du modèle de transfert (Eq. 3-17) et les relations permettant de les estimer sont explicités ci-dessous.

♦ La constante de vitesse de réaction k_{OH^-} est calculée à partir de l'expression ci-dessous donnée par Pohorecki et Moniuk (1988), pour des valeurs de force ionique jusqu' à 6 mol.L^{-1} , à la température de 20°C uniquement :

$$\log \frac{k_{\text{OH}^-}}{k_{\text{OH}^-}^\infty} = 0,221 I - 0,016 I^2 \quad \text{Eq. 3-28}$$

avec : I la force ionique de la solution (mol.m^{-3}),

k_{OH}^{∞} la vitesse de réaction à dilution infinie ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$), fonction de la température T (en K) par la relation suivante, issue de Pohorecki et Moniuk (1988) :

$$\log k_{OH}^{\infty} = 11,895 - 2382/T \quad \text{Eq. 3-29}$$

Afin de pouvoir effectuer une extrapolation cohérente pour des forces ioniques supérieures à $6 mol \cdot L^{-1}$, l'expression ci-dessus a été linéarisée. En supposant que l'effet de la température est négligeable par rapport à celui de la concentration de la solution, la régression linéaire aboutit à la relation suivante qui sera utilisée dans la suite de l'étude :

$$k_{OH} = 4760 C_{OH,L} + 5240,8 \quad \text{Eq. 3-30}$$

◆ Le coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution de soude de concentration $C_{OH,L}$ est calculé à partir de la relation suivante issue des données expérimentales de Nijssing et al. (1959) :

$$D_{CO_2/L} = D_{CO_2/eau} \left(\mu_{eau} / \mu_{solution} \right)^{\alpha} \text{ avec } \alpha = 0,85 \quad \text{Eq. 3-31}$$

avec : $D_{CO_2/eau}$ le coefficient de diffusion de CO_2 dans l'eau pure ($m^2 \cdot s^{-1}$), fonction de la température T (en K) selon l'équation donnée par Pohorecki et Moniuk (1988) :

$$\log D_{CO_2/eau} = -8,1764 + \frac{712,5}{T} - \frac{2,591 \cdot 10^5}{T^2} \quad \text{Eq. 3-32}$$

μ_{eau} la viscosité de l'eau (en Pa.s) à la température T (en K), valeurs tabulées dans Lide (1998), et à partir desquelles la corrélation suivante a été établie :

$$\mu_{eau} = 4,394 * 10^{-7} T^2 - 4,515 * 10^{-5} T + 1,74 * 10^{-3} \quad \text{Eq. 3-33}$$

$\mu_{solution}$ la viscosité de la solution de soude (en Pa.s), en fonction de la concentration de NaOH C_{NaOH} (en $mol \cdot L^{-1}$) et la température T (en K), avec la corrélation suivante issue des données de Solvay (Solvay, 1967) :

$$\mu_{solution} = A_{\mu} e^{B_{\mu} C_{NaOH}}$$

$$\text{avec } A_{\mu} = 4,398 * 10^{-5} T^2 - 0,0352 T + 7,2657 \quad \text{Eq. 3-34}$$

$$B_{\mu} = 3,385 * 10^{-5} T^2 - 0,0243 T + 4,6144$$

◆ La concentration de CO_2 à l'interface côté liquide, $C_{CO_2,i}$, est supposée à l'équilibre avec la pression partielle $p_{CO_2,i}$ à l'interface. Cet équilibre est exprimé dans notre cas par la loi de Henry, en introduisant la constante de Henry du CO_2 : H ($bar \cdot L \cdot mol^{-1}$), ou solubilité :

$$p_{CO_2,i} = H C_{CO_2,i} \quad \text{Eq. 3-35}$$

La constante de Henry du CO_2 dans une solution de NaOH, qui varie en fonction de la force ionique du milieu, a été calculée à partir des données de Schumpe (1993), et de la relation proposée :

$$\log H/H^{\circ} = - \sum_{ion i} C_i (h_i + h_{gaz}) \quad \text{Eq. 3-36}$$

avec : H° solubilité du CO_2 dans l'eau, fonction de la température T par la relation suivante donnée dans Pohorecki et Moniuk (1988) avec T en K et H° en $mol \cdot L^{-1} \cdot bar^{-1}$:

$$\log H^{\circ} = 9,1229 - 5,9044 \cdot 10^{-2} T + 7,8857 \cdot 10^{-5} T^2 \quad \text{Eq. 3-37}$$

h_i et h_{gaz} , les contributions des ions i et du gaz ($L.mol^{-1}$), dont les valeurs sont issues de Schumpe (1993), et données dans le tableau suivant, à 25°C uniquement:

$h Na^+$	0,1171	$h OH^-$	0,0756
$h CO_3^{2-}$	0,1666	$h CO_2$	-0,0183

♦ Le coefficient de diffusion des ions OH^- dans une solution aqueuse de NaOH peut s'estimer à partir de l'expression ci-après donnée par Danckwerts (1970), faisant intervenir les conductivités ioniques des ions Na^+ et OH^- , respectivement notées λ_{Na^+} et λ_{OH^-} , et le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte γ , ainsi que la constante de Faraday F et celle des gaz parfaits R_{gaz} .

$$D_{OH^-/L} = \frac{2 R_{gaz} T}{F^2} \frac{\lambda_{Na^+} \lambda_{OH^-}}{\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}} \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C_{NaOH}} \right) \quad \text{Eq. 3-38}$$

Les valeurs du coefficient d'activité moyen γ sont issues du module ProphyPlus2 développé par PROSIM, et ont été calculées en utilisant le modèle thermodynamique Sour Water pour le calcul des coefficients d'activités, comme cela a été présenté dans la section 2. 2. 1. .

♦ On considère qu'au sein de la phase liquide la convection naturelle est le phénomène physique prépondérant pour quantifier les transferts de matière, car les autres phénomènes classiques comme la turbulence sont négligeables dans la goutte liquide, de diamètre de quelques micromètres. Le coefficient de transfert de matière en phase liquide k_L est calculé à partir du nombre de Sherwood Sh_L . Dans le cas de la convection naturelle dans une particule sphérique, le nombre de Sherwood est estimé à partir du nombre de Schmidt Sc_L et du nombre de Grashof Gr selon les expressions suivantes, données par Churchill (1983):

$$Sh_L = 2 + 0,569 (Sc_L Gr)^{1/4} \text{ pour } Sc_L \geq 0,7 \text{ et } Gr Sc_L < 10^8 \quad \text{Eq. 3-39}$$

avec : Sh_L nombre de Sherwood dans la phase liquide, défini par la relation suivante :

$$Sh_L = \frac{k_L R}{D_{CO_2/L}} \quad \text{Eq. 3-40}$$

Sc_L nombre de Schmidt dans la phase liquide, calculé par l'équation ci-dessous :

$$Sc_L = \frac{\mu_{solution}}{\rho_{solution} D_{CO_2/L}} \quad \text{Eq. 3-41}$$

Gr nombre de Grashof, qui est l'équivalent du nombre de Reynolds pour la convection naturelle, défini par la relation suivante :

$$Gr = \frac{8 g R^3 \rho_{solution} (\rho_{solution} - \rho_{air})}{\mu_{solution}^2} \quad \text{Eq. 3-42}$$

ρ_{air} masse volumique de l'air, considéré comme un gaz parfait, ce qui permet de la définir en fonction de la température par la relation ci-dessous :

$$\rho_{air} = \rho_{air,0} \frac{T}{T_0} \text{ avec } T_0 = 298K \text{ et } \rho_{air,0} = 1,18 \text{ kg.m}^{-3} \quad \text{Eq. 3-43}$$

Dans le Tableau 3-2 ci-après sont données les valeurs des variables calculées pour évaluer le nombre de Hatta et le facteur d'accélération, en fonction du taux de conversion de NaOH, pour une humidité relative de 50%, à une température de 20°C.

Tableau 3-2. Paramètres physiques du modèle pour le calcul du nombre de Hatta et du facteur d'accélération, en fonction du taux de conversion de NaOH

X_{NaOH}	0,000	0,200	0,400	0,600	0,800	0,999
$C_{\text{NaOH}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	9,85	7,63	5,58	3,73	1,86	0,01
$k_{\text{OH}^-} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$5,2 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^3$
$D_{\text{CO}_2/\text{L}} \text{ (m}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$k_L \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Ha	31,3	16,8	19,0	13,3	5,94	0,19
$D_{\text{OH}^-/\text{L}} \text{ (m}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$	$6,23 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
$C_{\text{CO}_2,i} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$4,4 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^6$	$7,8 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^5$
E_{lim}	$8,6 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^9$	$4,0 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^4$
Ha / E_{lim}	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
E	31,3	16,8	19,0	13,3	5,94	1,01

Puisque le rapport $\text{Ha} / E_{\text{lim}}$ est très inférieur à l'unité, on peut considérer d'après Villermaux (1985) que la réaction de carbonatation dans les conditions étudiées est du pseudo 1^{er} ordre par rapport au CO_2 (large excès de NaOH), et le facteur d'accélération a été calculé par l'équation Eq. 3-27 présentée au début de cette section.

L'évolution du facteur d'accélération avec le taux de conversion permet de montrer que la réaction a une influence de plus en plus faible sur l'étape d'absorption réactive, car il diminue globalement entre le début et la fin de la réaction, comme il est possible de le voir sur la Figure 3-10. Sur cette figure sont représentées les courbes d'évolution du facteur E avec le taux de conversion de NaOH pour cinq valeurs d'humidité relative, entre 20 et 80%, à 20°C. Ceci est cohérent avec le modèle d'absorption réactive étant donné que la concentration en soude dans la particule est le moteur de l'accélération de l'absorption et que la quantité de soude diminue au fur et à mesure de la carbonatation. C'est aussi pourquoi, plus l'humidité relative est élevée (à température donnée), plus le facteur d'accélération E est faible du fait de la concentration en soude plus faible.

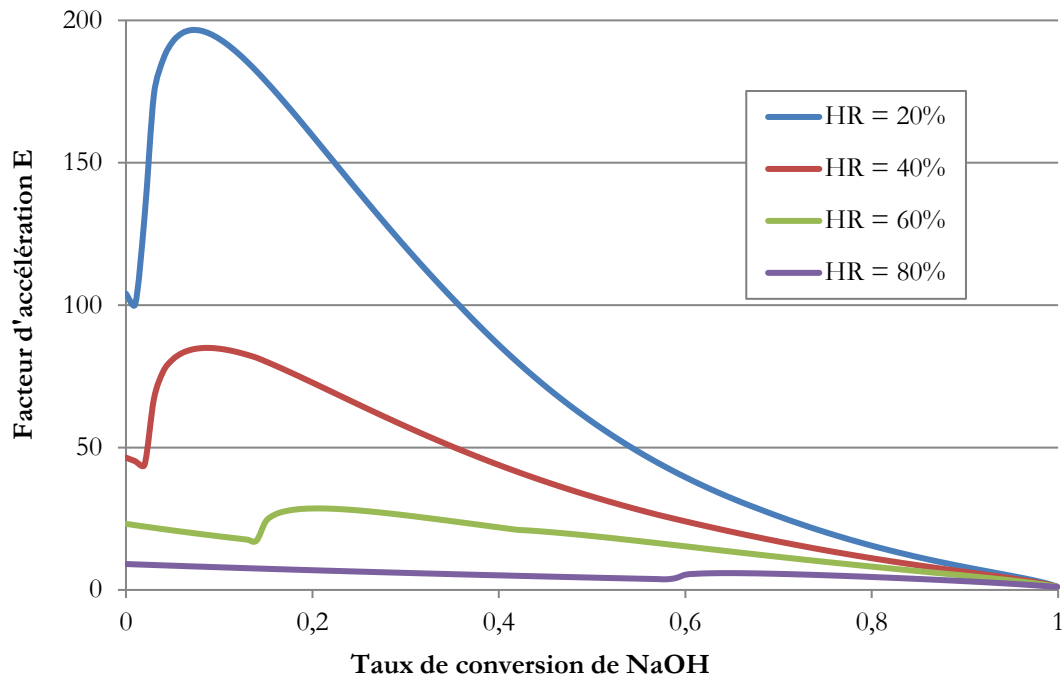


Figure 3-10. Influence de l'humidité relative (à 20°C) sur l'évolution du facteur d'accélération E en fonction du taux de conversion de NaOH

Cependant, l'évolution de ce facteur E selon le taux de conversion des aérosols de NaOH n'est pas monotone : on observe sur cette Figure 3-10, que les quatre courbes d'évolution présentent un minimum local, puis un maximum, et une décroissance finale. La localisation du minimum local et du maximum dépend de l'humidité relative. En effet, le minimum local correspond au début de la cristallisation du carbonate de sodium Na_2CO_3 qui varie selon l'humidité relative via la solubilité du carbonate. La croissance du facteur E qui suit correspond à l'augmentation du rayon externe de la particule R (jusqu'à là constant), car elle induit une diminution du coefficient de transfert k_L (cf. Eq. 3-3), qui est inversement proportionnel au facteur d'accélération E.

L'évolution des variables entrant dans le calcul du facteur d'accélération E en fonction du taux de conversion est représentée sur la Figure 3-11. Les variables ont été adimensionnées par rapport à leur maximum pour permettre une représentation des résultats avec une échelle commune (l'ordre de grandeur de chaque paramètre peut être lu dans le Tableau 3-2).

On observe grâce au graphe ci-après que le coefficient de transfert côté liquide k_L est la variable la plus influente sur le facteur d'accélération E, ce qui est cohérent avec les expressions 3-25 et 3-27 qui montrent que le facteur E est inversement proportionnel au carré du coefficient de transfert k_L alors qu'il est proportionnel aux autres variables. L'inverse du coefficient de transfert côté liquide $1/k_L$ diminue globalement avec le taux de conversion de NaOH mais présente un maximum local correspondant à l'augmentation du rayon de la particule au début de la cristallisation du carbonate de sodium. Puis, comme cette augmentation du rayon R s'atténuant avec le taux de conversion, la compétition entre ce rayon et le produit $\text{Sh}_L \cdot \text{D}_{\text{CO}_2/\text{L}}$ (cf. Eq 3-40) revient en faveur de ce produit entraînant la diminution observée du facteur $1/k_L$.

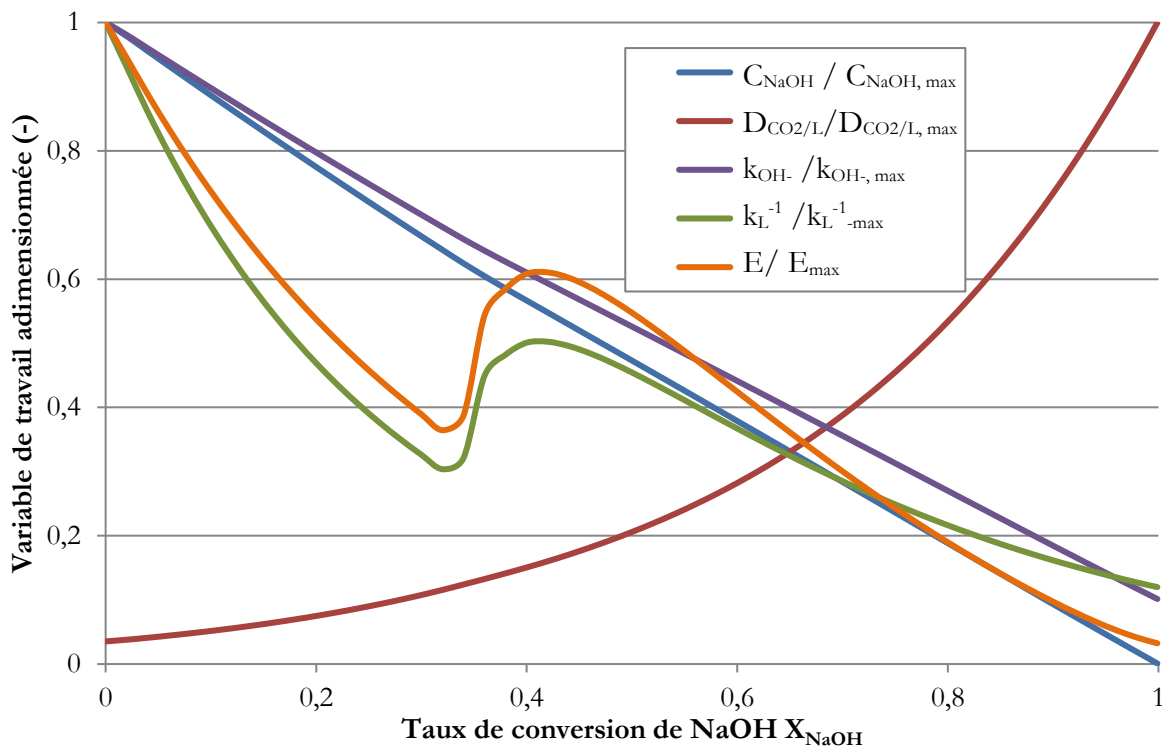


Figure 3-11. Evolution des variables de travail adimensionnées entrant dans le calcul du facteur d'accélération E en fonction du taux de conversion de NaOH

3. 3. 3. Taux de surface

Le produit du taux de surface accessible au niveau de la surface extérieure de NaOH, noté τ_{surf} , et de la surface externe de rayon R est égal à l'aire interfaciale accessible pour l'absorption réactive du CO₂ dans la solution aqueuse de soude qui constitue les aérosols.

Etant donné l'influence des conditions atmosphériques (humidité relative et température) et du diamètre initial des aérosols au point de rejet sur les paramètres du modèle cinétique, il est supposé que ces conditions extérieures impactent aussi le taux de surface accessible τ_{surf} . Par exemple, la cristallisation du carbonate de sodium peut différer selon l'humidité relative et la température, influant ainsi sur l'agencement et la taille des cristallites de Na₂CO₃ et par conséquent sur la surface disponible pour l'absorption. De plus, de par la construction du modèle cinétique (cas 1 – cf. Figure 3-5), le taux de surface accessible est également fonction du taux de conversion de NaOH, car il diminue au fur et à mesure de la carbonatation par remplissage progressif des pores.

Cependant, après une recherche bibliographique, il n'existe pas à notre connaissance de modèle disponible pour évaluer ce taux de surface accessible applicable au cas de la couche de carbonate de sodium se formant en surface des aérosols de soude de taille micronique. C'est pourquoi, la démarche retenue consiste à ajuster ce paramètre sur une gamme d'humidité relative la plus large possible, par rapport aux résultats expérimentaux disponibles de Subramanian *et al.* (2009), de Cherdron *et al.* (1984) et de Hofmann *et al.* (1979), en considérant une diminution progressive (entre 1 et 0) au fur et à mesure que la couche de Na₂CO₃ se développe à la surface des aérosols (après saturation du composé). Toutefois, la validation du modèle cinétique présentée dans le chapitre 5

sera effectuée sur une série de résultats expérimentaux, issus de nouvelles campagnes d'essais réalisées spécifiquement dans le cadre de cette thèse, sur le dispositif CATANA présenté dans le chapitre suivant.

3. 4. Etude de sensibilité des variables d'entrée du modèle sur le temps de conversion

Dans le but de tester la cohérence du modèle cinétique proposé, une étude de sensibilité de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps par rapport aux trois données d'entrée du modèle (granulométrie des aérosols, température et humidité relative extérieures) est présentée ci-après. Pour cette étude de sensibilité, le taux de surface accessible, τ_{surf} , a été fixé à une valeur constante de 100%), son estimation étant effectuée dans le chapitre 5 lors de la validation du modèle cinétique. C'est pourquoi les temps de conversion de NaOH qui sont donnés dans ce paragraphe ne sont pas à rapprocher des données expérimentales disponibles, mais sont utilisés pour étudier qualitativement l'influence des principaux paramètres.

3. 4. 1. Etude de sensibilité par rapport à l'humidité relative atmosphérique

L'étude de sensibilité par rapport à l'humidité relative est effectuée, en fixant un diamètre de particules sèches d_p de 1 micron (avant hydratation), et une température de 20°C, sur la gamme d'humidités relatives comprises entre 20 et 80%. Sur la Figure 3-12 est représentée l'influence de l'humidité relative atmosphérique sur l'évolution du taux de conversion de NaOH en fonction du temps.

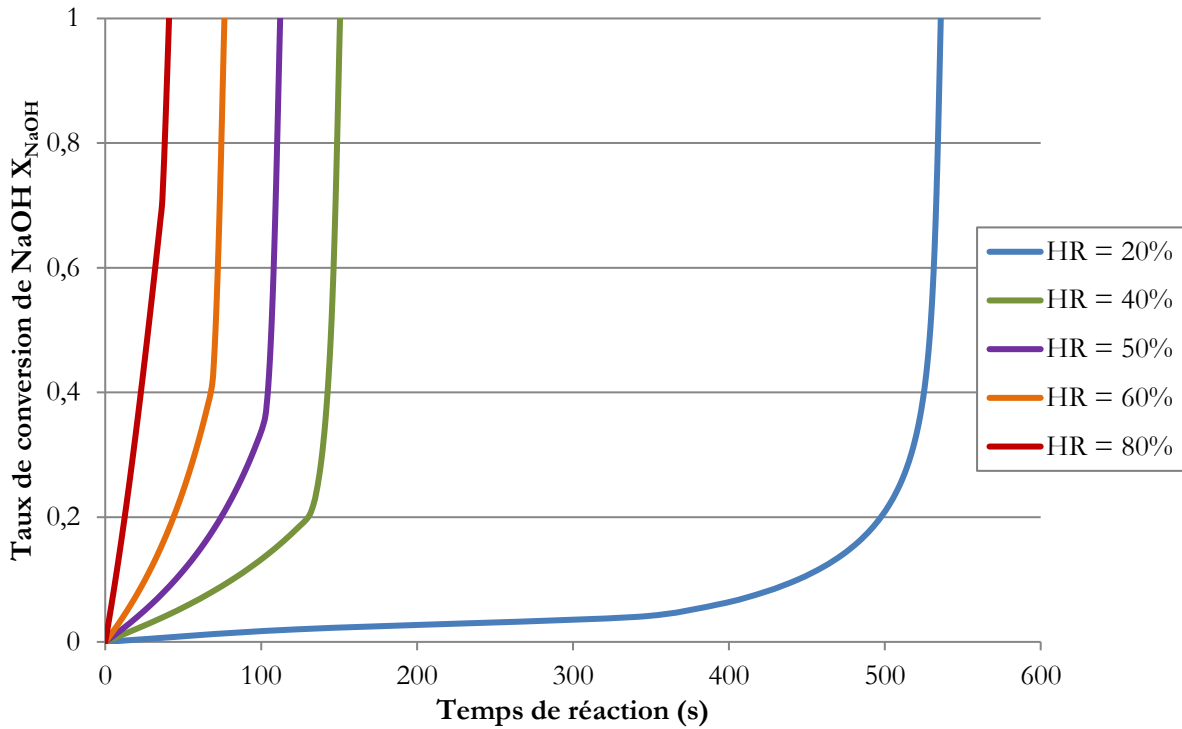


Figure 3-12. Influence de l'humidité relative sur l'évolution du taux de conversion X_{NaOH} en fonction du temps à 20°C (taux de surface accessible constant = 100%)

Comme attendu par la construction du modèle cinétique basé sur l'absorption réactive, on remarque plus l'humidité relative est élevée, plus la carbonatation des aérosols est rapide. Cette conclusion est en accord avec les données expérimentales de la littérature (Hofmann *et al.*, 1979 ; Cherdron *et al.*, 1984 et Anantha Narayanan *et al.*, 2015). Cependant, on remarque une accélération du taux de conversion de NaOH avec le temps de réaction, alors qu'expérimentalement un ralentissement progressif est observé expérimentalement. En effet la résistance au transfert en phase liquide $1/(k_L \cdot E)$ diminue avec le taux de conversion de manière plus importante que le gradient de concentration de la soude, entraînant une augmentation de la densité de flux de transfert N_L (cf. Eq. 3-10), car il est considéré que l'aire interfaciale pour l'absorption est égale à la surface de la particule ($\tau_{surf} = 100\%$).

Néanmoins, comme le taux de surface accessible n'a pas été pris en compte dans cette étude de sensibilité, cette conclusion sera à confirmer avec la prise en compte de l'estimation de cette variable (en fonction du taux de conversion et des conditions extérieures) dans le chapitre 5.

3. 4. 2. Etude de sensibilité par rapport au diamètre des aérosols

L'étude de sensibilité par rapport à l'humidité relative est effectuée, en fixant la température extérieure à 20°C et l'humidité relative à 50%, sur la gamme de diamètres des particules sèches de NaOH comprise entre 0,1 et 5 microns. Sur la Figure 3-13 est représentée l'influence du diamètre des aérosols avant hydratation sur l'évolution du taux de conversion de NaOH en fonction du temps.

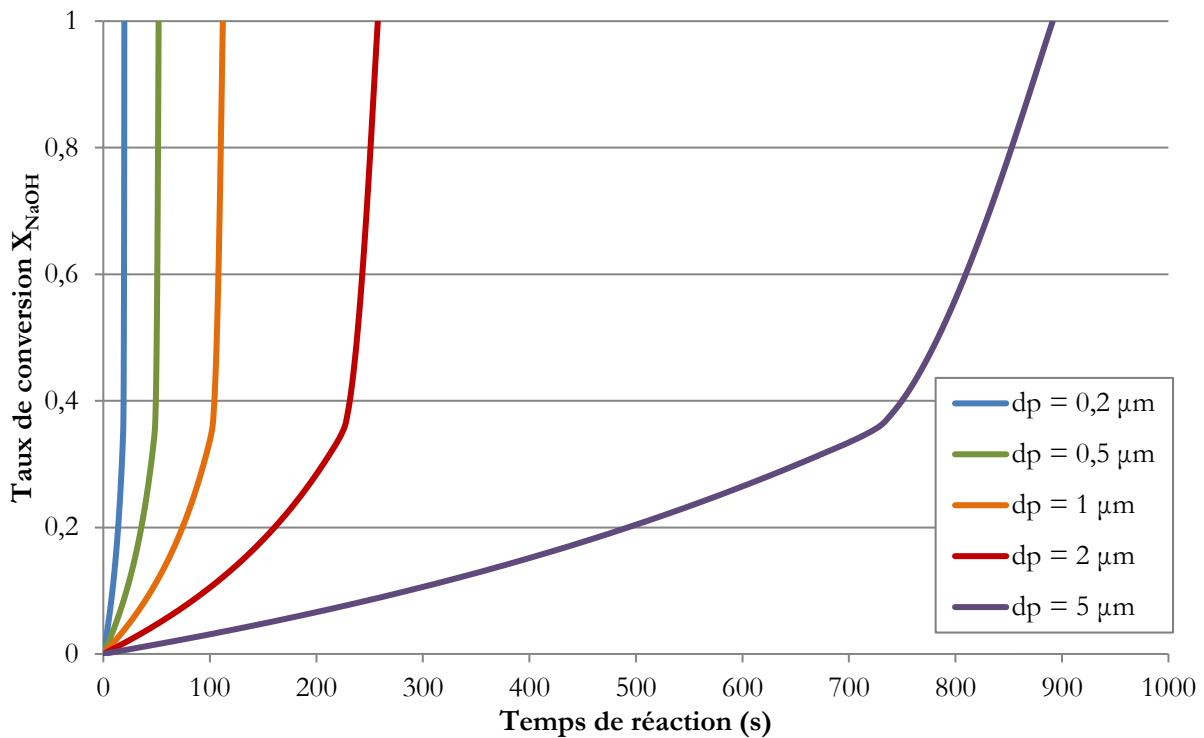


Figure 3-13. Influence du diamètre initial des particules sèches d_p sur l'évolution du taux de conversion X_{NaOH} en fonction du temps à 20°C et à 50% d'humidité relative (avec un taux de surface accessible constant = 100%)

D'après la Figure 3-13, on observe que plus le diamètre des particules sèches est grand, plus la carbonatation des aérosols est lente, ce qui est cohérent car ce diamètre de particules sèches impacte directement le rayon de la particule externe R et aussi car la quantité de soude à convertir est plus grande (même si la surface d'absorption est plus élevée).

3. 4. 3. Etude de sensibilité par rapport à la température extérieure

L'étude de sensibilité par rapport à la température extérieure est effectuée, en fixant un diamètre des particules sèches d_p de 1 micron (avant hydratation), et une humidité relative de 50%, sur la gamme de température comprise entre 0 et 80°C. La plage de température est plus étendue que celle mesurée lors d'essais de feux de sodium avec dispersion des aérosols (cf. section 1. 2. 1.) pour permettre l'utilisation des données expérimentales de notre étude pour lesquelles la température de l'enceinte atteint environ 80 °C. Sur la Figure 3-14 est représentée l'influence de la température de l'air sur l'évolution du taux de conversion de NaOH en fonction du temps.

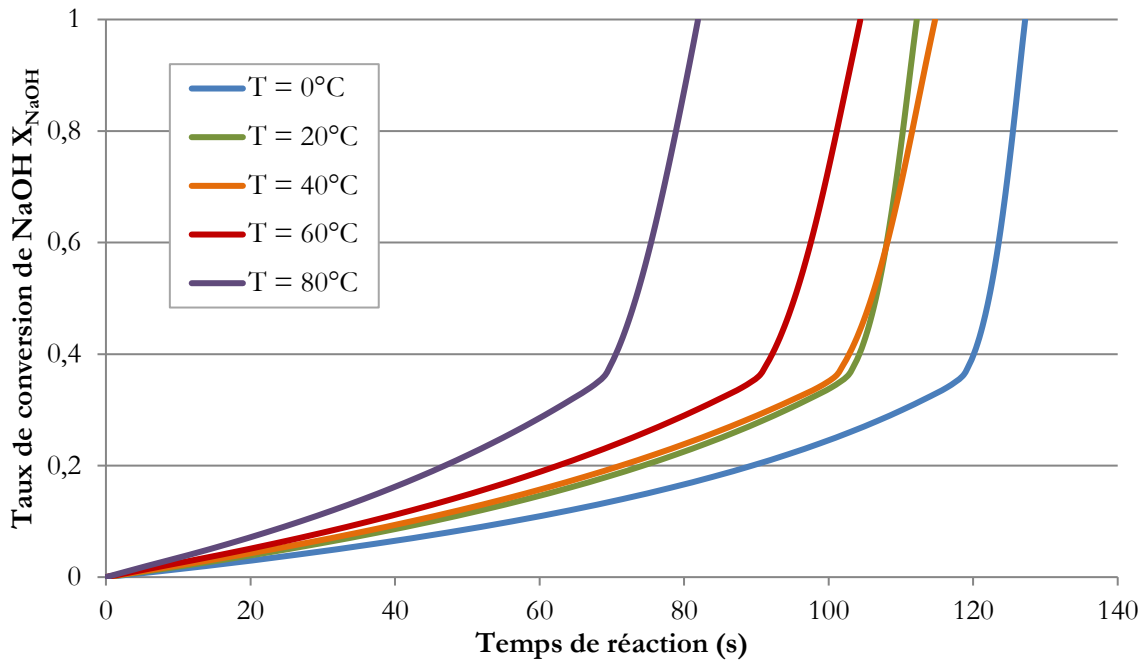


Figure 3-14. Influence de la température extérieure sur l'évolution du taux de conversion X_{NaOH} en fonction du temps à $20^\circ C$ et à 50% d'humidité relative, sans prise en compte du taux de surface accessible

A partir de la Figure 3-14, on observe que plus la température est élevée, plus la carbonatation des aérosols de NaOH est rapide, ce qui est en accord avec l'influence de ce paramètre dans l'équation du modèle (Eq. 3-17). Cependant, on remarque sur la Figure 3-15 que plus la température est élevée, plus le facteur d'accélération est faible, comme cela a été observé sur l'influence de l'humidité relative sur ce facteur E (cf. Figure 3-10).

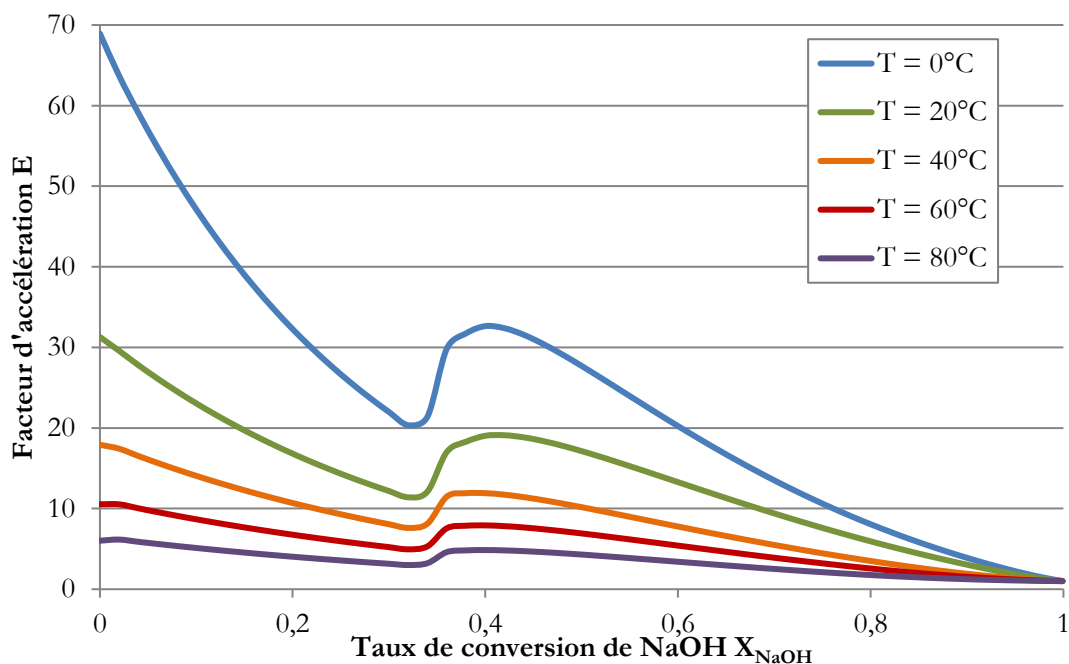


Figure 3-15. Influence de la température sur l'évolution du facteur d'accélération E en fonction du taux de conversion pour un diamètre de particule de 1 micron, et pour 50% d'humidité relative

La diminution du facteur d'accélération E entraîne un ralentissement de la cinétique, mais elle est compensée par l'augmentation du coefficient de transfert k_L avec la température. Cet effet compensatoire conduit à une cinétique plus rapide quand la température augmente, quand on ne prend pas en compte l'évolution du taux de surface accessible.

3. 5. Conclusion

Deux approches de modélisation ont été analysées consécutivement, la première basée sur le modèle à cœur rétrécissant et la seconde sur l'absorption réactive, en s'appuyant sur l'étude thermodynamique du système NaOH-H₂O-CO₂. L'étude de la première approche a permis de mettre en avant des incohérences. La première concerne l'influence globale de l'humidité relative sur le diamètre initial des aérosols et sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps. La seconde incohérence se rapporte à la valeur du coefficient de diffusion effective ajusté qui n'est pas en accord avec les phénomènes physiques considérés. Ces incohérences sont liées à l'utilisation du modèle à cœur rétrécissant adapté pour modéliser les réactions entre un gaz et un solide, alors que les aérosols sont constitués de solution aqueuse, comme l'analyse de l'état initial l'a montré.

C'est pourquoi, la seconde approche a été proposée, elle est basée sur l'absorption réactive adaptée pour les réactions gaz-liquide. Par cette approche, un phénomène supplémentaire est pris en compte : l'absorption du CO₂ à la surface de la solution de soude, favorisée par la progression de la réaction de carbonatation, via l'introduction du facteur d'accélération E . Les variables du modèle ont été précisées et leur évaluation a été décrite en détail selon le taux de conversion, l'humidité relative et la température de l'atmosphère.

L'influence des trois données d'entrée (température, humidité relative et granulométrie des aérosols) sur le modèle cinétique a montré qu'une température plus élevée accélère la carbonatation, tout comme un plus faible diamètre de particule sèche ou une atmosphère plus humide. Même si cette dernière tendance concernant l'influence de l'humidité relative est bien vérifiée par le modèle basé sur l'absorption réactive, elle est à confirmer dans le chapitre 5 avec la prise en compte du taux de surface accessible (réalisée par l'ajustement avec les données expérimentales de la littérature).

Afin de pouvoir valider le modèle cinétique et l'estimation empirique du taux de surface accessible, une série de nouvelles données expérimentales relatives à la carbonatation d'aérosols issus d'un feu de sodium et dans des conditions opératoires mieux maîtrisées est donc nécessaire . L'étude expérimentale réalisée lors de cette thèse pour analyser la cinétique de conversion de ces aérosols et fournir les résultats expérimentaux nécessaires est présentée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4

Etude expérimentale de la carbonatation des aérosols issus d'un feu de sodium

Afin de valider le modèle cinétique, il est nécessaire d'acquérir des données expérimentales supplémentaires de suivi cinétique de la carbonatation d'aérosols dans des conditions mieux contrôlées permettant de relier la cinétique mesurée à la composition de l'atmosphère gazeuse autour des aérosols. Comme annoncé dans le chapitre précédent, la démarche adoptée pour le développement du modèle consiste à utiliser les données expérimentales de la littérature, pour estimer l'évolution de l'aire interfaciale accessible (taux de surface) entre l'atmosphère gazeuse et la surface accessible de solution de soude, qui est un paramètre nécessaire à l'utilisation du modèle. C'est pourquoi une étude expérimentale dédiée a été menée en complément avec un nouveau dispositif expérimental, afin de disposer de résultats suffisamment détaillés (avec un suivi des conditions réelles de l'essai) pour permettre cette validation.

Ce chapitre présente ainsi la description du dispositif expérimental mis en place en spécifiant notamment les objectifs et le déroulement des essais. L'ensemble de la méthode d'exploitation des résultats expérimentaux est ensuite décrit afin de préciser comment sont établies les courbes de suivi cinétique, ainsi que les valeurs moyennes des paramètres opératoires associés. Grâce à ces données, l'analyse quantitative de l'influence des deux principaux paramètres opératoires, à savoir la température et l'humidité relative, est proposée. Enfin, les caractérisations physiques des aérosols issus de feux de sodium, notamment à l'aide d'imagerie MEB (microscope électronique à balayage), sont présentées et analysées.

4. 1. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place lors de notre étude est décrit ci-dessous, en exposant tout d'abord les objectifs des essais de suivi des aérosols, puis en donnant le déroulement type des essais de suivi cinétique.

4. 1. 1. Objectifs des essais de suivi des aérosols

Pour quantifier l'influence de l'humidité et de la température sur la cinétique de carbonatation d'aérosols issus d'un feu de sodium, il est nécessaire de produire des aérosols dans un laps de temps relativement court par rapport à la durée du suivi cinétique. De plus, il s'agit de maintenir les aérosols en suspension dans une atmosphère réactive contrôlée (concentrations en réactifs O_2 , H_2O , et CO_2) avant d'effectuer les prélèvements d'aérosols à des temps donnés. Pour figer la progression des réactions chimiques avec l'atmosphère réactive, les prélèvements d'aérosols sont immédiatement balayés par un gaz inerte. Après pesée des échantillons, leur analyse chimique est réalisée dans la foulée. Un balayage de la chambre d'aérosols par le gaz réactif humidifié est piloté par une analyse en continu de la composition gazeuse. Il permet d'assurer à la fois le renouvellement des composants du gaz réactif et la mise en suspension des aérosols. Un système de contrôle commande définit le débit du gaz humide et son humidité relative afin de compenser la disparition des gaz réactifs (O_2 , H_2O , et CO_2) et de tenir compte d'une possible augmentation de température du système. Des mesures de température, d'hygrométrie et de concentration des gaz composant l'atmosphère sont réalisées à l'aide d'un hygromètre et d'un spectromètre de masse, de la marque

Hidden Analytical piloté par le logiciel MassSoft. Un enregistrement des données mesurées par les différents instruments énoncés est également effectué par le logiciel de supervision.

Des essais supplémentaires sont effectués pour permettre la caractérisation physique des aérosols issus de feux de sodium, qui sont prélevés soit par sédimentation, soit par filtration mais sans analyse chimique.

Dans le cadre de cette étude expérimentale, on souhaite quantifier l'influence de l'humidité relative (à une température donnée) dans la gamme comprise entre 10 et 90%, pour au moins 4 valeurs différentes d'humidité, et celle de la température, pour au moins deux valeurs différentes. Afin d'évaluer la reproductibilité des mesures, chaque jeu de conditions expérimentales (température, humidité) est testé deux fois, dans la mesure du possible. Quelques essais supplémentaires ont été nécessaires afin de produire des aérosols pour étudier leurs caractéristiques physiques, par des analyses de Diffraction des Rayons X (DRX), d'absorption-désorption à l'azote (par la méthode BET), et d'imageries MEB. Par conséquent une vingtaine d'essais ont été réalisés pour mener à bien notre étude.

4. 1. 2. Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place lors de cette étude est issu d'un premier dispositif existant, dénommé CATANA (CApteurs Testés Aérosols Na) développé au départ pour tester la sensibilité de capteurs de détection d'aérosols issus d'un feu de sodium (environ 10 g de sodium), et qui a été adapté pour répondre aux objectifs de notre étude.

Le dispositif CATANA est composé de deux parties démontables, recouvertes d'isolant thermique (100 mm de laine de roche). La partie supérieure (chambre d'aérosols) présente un volume de 40 L, elle peut être chauffée par un cordon chauffant fixé sur la paroi externe. Elle est équipée sur le dessus de trois ouvertures circulaires (diamètre de 100 mm) permettant le raccordement des arrivées de gaz ou bien des lignes de prélèvement ainsi que le branchement de capteurs divers. La partie inférieure possède un compartiment renfermant le creuset de sodium ainsi qu'un système de balayage en gaz inerte ; elle est chauffée par une plaque électrique disposée en dessous du dispositif. Un obturateur manuel permet d'isoler le compartiment sodium par rapport à l'atmosphère réactive de la chambre d'aérosols. Pour démarrer la combustion, l'ouverture de l'obturateur permet de mettre en contact le sodium liquide chauffé par la plaque avec l'atmosphère contenue dans la partie supérieure. Le schéma de principe de l'enceinte est représenté sur la Figure 4-1.

Pour pouvoir répondre aux objectifs des essais de suivi cinétique, le dispositif existant a été adapté, en intégrant un système de mélangeur gazeux combinant un générateur de vapeur avec un apport de gaz sec à débit variable, l'ensemble étant relié à un système de contrôle-commande et à des instruments de mesure (température, hygromètre, spectromètre de masse). Par ailleurs, la chambre d'aérosols est reliée à une platine de prélèvement d'aérosols par filtration et de conditionnement sous gaz inerte.

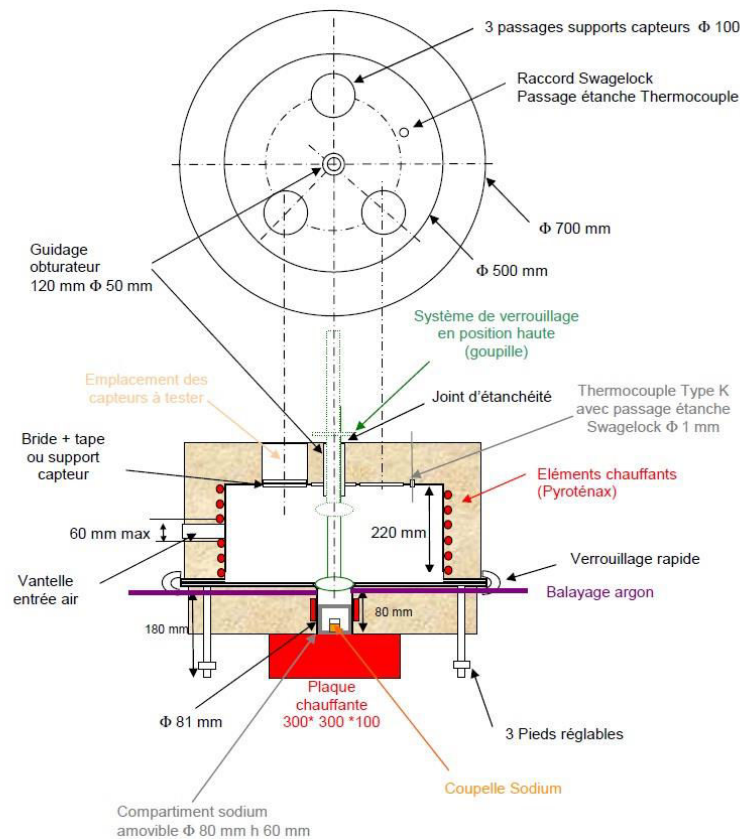


Figure 4-1. Schéma de principe du dispositif CATANA existant (sans adaptations)

Par rapport au dispositif existant, les aménagements réalisés pour les essais de suivi cinétique d'aérosols sont schématisés sur la Figure 4-2 et sont classés en deux groupes d'équipements :

- ◆ le système de contrôle et régulation de l'atmosphère dans la chambre d'aérosols intégrant notamment un système mélangeur / générateur de vapeur pour la préparation du mélange gazeux humidifié,
- ◆ le système de prélèvement (par filtration) et de conditionnement des aérosols.

Le schéma procédé et des photos du dispositif avec les aménagements (CATANA 2) sont donnés en Annexe 7.

La chambre de combustion (en dessous de l'obturateur) et la chambre d'aérosols étant en contact, le chauffage du sodium jusqu'à une température de 300°C environ (pour permettre sa combustion) entraîne dans la chambre d'aérosols une augmentation de température relativement importante et liée à l'usage initial du dispositif CATANA. C'est pourquoi, les essais réalisés ne sont possibles qu'à des températures de l'ordre de 60 °C minimum, afin de pouvoir contrôler partiellement la température de la chambre d'aérosols.

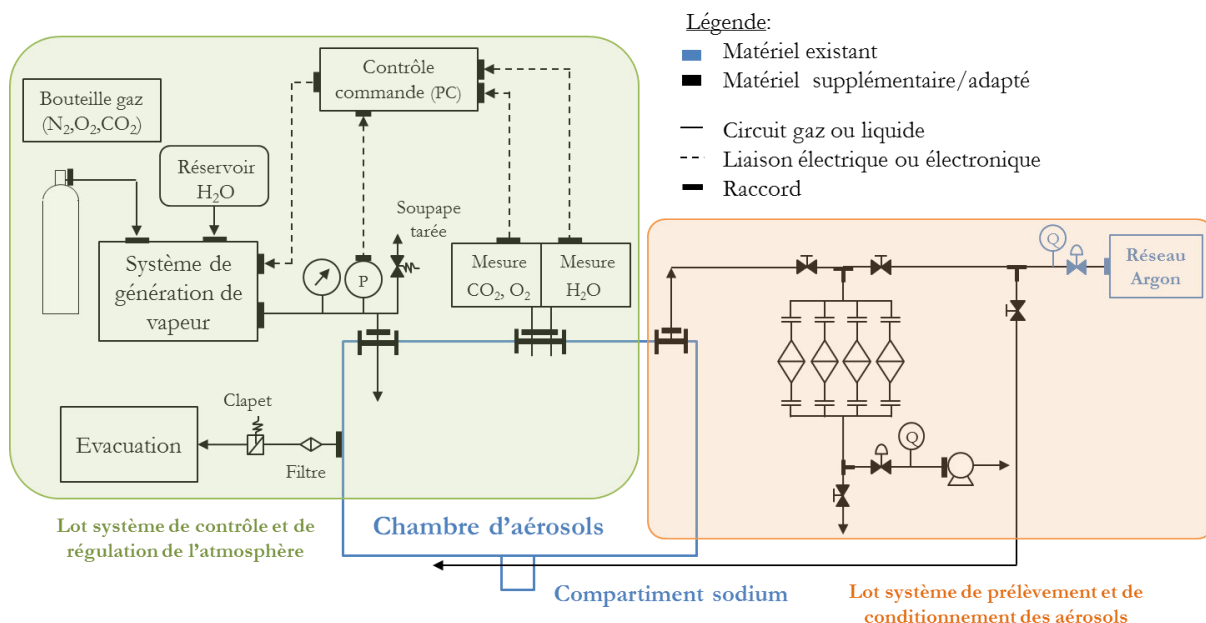


Figure 4-2. Schéma de principe du dispositif CATANA 2 avec les aménagements apportés

Systeme de Contrôle et de Régulation :

Lors de la combustion du sodium, des aérosols d'oxyde de sodium sont formés (par réaction avec l'oxygène O_2) et vont ensuite réagir avec l'humidité (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère environnante. Pour permettre le contrôle de l'atmosphère, les concentrations de ces trois composés sont mesurées en continu à l'aide d'un spectromètre de masse pour l'oxygène et le dioxyde de carbone, et d'un hygromètre pour la vapeur d'eau. Ces deux appareils de mesure sont protégés des aérosols par un filtre poreux, ce qui peut induire des temps de réponse plus longs lors de l'analyse des gaz.

Afin de compenser la consommation des réactifs gazeux (O_2 , H_2O et CO_2) tout au long de l'essai, un apport de gaz contenant ces réactifs est effectué et asservi aux mesures de concentrations pour maintenir la composition souhaitée. Pour maintenir les aérosols en suspension sans en perdre trop par le balayage, le taux de renouvellement du gaz doit être compris entre 1 et 3, soit un débit total gazeux compris entre 40 et 120 L/h. Pour permettre d'atteindre une humidité relative de 90% à la température de $60^\circ C$, la gamme de débit prévue pour l'alimentation du mélange gazeux sec est comprise entre 40 et 100 L/h, et celle pour le débit d'eau est comprise entre 0 et 12 g/h. La composition du gaz sec a été choisie telle que la combustion du sodium soit la plus rapide possible, tout en conservant la proportion de CO_2 atmosphérique, ce qui conduit à la composition suivante : 50% vol d'oxygène, 390 ppm de CO_2 complété à l'azote.

La température de fonctionnement de l'enceinte du dispositif CATANA 2 et d'injection du gaz humide est maintenue à $60^\circ C$ minimum (par un système de chauffe si nécessaire). L'évacuation des surpressions de gaz hors de l'enceinte s'effectue par un clapet anti-retour, protégé des aérosols en amont par un filtre et suivi d'un tuyau pour évacuer le gaz à proximité du système d'extraction en place dans l'installation utilisée.

Système de Prélèvement et de Conditionnement

Ce système est conçu pour effectuer des prélèvements à des temps donnés par filtration, sur des filtres en fibre de verre compatibles au dépôt d'hydroxyde de sodium et résistant à la température. Les unités de prélèvement permettent une filtration en ligne et le conditionnement direct des échantillons sous atmosphère inerte par la présence de vannes d'isolement à leurs extrémités, et grâce à un court balayage d'argon (moins de 10 secondes) immédiatement après la fin du prélèvement. Les prélèvements sont effectués sur une durée entre 30 et 60 secondes, à des intervalles qui sont définis avant chaque essai. La durée du prélèvement est optimisée pour qu'elle soit suffisante pour prélever une masse d'aérosols minimum sans perturber les concentrations des gaz dans la chambre. Le débit de la pompe, qui permet l'aspiration de l'atmosphère de la chambre s'effectue à un débit de 240 L.h^{-1} (pour l'air), et le balayage en argon des unités de prélèvement se fait au débit de 42 L.h^{-1} environ (pour l'argon).

En prenant en compte les contraintes liées au dispositif initial et les aménagements apportés, l'influence de la température de l'enceinte a été étudiée pour les trois valeurs suivantes : 50°C , 60°C et 80°C . L'influence de l'humidité relative est analysée pour les six valeurs suivantes : 10%, 20%, 40%, 50%, 60% et 70%. Les humidités relatives plus élevées ne sont pas étudiées car le risque de condensation dans l'ensemble du système est trop élevé, bien que les lignes soient calorifugées et en partie chauffées.

4. 1. 3. Principe et déroulement des essais expérimentaux

Le principe des essais de suivi cinétique des aérosols est le suivant : après l'installation du matériel, une phase de préparation de l'essai a lieu durant laquelle le sodium est mis en place et chauffé sous balayage d'argon, tandis que les conditions d'atmosphère sont établies dans la chambre d'aérosols isolée du compartiment sodium. La production d'aérosols est assurée durant un court laps de temps (de l'ordre d'une minute) par combustion du sodium, rendue possible par la mise en contact du compartiment sodium avec l'atmosphère de la chambre d'aérosols. Le prélèvement d'échantillons d'aérosols et leur conditionnement sous argon sont ensuite réalisés à des temps successifs. Enfin les échantillons prélevés sur des supports de filtration sont récupérés en boîte à gant pour maintenir leur conditionnement, puis pesés et leur composition chimique est analysée par titration acido-basique suivie par conductimétrie, dont les détails sont donnés dans la section 4. 2. 1.

➤ Préparation de l'essai

La préparation de chaque essai cinétique commence par la mise en place du sodium dans le compartiment sous balayage d'argon, et son chauffage, suivi de l'installation du calorifuge sur les zones concernées et des unités de prélèvement (avec des supports de filtration préalablement pesés). Une fois le générateur de vapeur et les lignes d'alimentation chauffés, les conditions (température et composition de l'atmosphère par balayage du gaz humidifié) expérimentales dans la chambre d'aérosols sont établies. L'enregistrement des données issues des différents instruments de mesure est démarré à ce stade et est arrêté à la fin du dernier prélèvement d'aérosols.

➤ Production d'aérosols

Quand le sodium est suffisamment chaud (environ 300°C), et que les conditions expérimentales sont atteintes, la combustion du sodium est possible par la mise en contact du sodium avec l'atmosphère réactive. Pour cela le balayage d'argon est arrêté, l'argon restant dans le compartiment est soutiré par la pompe (à travers une unité de prélèvement pour protéger la pompe de la présence d'aérosols) et l'obturateur manuel est soulevé en position haute. Dans les cas où la production d'aérosols par la combustion du sodium n'est pas instantanée (en raison de la présence d'impuretés), un agitateur fixé sur l'obturateur permet de briser la couche d'oxyde formée en surface afin de remettre en contact le sodium liquide avec l'atmosphère réactive. Pour tous les essais, la durée de production d'aérosols est limitée à 1 minute (à partir de l'instant où les aérosols sont observés en sortie de la chambre), grâce à la descente de l'obturateur, l'arrêt du chauffage du compartiment sodium et la mise en service du balayage d'argon. Cette phase de combustion s'accompagne d'une augmentation de température de la chambre d'aérosols, et de la diminution de la concentration gazeuse en oxygène, en eau et de manière moins importante en dioxyde de carbone.

➤ Suivi cinétique : prélèvements et conditionnement d'aérosols

Les prélèvements d'aérosols sont effectués à des temps fixés au début de l'essai et sur une durée de 30 secondes, à un débit de 4 L.min⁻¹, afin de ne pas soutirer un volume trop grand d'atmosphère, et donc de perturber les conditions expérimentales. Ces paramètres ont été définis dans le but d'obtenir une masse d'échantillon minimum d'environ 20 mg, ce qui se situe dans la gamme acceptable pour l'analyse chimique (cf. section 4.2.1). À la fin de chaque prélèvement, l'échantillon est directement mis sous balayage d'argon pendant une durée de 10 à 15 secondes et conditionné sous argon (fermeture des unités de prélèvement) jusqu'à sa pesée et son analyse chimique qui sont réalisées dans un autre bâtiment.

➤ Fin de l'essai et mise en position de refroidissement

Après le dernier prélèvement effectué, la régulation du système, le chauffage du dispositif et les instruments de mesures (à l'exception du spectromètre de masse) sont arrêtés. Le système est alors en position de refroidissement pour retour à la température ambiante. Les unités de prélèvement sont transportées jusqu'au laboratoire où la pesée et l'analyse chimique des échantillons sont réalisées. La récupération du sodium imbrûlé et le nettoyage de l'enceinte CATANA 2 sont effectués le lendemain après refroidissement et avant la préparation de l'essai suivant.

4. 2. Méthode d'exploitation des résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe, la méthode d'analyse chimique des échantillons est présentée, ainsi que le post-traitement des fichiers enregistrés par le système de contrôle-commande, ce qui permet pour les essais de suivi cinétique réalisés de définir et d'estimer l'incertitude de mesures sur le taux d'avancement de la carbonatation et les valeurs moyennes des conditions opératoires (température, humidité relative et concentration en CO₂).

4. 2. 1. Analyse chimique des échantillons d'aérosols prélevés

Une méthode d'analyse chimique pour les mélanges de NaOH, Na₂CO₃ et NaHCO₃ est mise au point au laboratoire par titration acido-basique suivie par potentiométrie. Cette méthode permet d'analyser des échantillons de masse de l'ordre du gramme et jusqu'à 100 mg, avec une précision de 20%. Le protocole mis en place impose d'effectuer l'analyse pour un échantillon en deux prises différentes : avec ou sans précipitation des carbonates de sodium par l'ajout de chlorure de baryum (pour discriminer la contribution de NaOH de celle de Na₂CO₃ qui donnerait lieu à des sauts de pH trop proches l'un de l'autre). De plus, la valeur minimale de la prise d'essai (100 mg) est trop élevée pour doser des échantillons dont les masses susceptibles d'être prélevées sont de l'ordre de la dizaine de milligrammes. C'est pourquoi, une nouvelle méthode de suivi de la titration par conductimétrie a été développée en se basant sur les travaux de l'IGCAR (Subramanian *et al.*, 2009) permettant de doser avec une précision correcte (de l'ordre de 20 mg avec une seule prise d'essai). Les performances de la titration acido-basique sont vérifiées pour le dosage de mélanges de NaOH-Na₂CO₃, et de Na₂CO₃-NaHCO₃, dans le but de déterminer la masse minimale pour la prise d'essai avec un objectif de précision de $\pm 10\%$. Le mélange des trois composés rencontrés lors de la carbonatation de la soude n'est pas étudié ici car expérimentalement il n'est pas observé : l'apparition du bicarbonate de sodium a lieu lorsque que l'hydroxyde de sodium a été totalement consommé (Anantha Narayanan *et al.*, 2015).

Afin de pouvoir négliger la dilution issue de l'ajout du réactif titrant, les échantillons sont dissous dans un volume fixe d'eau. La dissociation dans l'eau des composés de l'échantillon et du réactif titrant donne lieu à l'apparition des ions selon les équations suivantes :

- Dissociation de l'hydroxyde de sodium : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ Eq. 4-1
- Dissociation du carbonate de sodium : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ Eq. 4-2
- Dissociation du bicarbonate de soude : $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$ Eq. 4-3
- Dissociation de l'acide chlorhydrique : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ Eq. 4-4

Lors de l'analyse chimique des échantillons, les réactions de dosage suivantes ont lieu successivement car les pKa des différents couples acido-basiques sont suffisamment éloignés les uns des autres :

- Dosage des ions hydroxyde : $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ pKa = 14 Eq. 4-5
- Dosage des ions carbonate : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ pKa = 10,33 Eq. 4-6
- Dosage des ions hydrogénocarbonate : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ pKa = 6,3 Eq. 4-7

La neutralisation successive des ions OH⁻, CO₃²⁻ et HCO₃⁻ est suivie par conductimétrie, ce qui permet de visualiser en temps réel la conductivité de la solution et de déterminer a posteriori les volumes équivalents obtenus. Le module de conductivité 856 de Metrohm, associé à la cellule de mesure en acier standard (C = 0,1 cm⁻¹) et au logiciel tiamoTM, permet de mesurer la conductivité de la solution aqueuse, d'enregistrer les données et de les post-traiter. Pour plus de détails théoriques concernant la conductivité ionique, on pourra se référer à l'Annexe 8. En traçant l'évolution de la conductivité en fonction du volume d'acide chlorhydrique ajouté, il est possible

de distinguer quatre régions différentes d'après Subramanian *et al.* (2009) comme le montre la Figure 4-3 :

- Région I : dosage des ions hydroxyde OH⁻
- Région II : dosage des ions carbonate CO₃²⁻
- Région III : dosage des ions hydrogénocarbonate HCO₃⁻
- Région IV : ajout d'ions H⁺ et Cl⁻.

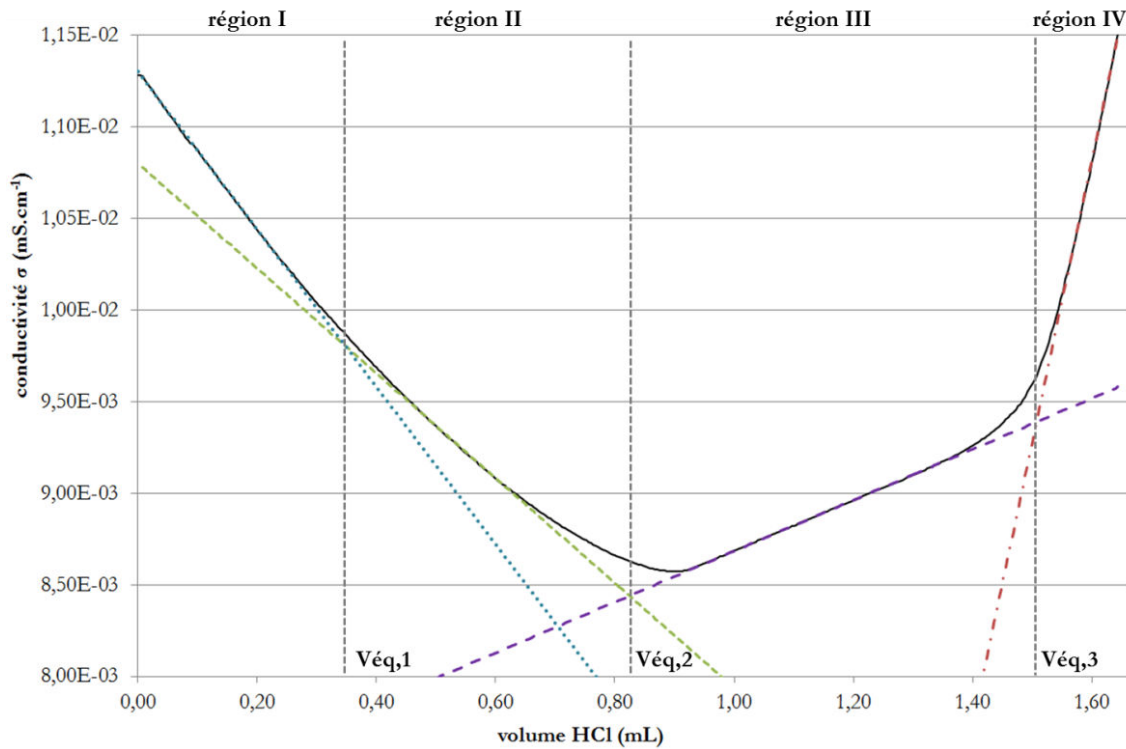


Figure 4-3. Evolution de la conductivité en fonction du volume d'acide chlorhydrique ajouté

Les équations suivantes relient les volumes équivalents issus du bilan matière (cf. Annexe 8) à la composition de l'échantillon (avant dosage), permettant de déterminer le taux de conversion de NaOH associé X_{NaOH} :

$$n_{NaOH} = V_{éq,1} C_{HCl} \quad \text{Eq. 4-8}$$

$$n_{Na_2CO_3} = (V_{éq,2} - V_{éq,1}) C_{HCl} \quad \text{Eq. 4-9}$$

$$n_{NaHCO_3} = (V_{éq,3} - 2V_{éq,2} + V_{éq,1}) C_{HCl} \quad \text{Eq. 4-10}$$

$$X_{NaOH} = \frac{1 - x_{NaOH}}{1 - 0,5 x_{NaOH}} \quad \text{avec } x_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH} + n_{Na_2CO_3} + n_{NaHCO_3}} \quad \text{Eq. 4-11}$$

avec C_{HCl} la concentration d'acide chlorhydrique, $C_{HCl} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour nos essais.

Les essais de mise au point ont été effectués sur des solutions préparées à partir de produits commerciaux (puretés de 99,5% minimum) pour analyser l'influence de la composition des échantillons pour les mélanges NaOH-Na₂CO₃, et Na₂CO₃-NaHCO₃, selon cinq proportions différentes. Sur la Figure 4-4 est représenté le graphe de la précision de la mesure (moyenne sur 3 essais) pour le mélange NaOH-Na₂CO₃ en fonction de la masse de la prise d'essai, pour chacun des composés dosés. La légende décrit les mélanges choisis, en présentant dans l'ordre les fractions

molaires de NaOH puis de Na_2CO_3 . La prise d'essai minimale et acceptable déterminée pour la méthode de conductimétrie est de 10 mg, associée à une précision de 10%. Cette valeur représente une amélioration par rapport à la valeur initiale obtenue avec la méthode de suivi par potentiométrie de 50 mg (avec une précision de 20%). Il a été considéré comme acceptable une précision de 10% sur les essais, qui prend en compte plusieurs sources d'imprécision : venant de l'appareil de mesure, du traitement des résultats, et de l'expérimentateur (homogénéité de la solution lors du prélèvement). En ce qui concerne la répétabilité des mesures, elle est considérée comme acceptable pour des prises d'essai jusqu'à 10 mg, avec un seuil à 10% d'écart relatif.

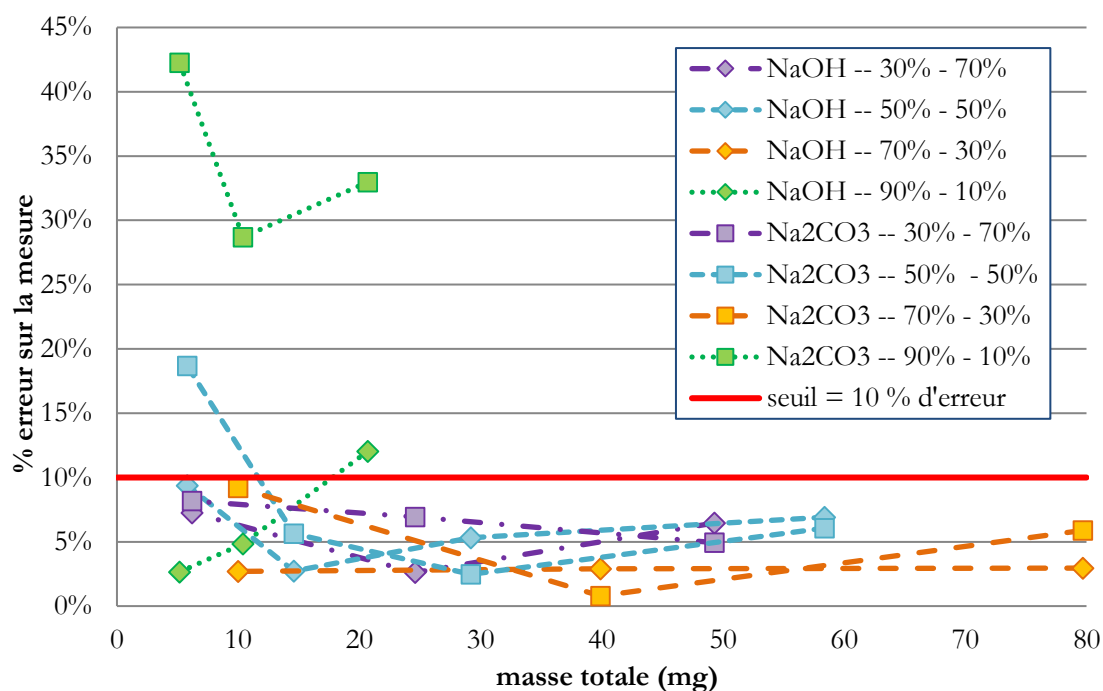


Figure 4-4. Précision de la mesure en fonction de la masse de la prise d'essai pour les mélanges des composés NaOH et Na_2CO_3

Les valeurs des volumes équivalents pour chaque essai sont déterminées de deux façons, issues de la même méthode de titrage acido-basique suivi par conductimétrie (cf. Annexe 8) mais différent par les outils de calcul employés pour l'exploitation des résultats. La première méthode est celle disponible dans le logiciel tiamoTM (Metrohm): par le tracé de l'intersection de deux droites, le volume équivalent est déterminé, comme le montre la Figure 4-5. Cette méthode a l'avantage de visualiser les droites et les données de suivi aisément, mais l'équation des droites et leur adéquation avec une portion de la courbe de suivi (coefficient de corrélation R) ne sont pas données.

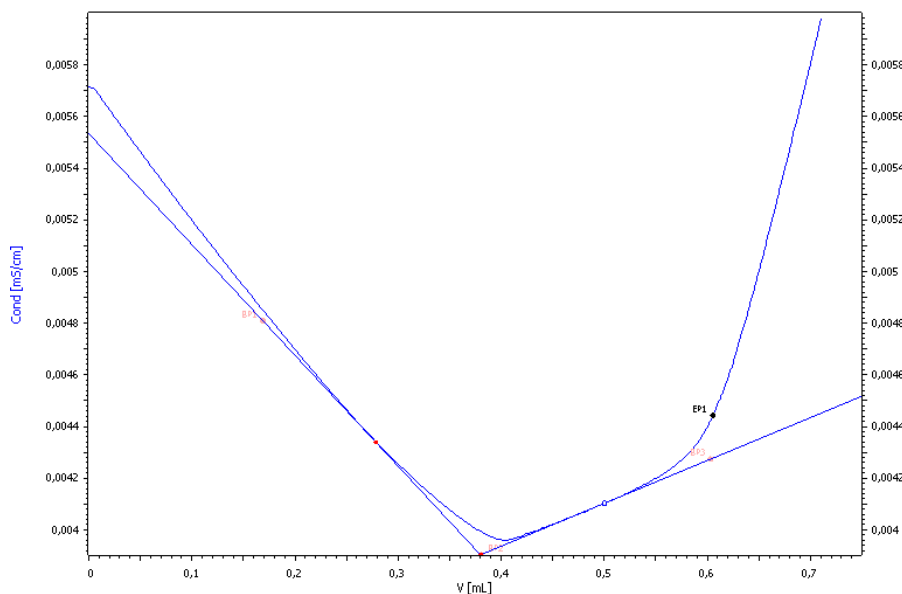


Figure 4-5. Exemple de détermination de volume équivalent avec le logiciel tiamoTM (Metrohm)

La seconde méthode est utilisée avec le logiciel Excel après le transfert des points de mesures : une portion de la courbe de suivi supposée correspondre à chaque droite de dosage est identifiée et les équations de leur régression linéaire (avec coefficient de corrélation R suffisant) sont utilisées pour déterminer les intersections entre deux droites voisines via le solveur du logiciel, correspondant aux volumes équivalents (cf. Figure 4-5). Ces deux méthodes sont complémentaires et la première méthode permet de vérifier les résultats des volumes équivalents déterminés par la seconde, dont les valeurs sont employées pour évaluer de manière la plus précise possible le taux de conversion de NaOH dans l'échantillon prélevé.

Sur la Figure 4-6 est représenté un exemple de courbe obtenue du taux de conversion en fonction du temps sur un essai de suivi cinétique (essai 7), avec prise en compte des incertitudes de mesures discutées ci-dessus (évaluées à 10%). Les deux méthodes de détermination du taux de conversion, par les logiciels tiamoTM et Excel sont comparées et on note le faible écart existant entre leurs résultats pour chaque point de prélèvement. Les valeurs des conditions opératoires indiquées dans la légende (température, humidité relative et pression partielle en eau) sont issues du post-traitement des données qui est présenté ci-après.

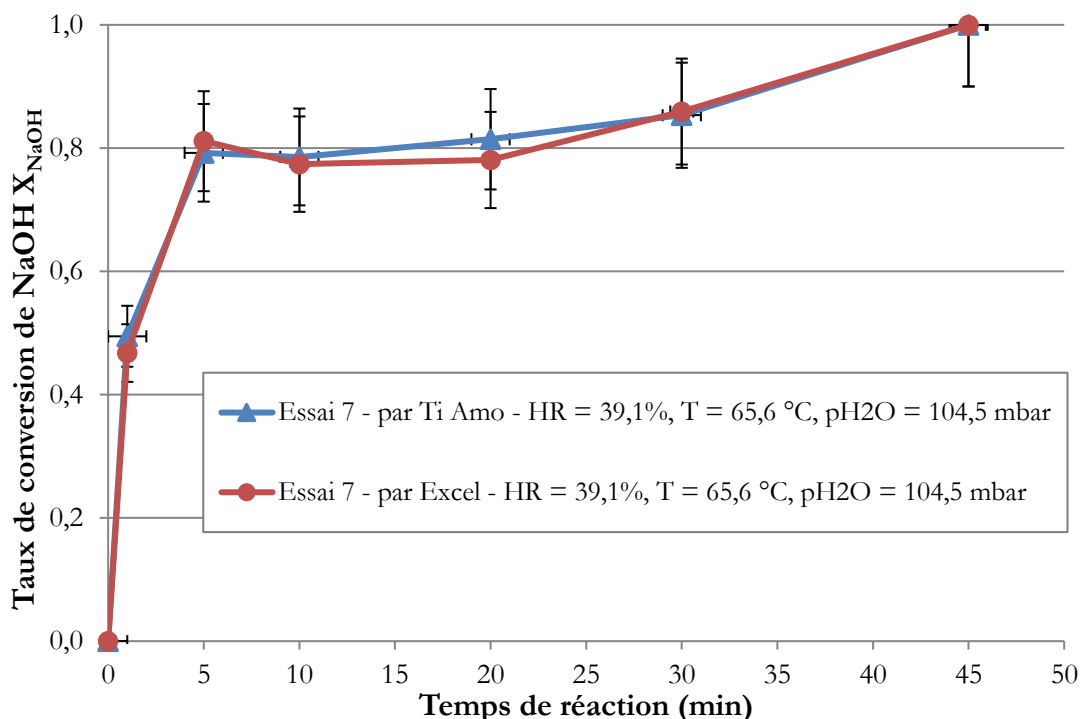


Figure 4-6. Exemple de courbe d'évolution du taux de conversion lors d'un essai de suivi cinétique, avec distinction des deux méthodes de détermination

4. 2. 2. Post-traitement des données enregistrées

Lors d'un essai de suivi cinétique, le logiciel de contrôle-commande permet de définir la consigne d'humidité relative (à la température de l'enceinte) et de mettre en chauffe les différents éléments chauffants (à l'exception de la plaque chauffante pour le sodium qui a son propre régulateur). A partir du logiciel de contrôle-commande, la visualisation des données mesurées par l'instrumentation en temps réel est également possible, ainsi que l'enregistrement de certaines des données, que ce soient des consignes ou des mesures.

Pour nos essais de suivi, les données suivantes ont été enregistrées par le logiciel de contrôle-commande au cours du temps, à partir du début de la chauffe du sodium ou du début de l'injection de gaz humide selon les essais :

- Consignes de débit de gaz sec et de vapeur d'eau et les valeurs réelles enregistrées des débitmètres massiques,
- Température du générateur de vapeur : consigne et valeur réelle mesurée (pour vérification),
- Température de l'enceinte, humidité relative et pression partielle en eau mesurées par l'hygromètre, et fraction volumique en eau recalculée,
- Concentrations volumiques en O_2 , CO_2 , H_2 , et H_2O mesurées par le spectromètre de masse.

Un exemple type de l'évolution des données enregistrées en fonction du temps est représenté sur la Figure 4-7, sur laquelle on observe les différentes phases qui ont lieu durant l'essai. La première phase, non visible sur le graphique, correspond à la chauffe partielle du sodium, qui est suivie de la

phase de mise en place des conditions d'atmosphère : température et humidité relative de l'enceinte (durée supérieure à 2h) pendant laquelle le compartiment sodium est également chauffé. Lors de la phase de combustion du sodium, qui est d'une durée totale de 3 minutes, les aérosols sont produits pendant la dernière minute. Elle est caractérisée par une augmentation rapide de la température et une baisse importante de l'humidité relative (dues à la réaction de formation de la soude et à son hydratation). Enfin la phase de prélèvements des aérosols se déroule pendant une durée de 45 à 75 minutes selon les essais : pour l'étude des faibles humidités relatives, les temps de prélèvements ont été décalés afin d'observer au mieux la cinétique de carbonatation qui est supposée être plus lente dans ces cas-là. Pendant cette phase de prélèvements, la température de l'enceinte augmente légèrement par l'inertie thermique du système, et l'humidité relative augmente afin de retrouver la valeur de consigne (par le logiciel de contrôle commande).

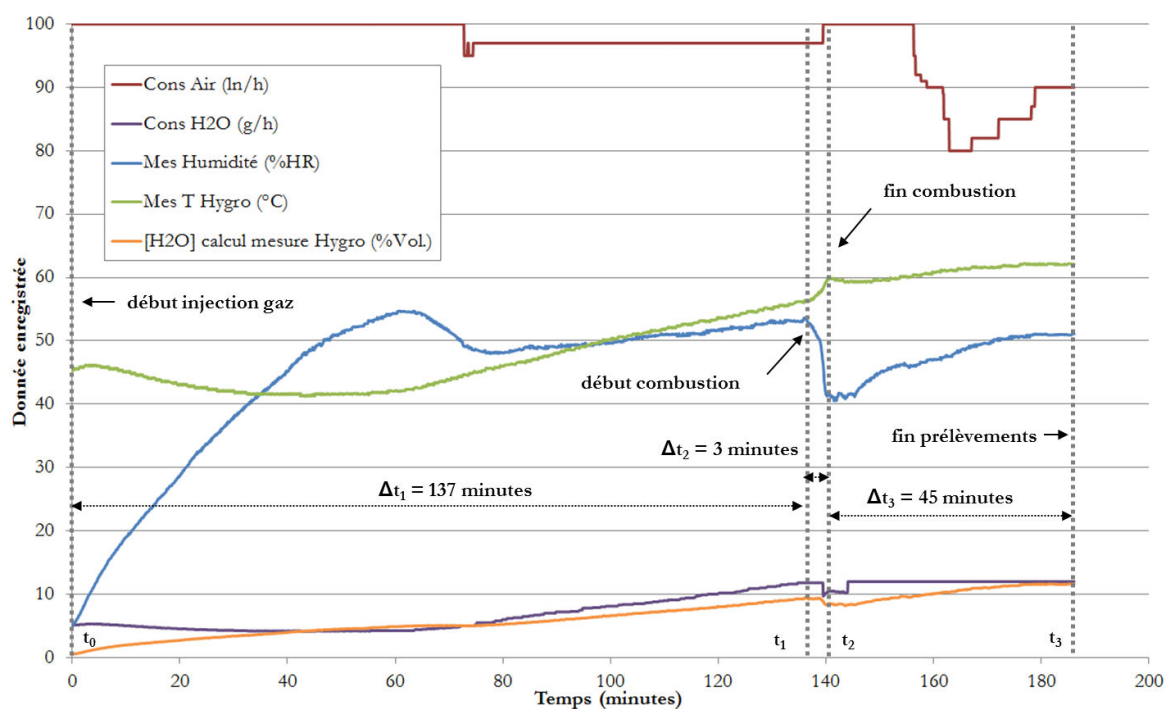


Figure 4-7. Evolution des données enregistrées lors d'un essai de suivi cinétique (Essai 7) : consignes de débits de gaz et d'eau, température, humidité relative et fraction volumique d'eau dans l'enceinte

Le dispositif expérimental mis en place permet de suivre les conditions opératoires pendant le suivi cinétique de la carbonatation des aérosols. Cependant, lors de la phase de prélèvement, la température de l'enceinte n'est pas rigoureusement constante, ni l'humidité relative qui revient progressivement à sa valeur de consigne. C'est pourquoi, pour l'analyse de ces données, on considèrera les valeurs moyennes de ces variables pendant cette phase de prélèvement (Δt_3 sur la Figure 4-7).

Pour l'exemple présenté, les moyennes obtenues de température, d'humidité relative et de pression partielle en eau sont les suivantes :

- Température : $T_{\text{moy}} = 60,9 \text{ °C}$ avec un écart type relatif de 1,7%,
- Humidité relative : $HR_{\text{moy}} = 47,4 \text{ %}$ avec un écart type relatif de 6,8%,
- Pression partielle en eau : $p_{\text{H}_2\text{O}, \text{moy}} = 103,5 \text{ mbar}$ avec un écart type relatif de 11,0%.

Le spectromètre de masse enregistre de même les fractions volumiques des composés choisis, à savoir l'oxygène O_2 , le dioxyde de carbone CO_2 , l'hydrogène H_2 et l'eau H_2O . L'hydrogène est suivie par le spectromètre de masse pour suivre la réaction sodium-eau associée à la combustion du sodium et produisant de l'hydrogène. La fraction volumique de l'eau est mesurée en complément de l'hygromètre pour confirmer son évolution relative. Les signaux de l'oxygène, de l'azote et du dioxyde de carbone ont été étalonnés sur la gamme de concentration étudiée (jusqu'à 50% pour O_2 et N_2 et 500 ppm pour le CO_2) et à la température de 60 °C à partir de mélange de gaz purs.

Un exemple type de l'évolution des données enregistrées par le spectromètre de masse (en fraction volumique) en fonction du temps est représenté sur la Figure 4-8, sur laquelle on observe toutes les phases qui ont lieu durant l'essai. La phase de combustion est identifiée par le pic de production d'hydrogène (jusqu'à 0,35% au maximum), de même que les différents prélèvements d'aérosols sont observables sur la courbe d'évolution de l'oxygène (dus à une aspiration de l'air extérieur).

On note également la diminution rapide de la concentration en CO_2 lors de la combustion (diminution de 300 à 100 ppm environ). Dans cet exemple, la concentration en CO_2 augmente légèrement durant la phase de prélèvement, ce qui peut signifier qu'il n'y a qu'une faible compensation par le système de régulation. Comme cette tendance n'apparaît pas pour tous les essais, elle est peut être un artefact des mesures. Pour l'exemple présenté, qui compte parmi les moins stables pour ce paramètre, la concentration de CO_2 moyenne retenue lors de la phase de prélèvements est la suivante : $p_{\text{CO}_2, \text{moy}} = 102,6 \text{ ppm}$ avec un écart type relatif de 28%. Pour les autres cas, cet écart relatif est en moyenne de l'ordre 10%.

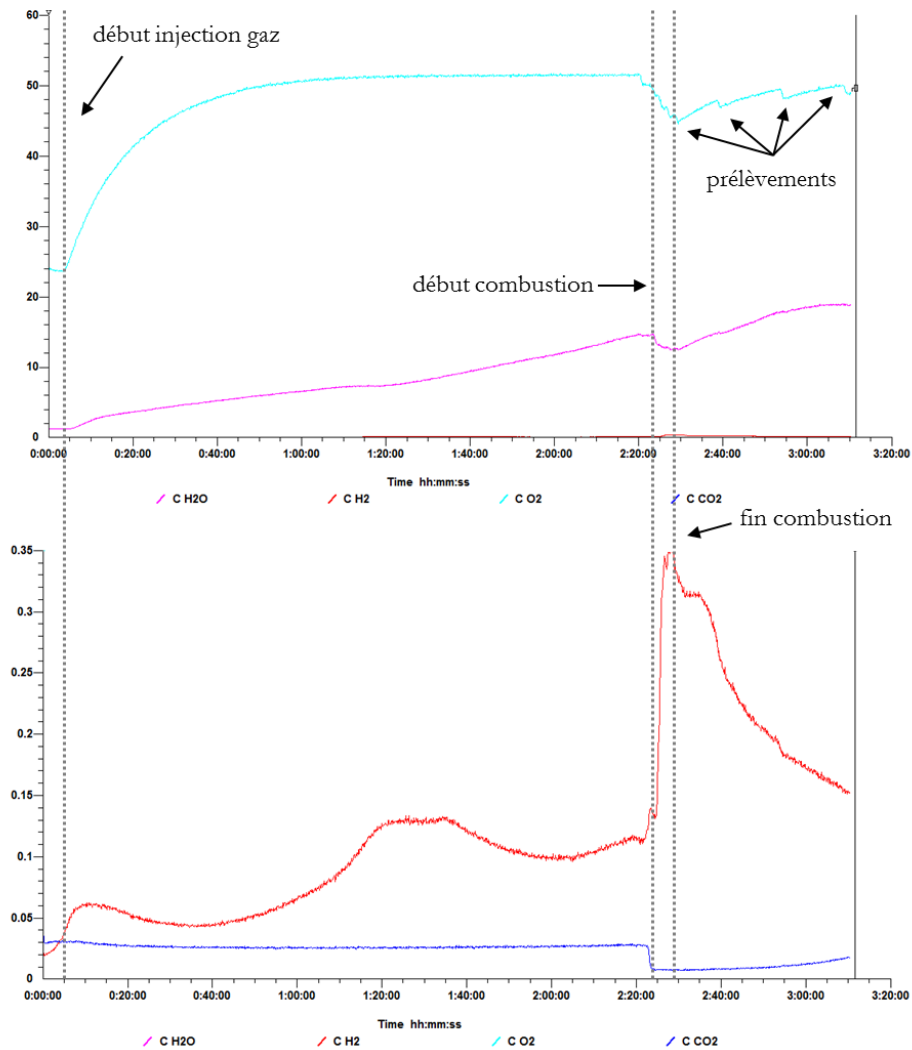


Figure 4-8. Evolution des fractions volumiques enregistrées lors d'un essai de suivi cinétique (Essai 7) par le spectromètre de masse : O_2 et H_2O (haut), H_2 et CO_2 (en bas)

4. 2. 3. Incertitudes de mesure et reproductibilité des essais

Afin de vérifier la reproductibilité des essais de suivi cinétique, les courbes d'évolution du taux de conversion de deux essais, pour lesquels les conditions d'atmosphère moyennées sont proches, sont comparées. L'évolution des conditions opératoires (température, humidité relative) et de la concentration en composés gazeux H_2O (en fraction volumique) et CO_2 (en kPa – par rapport à la pression atmosphérique) pendant la phase de prélèvement des aérosols pour les deux essais comparés est représentée sur la Figure 4-9.

On remarque que les courbes d'évolution de la température des deux essais sont quasiment superposables, ainsi que celles de la concentration en H_2O et de l'humidité relative qui suivent pratiquement la même évolution. A contrario, les courbes d'évolution de la concentration en CO_2 diffèrent notablement, car même si initialement les concentrations sont identiques, elles tendent vers une valeur finale distincte : environ 10kPa pour l'essai 16 (soit 100 ppm) et de l'ordre de 16kPa

pour l'essai 17 (soit 160 ppm). Cette différence peut être imputée partiellement à une incertitude lors de la combustion sur la quantité de sodium brûlé et réagissant avec l'atmosphère, consommant de fait une quantité de réactif gazeux plus ou moins importante. Lors de ces essais, la concentration de CO₂ ne retrouve pas la valeur initiale durant la phase de prélèvement, du fait de la limitation de la vitesse de balayage de la chambre d'aérosols (renouvellement d'un volume de la chambre par heure). Les moyennes des conditions opératoires lors de la phase de prélèvement d'aérosols sont données dans le Tableau 4-1, ainsi que les écarts type relatifs associés (σ_i) et l'écart relatif entre les moyennes.

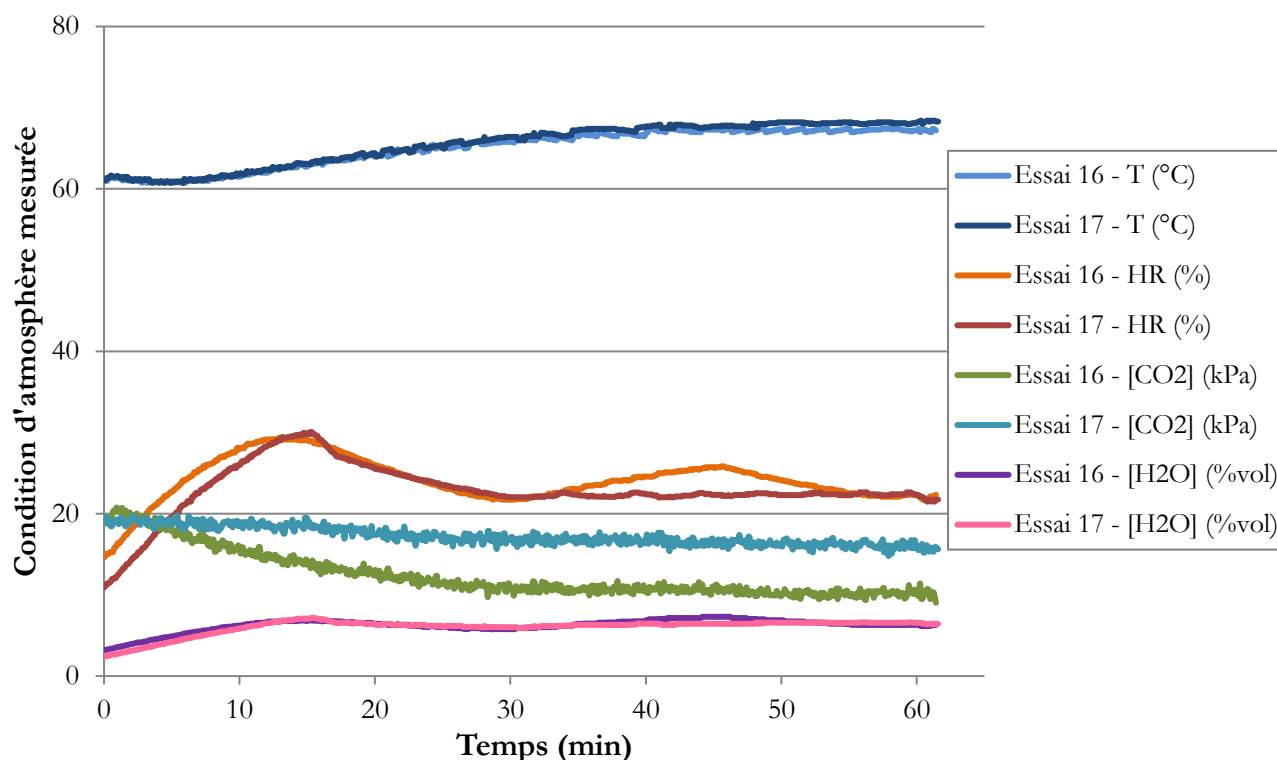


Figure 4-9. Comparaisons des courbes d'évolution des conditions d'atmosphères pour deux essais identiques (16 et 17) de suivi cinétique pour constater la reproductibilité des conditions d'atmosphère

Tableau 4-1. Données des conditions opératoires lors des essais 16 et 17 de suivi cinétique et écarts relatifs des valeurs moyennées entre les deux essais

Essai	16	17	écart relatif
T_{moy} (°C)	65,1	65,5	0,5%
σT_{moy} (%)	3,6%	3,9%	
HR_{moy} (%)	24,1	22,9	3,6%
σHR_{moy} (%)	11,4%	14,3%	
$p_{H_2O, \text{moy}}$ (mbar)	63,0	61,1	2,2%
$\sigma p_{H_2O, \text{moy}}$ (%)	12,9%	15,7%	
$p_{CO_2, \text{moy}}$ (ppm)	196,9	158,6	15,2%
$\sigma p_{CO_2, \text{moy}}$ (%)	14,6%	7,0%	

On note que les valeurs de température sont peu dispersées par rapport à leur moyenne dans les essais et qu'entre deux essais, elles ne varient peu, ce qui signifie que la condition de température est aisément reproductible. Pour les autres essais réalisés, la moyenne de l'écart type est de 2,6% et celle de l'écart relatif de 3,2%.

A l'inverse pour l'humidité relative et la pression partielle en vapeur d'eau, l'écart relatif est plus important entre les deux moyennes, car il est plus difficile de contrôler instantanément l'apport d'eau dans l'enceinte réactive et de compenser l'élévation de température. En ce qui concerne la concentration en CO₂, les valeurs sont plus dispersées et l'écart relatif est plus important, comme discuté précédemment.

Ces conclusions sont également valables pour les autres essais de reproductibilité, comme le montre le Tableau 4-2 donnant les écarts relatifs sur les moyennes des trois variables mesurées pour les 7 essais qui ont été doublés.

Tableau 4-2. Ecart relatif sur les moyennes des 2 essais de chaque condition et moyenne associée pour la température, l'humidité relative et la pression partielle en CO₂

	écart relatif T _{moy}	écart relatif HR _{moy}	écart relatif p _{CO2,moy}
Condition A	0,1%	10,4%	14,5%
Condition B	4,2%	1,7%	14,8%
Condition C	0,7%	5,2%	31,3%
Condition D	1,8%	0,7%	7,9%
Condition H	2,3%	7,6%	6,1%
Condition I	2,0%	0,9%	12,4%
Condition J	0,1%	1,6%	3,4%
Moyenne	2,6%	6,1%	12,9%

A partir de la reproductibilité satisfaisante des conditions d'atmosphère, la reproductibilité des essais de suivi cinétique concernant l'évolution du taux de conversion de NaOH en fonction du temps est vérifiée. Le graphe de comparaison de la courbe d'évolution du taux de conversion est représenté sur la Figure 4-10. On remarque que l'écart entre les points expérimentaux à chaque prélèvement est compris dans l'incertitude de mesure liée à la titration suivie par conductimétrie (présentée dans la section précédente). Ceci montre que la phase de prélèvement et de conditionnement des aérosols introduit peu d'incertitude de mesure sur la conversion des aérosols de soude. De plus, l'écart observé sur la concentration en CO₂ entre les deux essais (Figure 4-10) n'a pas d'influence notable sur la cinétique de carbonatation, ce qui est surprenant et qui pourrait justifier que cet écart est dû à une incertitude de mesure au niveau du spectromètre de masse. En effet, l'intensité du pic correspondant à la masse mesurée pour le CO₂ est sensible à un effet mémoire du système, et nécessite donc un long temps de balayage du système avec le mélange gazeux (2 à 3 heures), qui n'est pas toujours respecté car les conditions de température et d'humidité relative sont prioritaires pour le bon déroulement de l'essai.

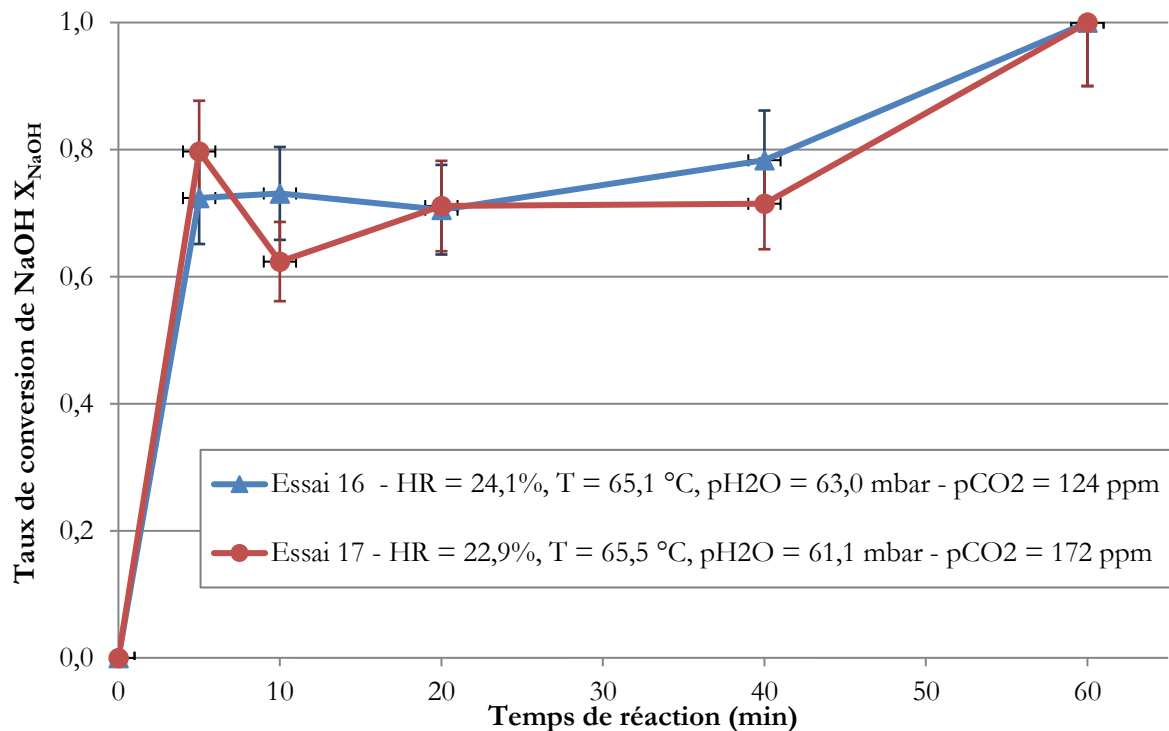


Figure 4-10. Comparaison des courbes d'évolution du taux de conversion pour deux essais de suivi cinétique (16 et 17) avec des conditions d'atmosphère quasi-identiques

A partir de cette comparaison, la reproductibilité des essais de suivi cinétique des aérosols est considérée comme satisfaisante et les écarts observés sur le taux de conversion entre deux essais ayant des conditions opératoires très proches sont cohérents avec les incertitudes de mesures présentées dans ce paragraphe. Cette conclusion se généralise pour les six autres conditions d'essais qui ont été doublées, car l'écart relatif entre deux essais est compris entre 0,1 et 26,1% pour une moyenne de 8,1%.

4. 3. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de carbonatation

Les données issues de la vingtaine d'essais réalisés dans le dispositif CATANA 2 ont été exploitées en appliquant la méthode de post-traitement décrite précédemment, afin d'étudier l'influence de l'humidité relative, de la température et de la concentration en dioxyde de carbone sur le taux de conversion de NaOH lors de la carbonatation. Le détail des conditions opératoires de l'ensemble des essais comparés est donné dans l'Annexe 9.

L'analyse de l'influence de l'humidité relative est d'abord présentée, puis la compétition entre ce paramètre, la concentration en CO_2 et la température. Enfin, l'analyse de l'influence de la température est également présentée, ainsi que la compétition entre ce paramètre et la concentration en CO_2 .

4. 3. 1. Analyse de l'influence de l'humidité relative

L'influence de l'humidité relative, ou de la pression partielle en vapeur d'eau (pour une température fixée), a été étudiée à deux valeurs de températures : autour de 66 °C ($\pm 0,8^\circ\text{C}$), et autour d'environ 76 °C ($\pm 3,4^\circ\text{C}$).

Le graphe de comparaison de l'influence de l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation autour de 66 °C est représenté sur la Figure 4-11. Sur ces deux graphes, 5 conditions opératoires peuvent être comparées : les essais A et C sont comparés sur le graphe de gauche et les essais B, D et E sur le graphe de droite.

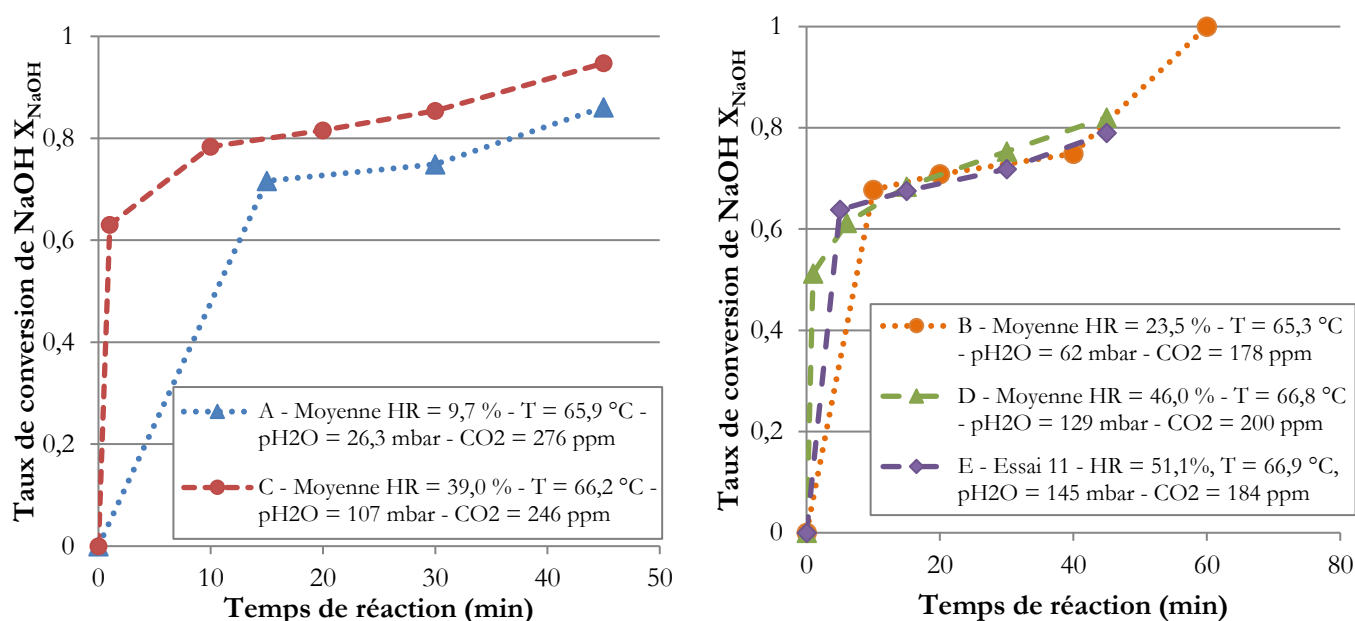


Figure 4-11. Influence de l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation à une température d'environ 66°C : à gauche pour $p_{\text{CO}_2} \approx 260$ ppm et à droite pour $p_{\text{CO}_2} \approx 190$ ppm

En comparant l'essai A à l'essai C (graphe de gauche), qui diffèrent uniquement selon l'humidité relative, elle varie respectivement de 9,7% et 39%, on montre que plus l'humidité relative est élevée, à la température de 66°C, plus la cinétique de carbonatation est rapide : il existe un écart (presque constant) d'environ 0,1 du taux de conversion entre ces essais. Entre ces deux essais, la concentration de CO_2 durant la phase de prélèvement est équivalente, il n'existe qu'un faible écart d'environ 30 ppm sur leurs moyennes (soit moins d'un dixième).

Les essais B, D et E (graphe de droite) présentent une cinétique de carbonatation qui est équivalente (en considérant les incertitudes de mesures). La comparaison de ces trois essais, qui ont été réalisés à la même température, et avec une concentration de CO_2 équivalente (écart maximum de 20 ppm), montre que la différence d'humidité relative (de 5% à 28%, soit de 16 à 90 mbar de pression partielle en eau) n'a pas d'influence sur la cinétique de carbonatation des aérosols. Cependant, dans la littérature, un diminution de 30% d'humidité relative entraîne un ralentissement de la cinétique (Hofmann *et al.*, 1978 ; Anantha Narayanan *et al.*, 2015), à des températures ambiantes d'environ 20°C. Or, la température de l'enceinte lors de nos essais est plus élevée, et ce qui peut expliquer

des tendances différentes et ce qui semble indiquer que la température a une influence plus importante que l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation, sur la gamme d'humidité entre 24 et 50% environ et à plus de 60°C.

De la même manière, l'essai A montre une évolution du taux de conversion de NaOH équivalente à celles des essais D et E, voire légèrement plus rapide, alors que la pression partielle en eau de l'essai A est plus faible que celles des essais D et E (diminution de 100 mbar environ) et que la concentration en CO₂ est plus élevée (environ 100 ppm). C'est pourquoi, il est supposé que la diminution de pression partielle en eau est compensée par l'augmentation de la concentration en CO₂, qui semble avoir un impact plus important en fin de carbonatation (après 45 minutes).

Enfin, en comparant l'essai C aux essais D et E, il est mis en évidence que la cinétique de carbonatation est plus rapide pour l'essai ayant une concentration de CO₂ plus importante (d'environ 50-75 ppm selon les essais), malgré une humidité relative un peu plus faible (39% comparé à 46% et 51%, soit une diminution de p_{H₂O} de 20 à 35 mbar). Cette comparaison montre que l'influence de la concentration en CO₂ est tout aussi importante que celle de l'humidité relative.

L'influence de l'humidité relative sur l'évolution du taux de conversion de NaOH à des températures supérieures à 70°C a été étudiée avec deux essais représentés sur la Figure 4-12.

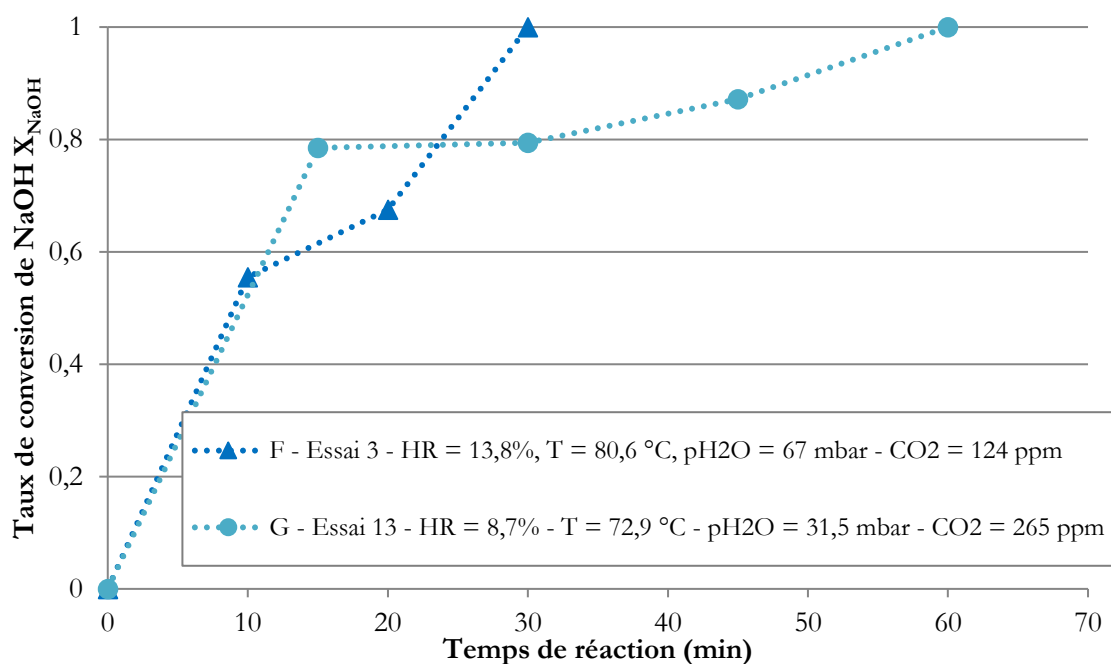


Figure 4-12. Influence de l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation à des températures supérieures à 70 °C

La cinétique de carbonatation apparaît plus rapide lors de l'essai F que lors de l'essai G : cette différence peut être due à la température plus élevée d'environ 7°C dans le cas de l'essai F, associée à une pression partielle en vapeur d'eau plus élevée (de 35 mbar, soit une augmentation d'un facteur 2), malgré une concentration en CO₂ plus faible d'environ 140 ppm (soit une diminution d'un

facteur 2). Ces observations semblent indiquer que dans ces conditions (pour des températures supérieures à 70°C et une humidité relative supérieure à 10 %), la température et la pression partielle en eau ont une influence prépondérante sur la carbonatation.

Ces cinq comparaisons mettent en lumière l'influence de l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation des aérosols d'hydroxyde de sodium ainsi que la compétition entre l'influence de ce paramètre, et celle de la concentration du CO₂ et de la température. En particulier, il est montré que la température de l'enceinte peut jouer un rôle tout aussi important lorsqu'elle atteint au moins 60°C, de même que la concentration du CO₂ gazeux qui représente le réactif limitant.

4. 3. 2. Analyse de l'influence de la température

L'influence de la température a été étudiée pour deux valeurs de pressions partielles en eau : d'environ 65 mbar (± 3 mbar), et de 145 mbar (± 1 mbar). Quelques différences sur les conditions de concentration en CO₂ ont cependant été relevées lors de ces essais et sont prises en compte dans cette analyse. L'influence de la température sur la cinétique de carbonatation pour une pression partielle en eau voisine de 65 mbar est représentée sur la Figure 4-13, à partir de 2 conditions opératoires différentes.

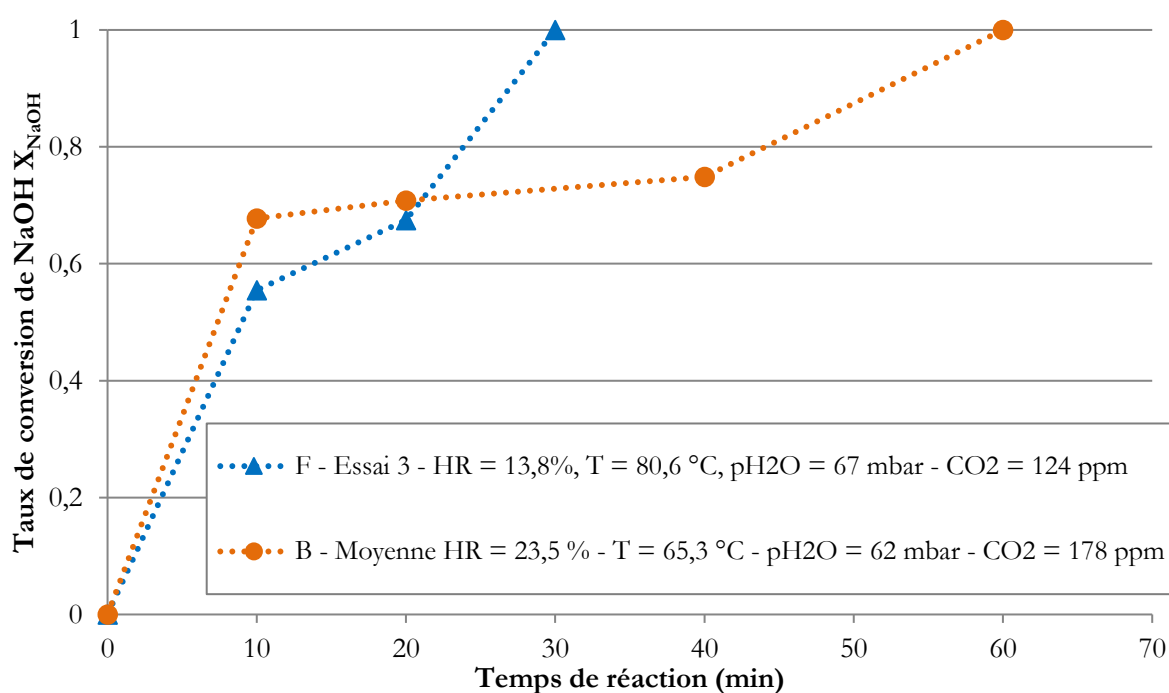


Figure 4-13. Influence de la température sur la cinétique de carbonatation à pression partielle en eau d'environ 65 mbar

La comparaison de ces deux essais F et B montre la forte influence de la température sur l'évolution du taux de conversion de NaOH, car une augmentation de température de 15 °C conduit à une carbonatation deux fois plus rapide. En effet, la conversion est totale après un laps de temps de 30 minutes pour l'essai F au lieu de 60 minutes pour l'essai B, malgré une concentration en CO₂ relativement plus faible pour l'essai F (de 50 ppm environ).

Les analyses de l'influence de ces paramètres opératoires lors de la phase de prélèvement des aérosols dans le dispositif CATANA 2 ont mis en avant des tendances et des compétitions entre les différents paramètres opératoires, qu'il faudra comparer avec celles prédites par le modèle cinétique qui a été développé pour une gamme de température jusqu'à 80°C.

4. 4. Caractérisation physique d'aérosols issus de feux de sodium

La caractérisation physique d'aérosols issus de feux de sodium est réalisée afin de compléter les données de l'analyse chimique et d'apporter des arguments supplémentaires pour justifier le modèle d'absorption réactive choisi. La morphologie des aérosols et les structures cristallines obtenues lors de la réaction chimique sont étudiées par Microscope Electronique à Balayage (MEB) et par diffractions des rayons X (DRX).

Pour cela, des prélèvements d'aérosols ont été effectués pendant des essais de feux de sodium spécifiques, au cours desquels une masse initiale de 3 kg environ de sodium est brûlée pendant approximativement une heure dans un local d'un volume de 168 m³.

Les échantillons d'aérosols sont prélevés soit par simple sédimentation pour ne pas altérer leur morphologie et être représentatif des aérosols en dispersion atmosphérique ; soit par filtration, permettant d'obtenir une masse plus importante mais qui induit un écrasement des aérosols sur le filtre par la dépression issue de la pompe. Le prélèvement par filtration s'effectue sur un filtre en fibre de verre à l'aide d'une pompe (avec un système de type Büchner) sur toute la durée du feu. Le prélèvement d'aérosols par sédimentation est réalisé dans la cellule de traitement pendant différentes durées (entre 1 et 40 minutes environ), à l'aide de boîtes de Pétri disposées au sol. Une fois les prélèvements terminés, ces boîtes sont refermées de manière étanche ainsi que celles dans lesquelles ont été déposés les filtres et l'ensemble est entreposé en boîte à gant (BàG) inertée à l'argon, le tout afin de figer l'évolution chimique des aérosols en empêchant leur contact avec l'atmosphère.

Par ce moyen il est donc possible d'observer l'évolution de la morphologie des aérosols au cours du temps, grâce à l'imagerie MEB. Toutefois, la masse récupérée pour les échantillons prélevés par sédimentation étant très faible (de l'ordre d'un milligramme), seule l'observation MEB est possible. Pour les prélèvements issus de la filtration, la masse des échantillons étant plus grande (de l'ordre de 0,2 g au maximum), l'analyse par diffraction X en complément de l'imagerie MEB. Cependant, la mesure de la porosité par adsorption-désorption d'azote en utilisant la méthode BET n'est pas compatible avec la masse des échantillons prélevés par filtration qui n'est pas suffisante (il faudrait pour cela pouvoir récupérer une surface équivalente comprise entre 5 et 20 m²). En effet, une étude précédente sur du carbonate de sodium formé à partir de déchets sodés a montré que l'aire spécifique est de l'ordre de 18 m².g⁻¹, ce qui signifie qu'il faudrait récupérer une masse minimale de 0,3 à 0,5 g environ.

Il faut noter que lorsque les conditions atmosphériques sont trop humides, les échantillons d'aérosols prélevés ne sont pas exploitables car les aérosols contiennent trop d'eau et sont majoritairement sous forme liquide. De plus, lors des essais réalisés dans le dispositif CATANA 2, le prélèvement d'aérosols par sédimentation au fond de la chambre d'aérosols n'a pas été possible pour la même raison, due dans ce cas à la phase de refroidissement de l'enceinte nécessaire avant de permettre l'ouverture pour récupérer les prélèvements d'aérosols, entraînant une condensation de l'humidité imposée lors de l'essai.

La DRX effectuée sur les aérosols, après 4 jours de stockage étanche hors BâG, a montré qu'il existe deux phases majoritairement présentes : le carbonate de sodium anhydre, et le carbonate de sodium monohydrate. Le diffractogramme résultant est donné en Annexe 10, ainsi que les détails associés. Cette information permet d'argumenter dans le sens du mécanisme réactionnel proposé (Eq 1-6), qui indique la formation de monohydrate de carbonate de sodium. La présence du carbonate de sodium anhydre est probablement liée aux conditions relativement sèches durant de la production d'aérosols et qui ont été maintenues lors du stockage.

Pour compléter cette étude, un échantillon prélevé par filtration a été comparé à ceux prélevés par sédimentation par imagerie MEB. Pour réaliser ces images, les aérosols ont été récoltés sur de l'adhésif double-face au carbone par effleurement des échantillons d'aérosols déposés, et ils ont ensuite été métallisés par un dépôt d'or pur (épaisseur d'environ 20 nm) afin de rendre l'échantillon plus conducteur pour faciliter son observation au MEB. Des images des deux types d'échantillon sont présentées dans la Figure 4-14.

Pour les aérosols prélevés par filtration (Figure 4-14, en haut), on observe qu'ils sont formés de cristaux de forme arrondie ou sous forme de longs bâtonnets. Les cristaux sont sous forme d'agglomérats, de taille similaire de l'ordre de 0,4 à 1 micron. Les observations MEB des aérosols prélevés par sédimentation (Figure 4-14, en bas) sont très différentes de celles faites pour les aérosols prélevés par filtration. Les particules sont de forme sensiblement sphérique de taille comprise entre environ 1 et 5 μm , et sont individualisées. Ces particules sont des agglomérats de cristallites de taille homogène, dont l'assemblage semble conduire à une structure poreuse. De plus, on remarque au centre de cette image une particule éventrée laissant apparaître très distinctement une cavité interne indiquant qu'il s'agit de particules creuses. A partir de cette observation, on peut supposer que la soude liquide contenue à l'intérieur a pu s'échapper après la création de l'ouverture et que seule reste la couche externe de carbonate de sodium cristallisé.

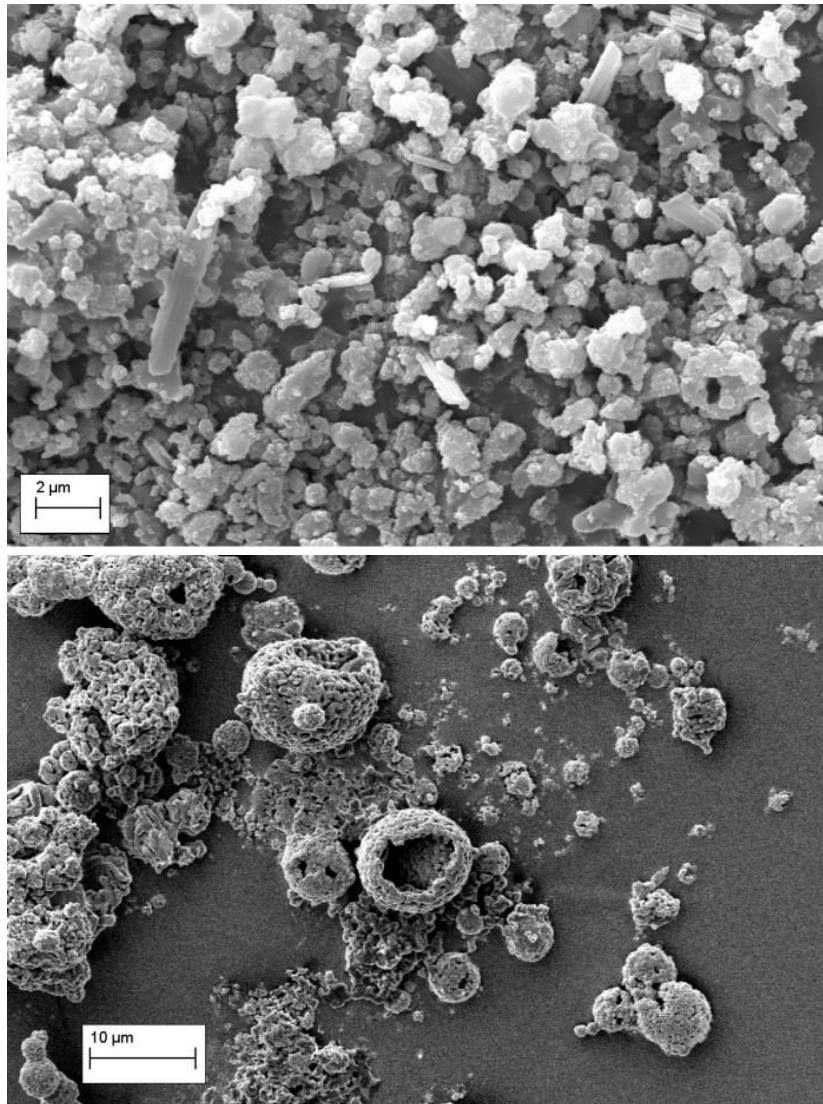


Figure 4-14. Images d'observations MEB des aérosols de feux de sodium: prélevés par filtration (en haut) et prélevés par sédimentation (en bas).

Les différences observées entre les échantillons d'aérosols prélevés par filtration et ceux par sédimentation sont très importantes, au niveau de la granulométrie et de la forme de ces aérosols, et les caractéristiques physiques résultantes, telles que la porosité ou l'aire spécifique, devraient l'être également. Par conséquent, les échantillons prélevés par filtration ne peuvent pas être considérés comme représentatifs de ceux prélevés par sédimentation (et donc des aérosols en dispersion atmosphérique), du point de vue de leur morphologie et de leur texture. Les mesures d'aire spécifique et de porosité sur des échantillons d'aérosols demandant des masses trop importante (de l'ordre de 0,5 g), elles n'ont pas été réalisables dans le cadre de notre étude. Cependant, l'imagerie MEB permet de visualiser l'évolution de la granulométrie et de la forme des aérosols issus d'un feu de sodium et prélevés par sédimentation. L'étude de l'évolution de la morphologie des aérosols a été réalisée au cours de trois feux de sodium différents en procédant au prélèvement après des durées différentes. Cette évolution dans le temps des aérosols est montrée sur les figures suivantes.

Sur la Figure 4-15 sont représentées les images MEB d'aérosols prélevés au début du feu de sodium, dans les 2 minutes après le début de la combustion du sodium, pour les deux premières campagnes réalisées.

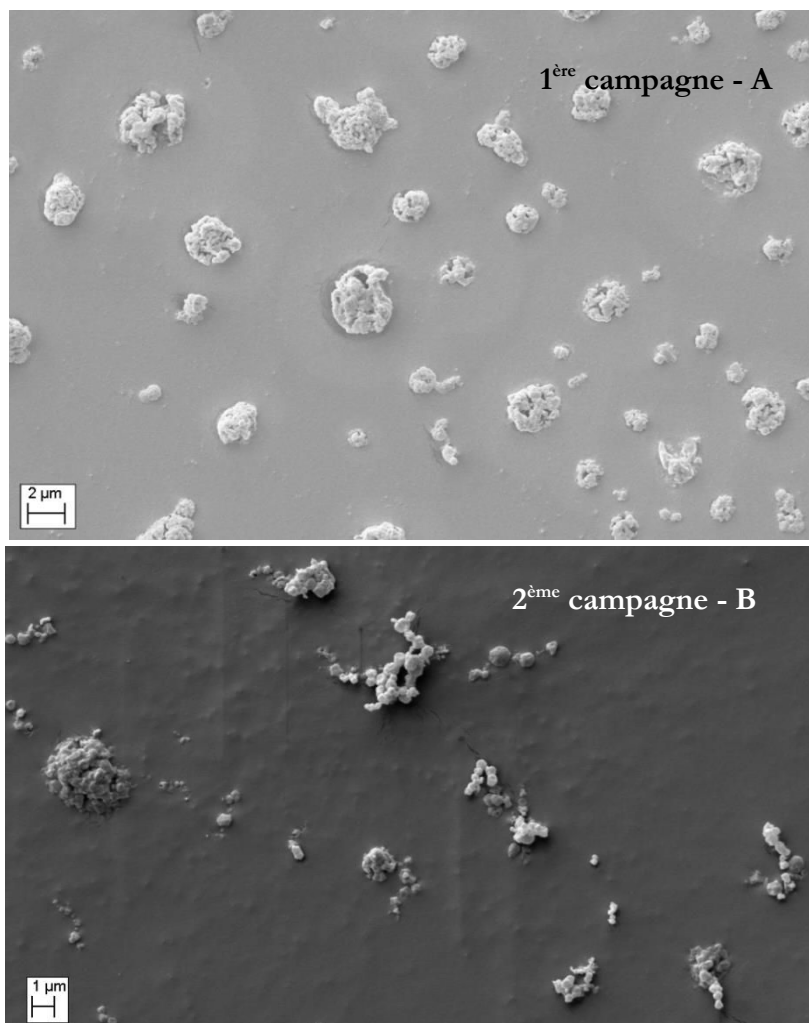


Figure 4-15. Images d'observations MEB des aérosols de feux de sodium prélevés après un délai de 1-2 minutes (temps court) : en haut lors de la première campagne, en bas lors de la deuxième campagne

Pour ces prélèvements, le dispositif d'échantillonnage a été placé directement au-dessus des premières fumées issues du feu de sodium (à une hauteur d'environ 1m), et les échantillons ont été conditionnés sous atmosphère inerte. Les particules visibles sur ces photos sont donc représentatives des aérosols dits 'secs', composés d'oxydes de sodium ou d'hydroxyde de sodium. Sur la photo A (1^{ère} campagne), on observe des particules de diamètre compris entre 1 et 4 microns, et très peu agglomérées les unes aux autres. Ces particules sont composées de cristallites de taille équivalente pour l'ensemble des particules, de l'ordre de 0,2 à 1 micron. Sur la photo B (2^{ème} campagne), on visualise des agglomérats de cristallites de type 'chaîne', formant à leur tour des particules de forme plus sphérique, de diamètre plus important, de 1 à 2,5 microns. Les cristallites présentent une granulométrie équivalente, de diamètre de l'ordre de 0,1 à 0,5 micron.

A partir de ces images, permettant de visualiser les aérosols ayant un temps de vol jusqu'à 2 minutes, il a été montré que ces aérosols sont formés initialement d'agglomérats de cristallites, de taille équivalente. La faible taille des agglomérats peut résulter du faible temps de vol des aérosols (sans phase de sédimentation), et d'une concentration faible de ces derniers au début du feu de sodium.

Sur la Figure 4-16 sont représentées les images MEB d'aérosols prélevés (par sédimentation) après un laps de temps entre 15 et 20 minutes après le début de la combustion du sodium, pour les deux premières campagnes réalisées.

Sur les photos issues de la deuxième campagne (C, D et E), on remarque que les particules sont des agglomérats de forme sphérique de diamètre compris entre 1 et 5 microns. Les cristallites constituant ces aérosols présentent une granulométrie équivalente, de taille de l'ordre de 0,2 à 1 micron. En comparant le diamètre des aérosols à celui de la photo A (de la Figure 4-15), on note un accroissement de la taille des aérosols jusqu'à un facteur 5, qui peut être imputé à l'agglomération, mais probablement aussi à la réaction de carbonatation par la formation d'une couche cristalline extérieure de carbonate de sodium.

En effet, on observe sur ces photos C, D et E que les particules sont constituées du moins en surface d'une couche de cristallites dont l'agencement semble poreux. Enfin, on observe l'éclatement de certains aérosols (en particulier sur la photo E) qui induit une ouverture en surface. Cet éclatement est également visible sur la Figure 4-17. On peut donc supposer qu'il s'agisse d'un phénomène ayant lieu durant la carbonatation. Cet éclatement pourrait résulter d'un échauffement au sein de la particule (dû à l'exothermicité de la réaction), et à une augmentation de la pression interne. La solution contenue dans la particule peut alors réagir à son tour avec le dioxyde de carbone atmosphérique pour former des cristaux de carbonate de sodium.

Sur les photos issues de la première campagne (F, G et H), les aérosols prélevés se distinguent en deux classes de granulométrie. Une partie des aérosols a un diamètre moyen de l'ordre de 2 à 5 microns. Ils se présentent sous forme de particules individualisées qui sont constituées de cristallites comme les aérosols représentés sur la photo B, de plus grande taille de l'ordre du micron (photo H). La seconde partie montre un diamètre moyen plus important de 12 à 20 microns, regroupant des aérosols ayant une surface plane et composés de cristallites de taille d'environ 0,1 micron (photo F) et des particules présentant une auréole à leur périphérie (également visible sur la photo D relative à la deuxième campagne).

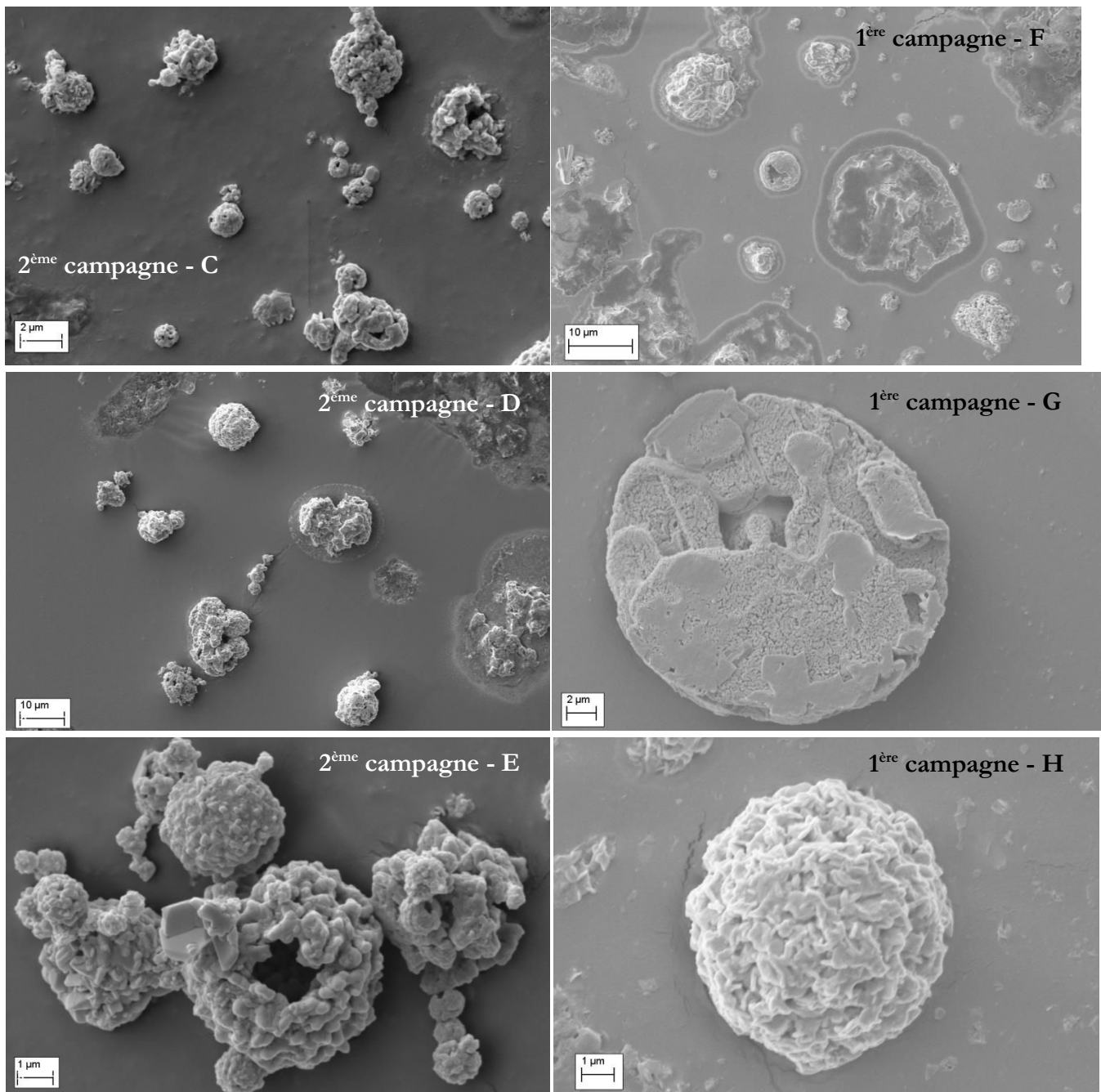


Figure 4-16. Images d'observations MEB des aérosols de feux de sodium prélevés après un délai de 15 à 20 minutes : à gauche lors de la deuxième campagne, à droite lors de la première campagne

La morphologie des cristallites observées sur la photo F correspond à une fraction d'aérosols (moins d'un quart environ) pour lesquels il est supposé que la cristallisation du carbonate de sodium a lieu en masse, c'est-à-dire de manière quasi-instantanée résultant d'une sursaturation importante (et non de manière continue comme il est prédit par le modèle). La présence d'auréoles peut correspondre à l'étalement de la solution saturée contenue dans l'aérosol lors de la préparation de l'échantillon (mise au vide) et donc à des aérosols plus hydratés. Cette hydratation peut résulter d'une humidité relative élevée lors de la première campagne de prélèvements ($\geq 80\%$), et au délai d'attente avant l'observation par imagerie MEB, ce qui a conduit à un stockage des échantillons

sous une atmosphère particulièrement humide mais qui ne semble avoir impacté que les derniers aérosols prélevés.

Après un laps de temps de 15 à 20 minutes, on note que les particules ont un diamètre plus élevé, ce qui est en accord avec le modèle proposé qui implique la formation d'une couche croissante à la surface de l'aérosol. Les aérosols observés sont relativement plus agglomérés que ceux prélevés à des temps plus courts. Enfin, différents types de cristallisation ont été constatés, mais celle qui apparaît majoritaire et donc plus représentative est caractérisée par des cristallites de taille équivalente dont l'agencement développe de la porosité (photos E et H).

Sur la Figure 4-17 sont représentées les images MEB d'aérosols prélevés après un laps de temps de 40 minutes environ après le début de la combustion du sodium, ce qui constitue la troisième campagne réalisée. Les aérosols observés ont une granulométrie plus importante que les précédents, de l'ordre de 5 à plusieurs dizaines de microns. Comme pour les deux premières campagnes (Figure 4-15 et Figure 4-16), des cristallisations différentes sont visibles, en particulier à l'intérieur de certains aérosols éclatés (photos K et L). L'éclatement de ces particules, associé à l'accroissement des aérosols, permet également de mettre en avant que la croissance du carbonate de sodium est dirigée vers l'extérieur de la particule, comme proposée lors du développement du modèle cinétique.

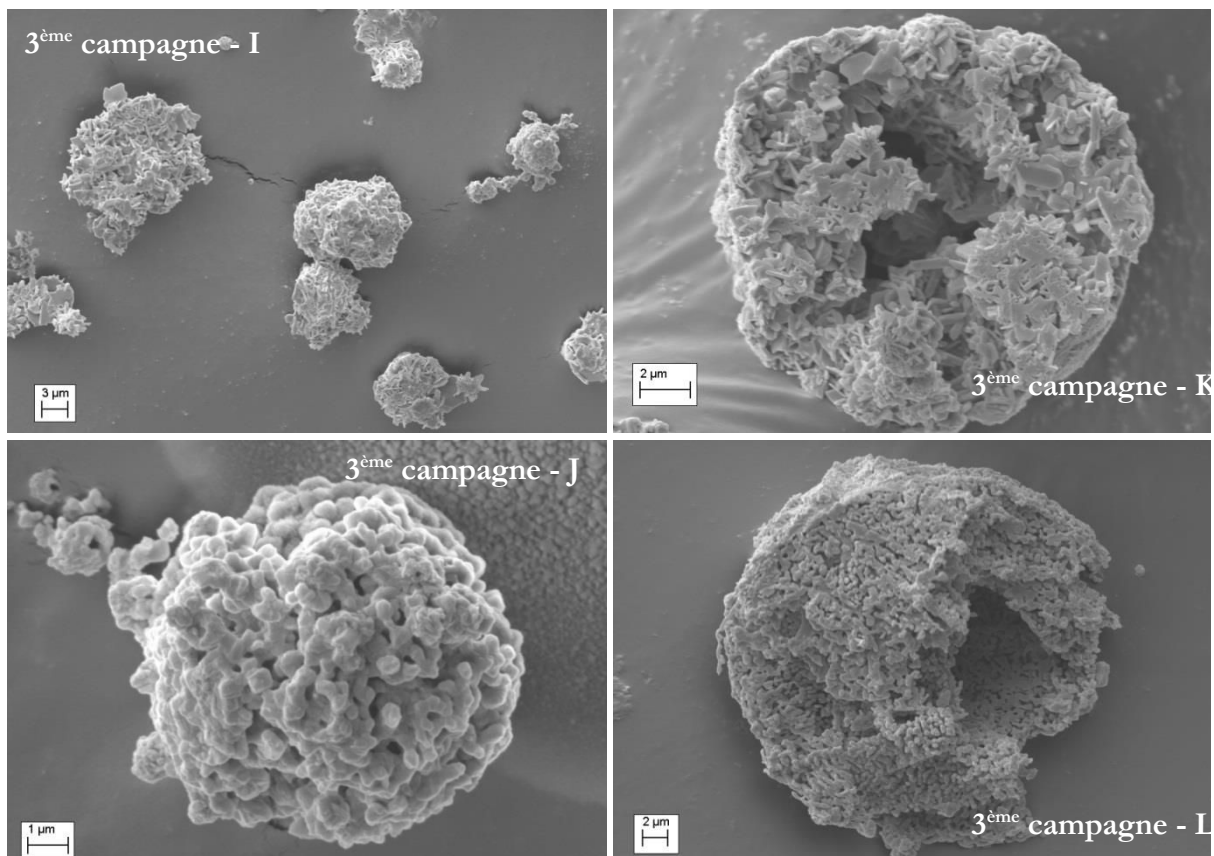


Figure 4-17. Images d'observations MEB des aérosols de feux de sodium prélevés après un délai de 40 minutes (temps longs)

Cette étude des aérosols prélevés lors de feu de sodium par imagerie MEB, a mis en évidence l'évolution au cours du temps de la taille et de la morphologie de ces aérosols, ainsi que de la taille des cristallites qui les constituent. On constate que la taille des aérosols augmente au fur et à mesure de leur évolution : la gamme de diamètre évolue entre 1 et 4 microns dans les premières minutes et peut atteindre 10 à 20 microns après 40 minutes de feu conduisant à augmenter la concentration d'aérosols accumulés dans le local d'essai. Cette évolution a déjà été observée lors des feux effectués par l'IGCAR sur l'installation ATF (Amit Kumar *et al.*, 2014). Le modèle cinétique développé proposant la formation d'une couche poreuse de carbonate de sodium en surface de l'aérosol est donc cohérent avec ces observations.

En ce qui concerne la porosité des aérosols et la surface accessible au gaz, on observe que pour les premiers échantillons (photos B notamment), l'agencement des cristallites fait apparaître des espaces interstitiels à la surface des aérosols. Pour les aérosols de plus grande taille, ces espaces interstitiels se réduisent, entraînant de fait une diminution de la surface accessible et probablement aussi de la porosité. Pour les plus petits aérosols, cette tendance est également constatée mais dans une plus faible proportion.

4. 5. Conclusion

Les essais de suivi du comportement chimique des aérosols issus de feux de sodium décrits dans ce chapitre ont permis de dégager l'influence de divers paramètres clés de la cinétique de carbonatation des particules de soude. Le dispositif expérimental mis en place durant ces travaux de thèse (CATANA 2) a été décrit, en précisant les caractéristiques techniques et le déroulement des essais, ainsi que la méthode d'exploitation des résultats expérimentaux permettant d'établir les courbes de suivi cinétique et d'explicitier la détermination des paramètres opératoires associés à chacun de ces résultats. Grâce à ces données, l'analyse de l'influence des paramètres opératoires, tels que la température, l'humidité relative et la concentration de CO₂, a été réalisée. Les essais expérimentaux ont mis en évidence des tendances et des compétitions entre les paramètres opératoires, qu'il faudra comparer avec celles prédites par le modèle cinétique qui a été développé pour une gamme de température jusqu'à 80°C. Les caractérisations physiques (morphologie, structure cristalline) des aérosols issus de feux de sodium, à l'aide d'imagerie MEB et de DRX, ont permis d'apporter des arguments de confirmation de la phénoménologie et du mécanisme réactionnel proposés. En effet, le diffractogramme indique que le carbonate de sodium anhydre, et le monohydrate de ce carbonate sont les deux phases majoritaires des aérosols. De plus, l'évolution au cours du temps de la taille et de la morphologie de ces aérosols, observée par imagerie MEB, est en accord avec les données expérimentales de la littérature (Amit Kumar *et al.*, 2014). Le modèle proposé rend compte de cette évolution par la formation d'une couche poreuse de carbonate de sodium en surface de l'aérosol et progressant vers l'extérieur.

L'influence des paramètres opératoires étudiés par l'analyse de ces résultats expérimentaux, est comparée dans le chapitre 5 avec les prédictions du modèle cinétique développé dans notre étude.

Les évolutions de granulométrie et de la surface accessible des aérosols sont également confrontées aux résultats issus du modèle cinétique.

CHAPITRE 5

**Validation du modèle cinétique de
carbonatation et adaptation au calcul
de dispersion atmosphérique**

Lors de la description du modèle cinétique, il a été montré qu'une estimation de l'évolution de l'aire interfaciale à partir des données expérimentales de la littérature est nécessaire. Pour la validation du modèle cinétique, des essais expérimentaux supplémentaires de suivi cinétique de la carbonatation d'aérosols ont été réalisés afin de confronter le modèle à de nouvelles études conduites dans des conditions mieux contrôlées.

Ce chapitre présente l'estimation de l'aire interfaciale, à partir de données expérimentales de la littérature, et de son évolution en fonction du temps et des conditions atmosphériques. Le modèle cinétique enrichi par la détermination de ce paramètre, est comparé aux résultats expérimentaux issus des essais effectués dans le dispositif CATANA 2 (cf. section 4.3.), dans le but de le valider. L'utilisation de ce modèle cinétique sous la forme d'une loi d'évolution de type $X_{\text{NaOH}} = f(t)$ est également explicitée pour son application à des calculs d'impact en association avec un code de dispersion atmosphérique.

5. 1. Détermination de l'évolution du taux de surface accessible

L'évolution du taux de surface accessible en fonction du temps de réaction et des conditions atmosphériques est déterminée par l'ajustement d'un modèle empirique par rapport aux données expérimentales disponibles dans la littérature (Hofmann *et al.*, 1979, Cherdron *et al.*, 1984, Subramanian *et al.*, 2009 et Anantha Narayanan *et al.*, 2015). A partir d'une loi d'évolution type du taux de surface paramétrée selon l'humidité relative (à température ambiante entre 20 et 25 °C représentative de conditions moyennes de dispersion atmosphérique), une extrapolation à l'ensemble de la gamme étudiée est ensuite définie, associée à une étude de sensibilité du modèle de comportement chimique global par rapport à ce paramètre d'humidité relative.

5. 1. 1. Définition de la loi d'évolution du taux de surface accessible

Le modèle d'évolution du taux de surface accessible τ_{surf} est ajusté par rapport aux données expérimentales selon les conditions des essais, à partir d'une loi d'évolution type représentée par des courbes de même profil. Six cas issus des résultats expérimentaux ont été retenus pour couvrir la gamme d'humidités relatives, afin de réaliser les ajustements du taux de surface accessible, et leurs conditions d'essais sont détaillées dans le Tableau 5-1.

Les moyennes dans le temps de l'humidité relative données pour les cas étudiés par Anantha Narayanan *et al.* (2015) sont issues des échanges ayant eu lieu dans le cadre de la collaboration entre le CEA et l'IGCAR, qui ont permis de préciser les valeurs annoncées dans l'article. Comme les températures et les concentrations en CO_2 des six essais considérés sont proches, il est possible de négliger l'influence de ces deux paramètres et de se focaliser uniquement sur l'influence de l'humidité relative sur l'évolution du taux de surface accessible.

Tableau 5-1. Conditions expérimentales des cas considérés pour les différentes études

Auteurs	Humidité relative	Température (°C)	Concentration en CO ₂ (ppm)	Diamètre initial des aérosols (µm)	Cas (modèle)
Hofmann <i>et al.</i> (1979)	70%	20	335	0,35	E
IGCAR données 2012	50%	25	390	1,15	C
Subramanian <i>et al.</i> (2009)	65%	25	390	1,3	D
Anantha Narayanan <i>et al.</i> (2015)	≈90% moy =80%	25	390	1,6	F
	≈50% moy =38%	25	390	1,3	B
	≈ 20% moy =15%	25	390	1,25	A

Pour être cohérente avec le modèle cinétique de la carbonatation, la loi d'évolution du taux de surface accessible est définie de la façon suivante :

- avant l'atteinte de la saturation jusqu'à la cristallisation du carbonate de sodium, l'ensemble de la surface de la gouttelette reste accessible pour réagir avec le CO₂ : $\tau_{surf} = 100\%$,
- après le début de la cristallisation, la diminution du taux de surface accessible ralentit la cinétique de carbonatation.

A partir de l'analyse des mesures expérimentales rassemblées dans le Tableau 5-1, on montre qu'après initialisation de la cristallisation, une loi d'évolution exponentielle du taux de surface accessible en fonction du taux de conversion de NaOH permet de rendre compte des résultats expérimentaux, comme représenté sur la Figure 5-1. La description mathématique de ces lois d'évolution du taux de surface accessible est la suivante :

$$\begin{aligned} \tau_{surf} &= 1 & \text{si } X_{NaOH} \leq X_{NaOH,crist} \\ \tau_{surf} &= \alpha \exp(p X_{NaOH}) & \text{sinon} \end{aligned} \quad \text{Eq. 5-1}$$

avec : $X_{NaOH,crist}$ taux de conversion correspondant au début de la cristallisation, fonction de l'humidité relative et de la température,

p paramètre de l'argument de l'exponentielle, dépendant de l'humidité relative,
 α facteur pré-exponentiel

Les valeurs du paramètre p sont explicitées dans le paragraphe suivant (5.1.2). L'évaluation du taux de conversion associé au début de la cristallisation selon l'humidité relative et la température est liée à la solubilité du carbonate de sodium dans la solution aqueuse de soude et est précisée dans l'Annexe 11.

Les graphes de comparaisons qui ont permis d'obtenir ces déterminations empiriques du coefficient p sont représentés sur les Figure 5-2 et Figure 5-3.

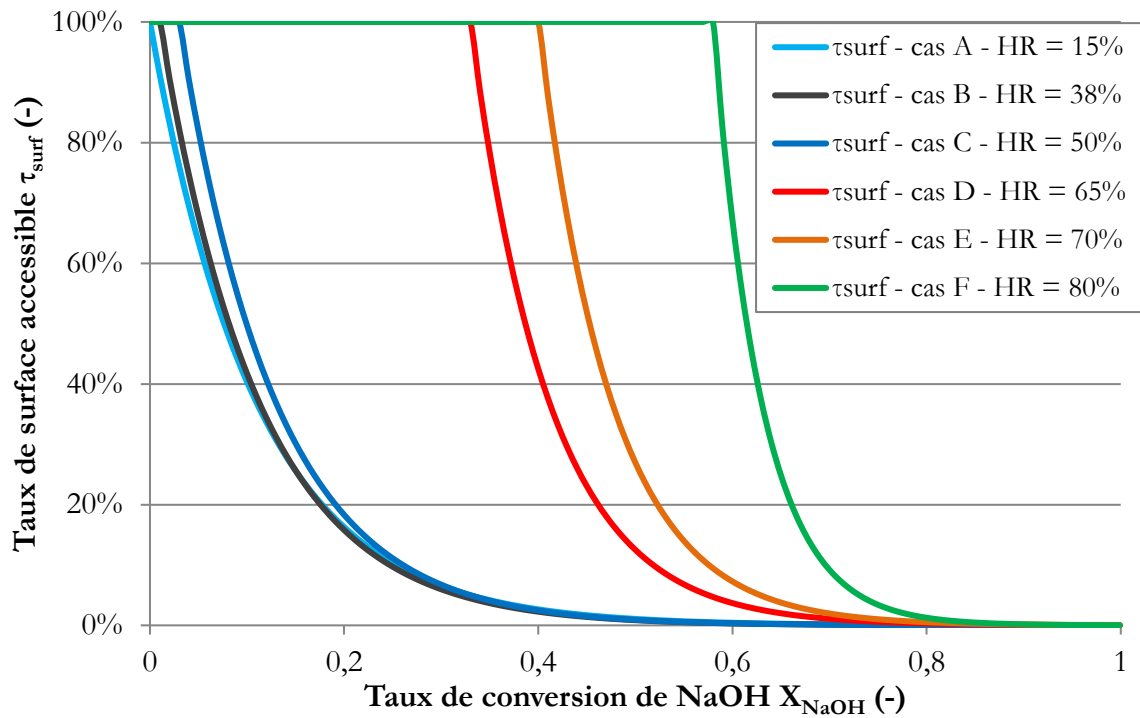


Figure 5-1. Graphe d'évolution du taux de surface accessible en fonction du taux de conversion pour les 6 cas étudiés (A à F)

Sur la Figure 5-2 est représentée la comparaison des données expérimentales fournies par Subramanian *et al.* (2009) et par Hofmann *et al.* (1979) pour des humidités relatives comprises entre 50 et 70% avec la prédiction du modèle cinétique intégrant la loi d'évolution du taux de surface accessible.

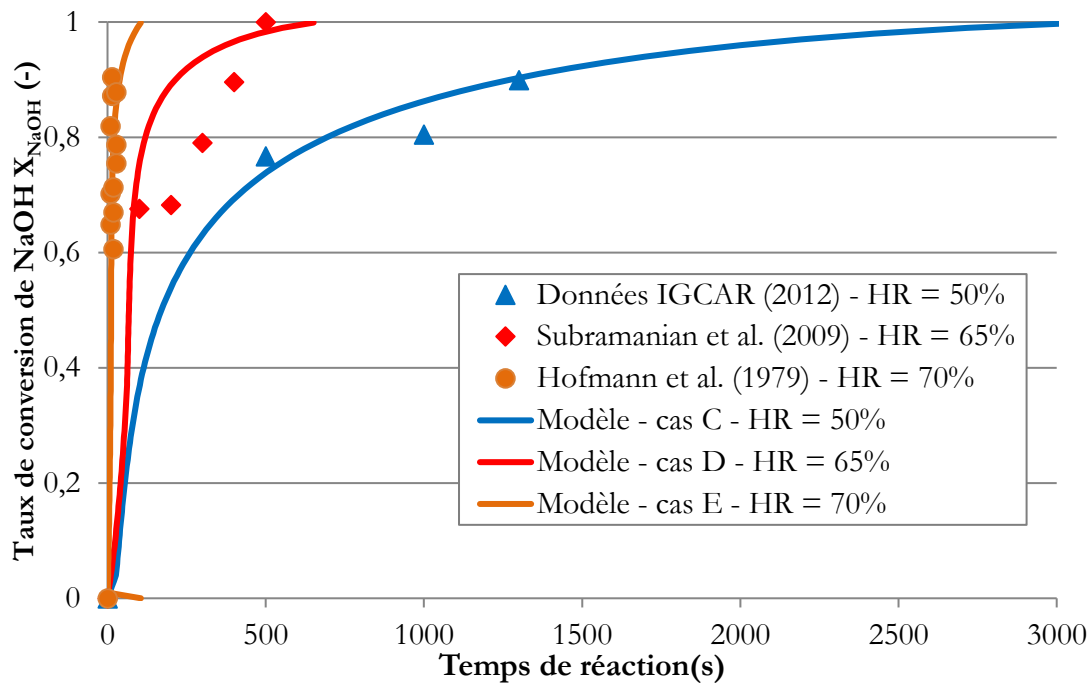


Figure 5-2. Comparaison des données expérimentales de Subramanian *et al.* (2009) et de Hofmann *et al.* (1979) avec le modèle d'absorption réactive (en trait plein) pour des humidités relatives entre 50 et 70%

Les courbes d'évolution calculées par le modèle ont été obtenues en utilisant les valeurs d'humidité relative, de diamètre initial des aérosols indiquées dans Tableau 5-1 et de l'évolution estimée du taux de surface accessible afin d'étudier l'influence des conditions opératoires. En comparant les cas C et D, on observe qu'une légère différence d'humidité doit être prise en compte pour prédire l'évolution du taux de conversion, par l'intermédiaire du taux de surface accessible en particulier. La comparaison des cas D et E montre l'effet important du diamètre initial des aérosols. En effet, plus le diamètre initial est important (à une humidité relative proche), plus la conversion est lente : le temps de conversion totale passe d'environ 100 secondes pour un diamètre initial de 0,35 microns (cas E) à environ 10 minutes (650 secondes) pour un diamètre de 1,3 micron (cas D).

La Figure 5-3 montre la comparaison des dernières données expérimentales d'Anantha Narayanan *et al.* (2015) avec le modèle d'absorption réactive. Comme précédemment, les courbes du modèle sont déterminées à partir de la moyenne de l'humidité, le diamètre initial et l'évolution du taux de surface accessible correspondant au cas considéré (A, B et F).

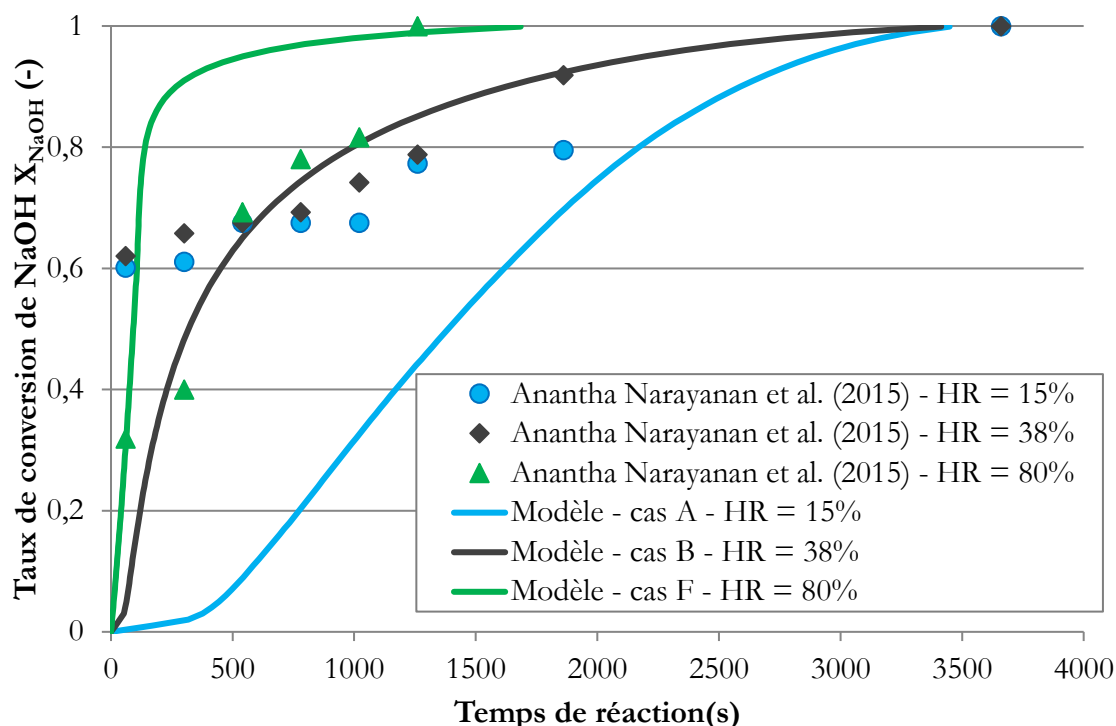


Figure 5-3. Comparaison des données expérimentales d'Anantha Narayanan *et al.* (2015) avec le modèle d'absorption réactive (en trait plein) pour les humidités relatives de 15%, 38% et 80%

Pour les trois valeurs d'humidité relative étudiées, le modèle cinétique intégrant l'évolution du taux de surface accessible ajustée, représente de manière satisfaisante les points expérimentaux correspondant aux taux de conversion élevés (entre 0,85 et 1). En revanche, pour les premiers instants, le modèle sous-estime le taux de conversion pour les humidités relatives inférieures à 50%, tandis qu'il le surestime pour le cas à 80% d'humidité.

Pour le cas A, à une humidité relative très faible (15%), la cohérence entre les points expérimentaux et l'ajustement réalisé est moins satisfaisante, résultant potentiellement des conditions proches de celles de la transition de phase solide/liquide de NaOH par déliquescence (10% d'humidité relative). Les écarts pour les deux autres cas (B et F) peuvent être liés aux incertitudes tant expérimentales que de modélisation. Les incertitudes liées à la modélisation sont principalement dues au fait que l'influence de la concentration de Na_2CO_3 dans la solution aqueuse n'est pas prise en compte sur plusieurs paramètres, comme le coefficient de transfert de matière k_L et le coefficient de diffusion du CO_2 dans la solution aqueuse. En ce qui concerne les incertitudes expérimentales, elles peuvent être induites par un délai potentiellement important entre chaque prélèvement et sa spéciation chimique (trempage dans l'eau laissant les réactions se dérouler lentement), mais aussi par la difficulté à contrôler l'atmosphère réactive dans la chambre d'aérosol, comme expliqué dans Anantha Narayanan *et al.* (2015).

5. 1. 2. Extrapolation de la loi d'évolution et étude de sensibilité

L'analyse comparative entre le modèle cinétique et les données expérimentales montre qu'une loi d'évolution exponentielle du taux de surface accessible en fonction du taux de conversion de

CHAPITRE 5 Validation du modèle cinétique de carbonatation et adaptation au calcul de dispersion atmosphérique

NaOH permet de prédire la cinétique de manière acceptable. Les valeurs du paramètre p apparaissant dans l'argument de l'exponentielle pour les six cas étudiés sont retranscrites dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2. Valeurs du coefficient p pour les six cas considérés

Humidité relative du cas étudié	Coefficient p
Cas A – HR = 15%	-9,5
Cas B – HR = 38%	-10,2
Cas C – HR = 50%	-10,5
Cas D – HR = 65%	-13
Cas E – HR = 70%	-14
Cas F – HR = 80%	-22

Comme on peut le voir dans le Tableau 5-2, plus l'humidité relative est élevée, plus la valeur absolue du paramètre p est importante et donc plus le ralentissement de la cinétique de carbonatation par la diminution de l'aire interfaciale est rapide après le début de la cristallisation. Cette tendance est en accord avec le bilan matière : en effet lorsque l'humidité relative est élevée, la cristallisation de Na_2CO_3 commence après accumulation d'une quantité de matière plus importante, ce qui conduit à une décroissance plus rapide du taux de surface.

L'interpolation des valeurs du paramètre p en fonction de l'humidité relative mène à la relation suivante :

$$p = \frac{-0,5289}{(1 - HR)^2} - 8,626 \quad \text{Eq. 5-2}$$

L'utilisation de cette relation pour l'estimation du taux de surface accessible pour la gamme d'humidité relative entre 20 et 80% (à 20°C) est représentée sur la Figure 5-4.

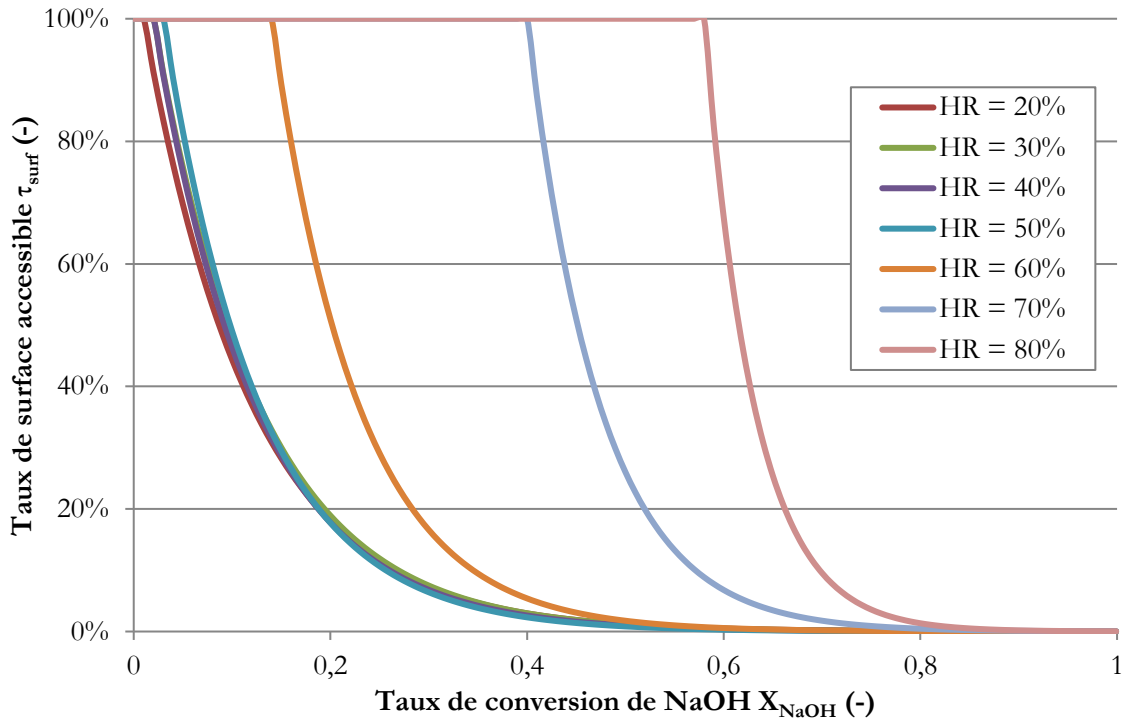


Figure 5-4. Evolution du taux de surface accessible en fonction du taux de conversion pour la gamme d'humidité relative entre 20 et 80%

Afin de vérifier la cohérence du modèle cinétique complété par la loi d'évolution type du taux de surface, une étude de sensibilité du modèle par rapport à l'humidité relative est effectuée. Pour cette étude, la température est fixée à 20°C, le diamètre initial d'aérosol à 1 micron et la teneur en CO₂ à 390 ppm. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 5-5.

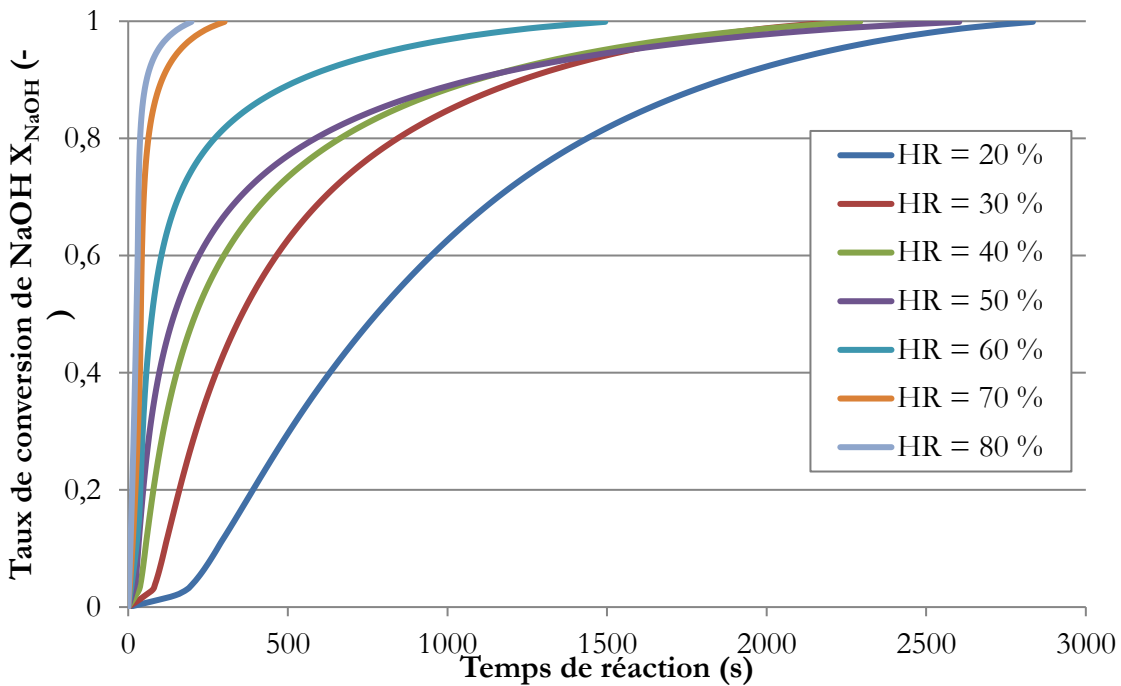


Figure 5-5. Etude de sensibilité du modèle cinétique complet en fonction de l'humidité relative (à 20°C, pour une concentration de CO₂ de 390 ppm et un diamètre initial d'aérosol d'un micron)

Comme attendu par le modèle d'absorption réactive, plus l'humidité relative est élevée, et plus la carbonatation des aérosols de soude est rapide, mettant en évidence la même influence majeure de ce paramètre sur le temps de conversion que les données expérimentales (par exemple Anantha Narayanan *et al.*, (2015)).

5. 2. Comparaison des nouvelles mesures expérimentales avec le modèle cinétique

Les nouvelles données expérimentales issues des campagnes réalisées dans le dispositif CATANA 2 dans le cadre de notre étude sont confrontées au modèle cinétique basé sur l'absorption réactive et complété par l'estimation empirique du taux de surface accessible.

5. 2. 1. Conditions d'essais prises en compte pour la comparaison avec le modèle cinétique

Pour confronter la modélisation avec les neuf conditions opératoires des essais CATANA 2 (essais C-1 à C-9, cf. Tableau 5-3), les données enregistrées lors des essais qui sont utilisées pour la comparaison avec le modèle complet sont précisées.

Lors des essais CATANA 2, l'humidité relative et la température de la chambre d'aérosols ne sont pas constantes sur la durée de prélèvements des aérosols (cf. 4. 2. 2.). L'état initial des aérosols de soude dépend de l'humidité relative à la température de cet instant initial cf. paragraphe 2. 2. 2.). Il s'agit d'une influence majeure de l'humidité relative sur le modèle cinétique qui est prise en compte pour la comparaison en utilisant les valeurs initiales de l'humidité relative et de la température. Il est en effet considéré que l'humidité relative n'influe plus de manière significative sur la concentration en soude dans l'aérosol après le début de la cristallisation du Na_2O_3 , car la couche de carbonate formée à la surface extérieure limite les transferts d'eau à la surface de la particule (entre l'atmosphère et la solution aqueuse).

C'est pourquoi les valeurs d'humidité relative et de température utilisées pour la comparaison sont celles relevées au début des prélèvements, qui sont données dans le Tableau 5-3. On peut noter que la gamme d'humidité relative sur laquelle il est possible de confronter les données expérimentales au modèle cinétique complet est décalée vers des valeurs plus basses: elle est comprise en réalité entre 6 et 60% d'humidité relative (au lieu de 9 à 70% avec les valeurs moyennes). La gamme de température étudiée est également décalée vers des valeurs relativement plus faibles, elle est comprise entre 54 et 82 °C (au lieu de 59 à 81°C). La concentration en CO_2 considérée pour la comparaison est la valeur moyenne sur la phase de prélèvement, car ce paramètre a une influence sur la cinétique de réaction tout au long de la carbonatation. Le diamètre initial des aérosols secs d_p (avant équilibre hygroscopique avec l'humidité atmosphérique) a été fixé à 1 micron pour toutes les conditions d'essais, en se basant sur les données de la littérature.

Tableau 5-3. Valeurs initiales des paramètres opératoires pour les neuf conditions d'essais

Condition d'essai	Essai(s) associé(s)	Humidité relative (%)	Température (°C)
C-1	12 et 18	8,5%	62,9°C
C-2	16 et 17	12,7%	61,1°C
C-3	6 et 7	35,3%	65,1°C
C-4	9 et 10	36,7%	65,2°C
C-5	11	41,1%	66,4°C
C-6	3	17,1%	81,9°C
C-7	13	6,1%	72,1°C
C-8	14-15	54,4%	57,7°C
C-9	21-22	59,8%	54,4°C

L'incertitude expérimentale de l'analyse chimique déterminée dans le paragraphe 4. 2. 1. de 10% selon la composition chimique induit une incertitude doublée pour le taux de conversion X_{NaOH} , car son calcul fait intervenir un rapport de composition. L'incertitude expérimentale de 20% est reportée sur la courbe d'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour les neuf conditions d'essais.

5. 2. 2. Confrontation du modèle cinétique avec les nouvelles mesures expérimentales

Pour confronter le modèle cinétique aux données expérimentales, la courbe d'évolution du taux de conversion de NaOH en fonction du temps est calculée en renseignant les valeurs d'humidité relative, de température et de concentration en CO_2 relatives à chaque condition et en calculant la pente de diminution du taux de surface accessible p via l'équation Eq. 5-2. Il est supposé que cette équation est extrapolable à des humidités relatives plus faibles, jusqu'à atteindre l'humidité relative de déliquescence.

La confrontation de la cinétique de carbonatation des aérosols de soude du modèle cinétique avec les données expérimentales à des humidités relatives autour de 55% est représentée sur la Figure 5-6.

On observe d'après ce graphe que le modèle cinétique est cohérent avec les mesures expérimentales pour une humidité relative supérieure à 50%, compte tenu des incertitudes expérimentales qui ont été reportées sur les courbes d'évolution cinétique. Pour les temps supérieurs à 45 minutes (associés à un taux de conversion supérieur à 90%), le modèle sous-estime la conversion pour les deux conditions d'essais, ce qui a tendance à le rendre conservatif sur cette échelle de temps.

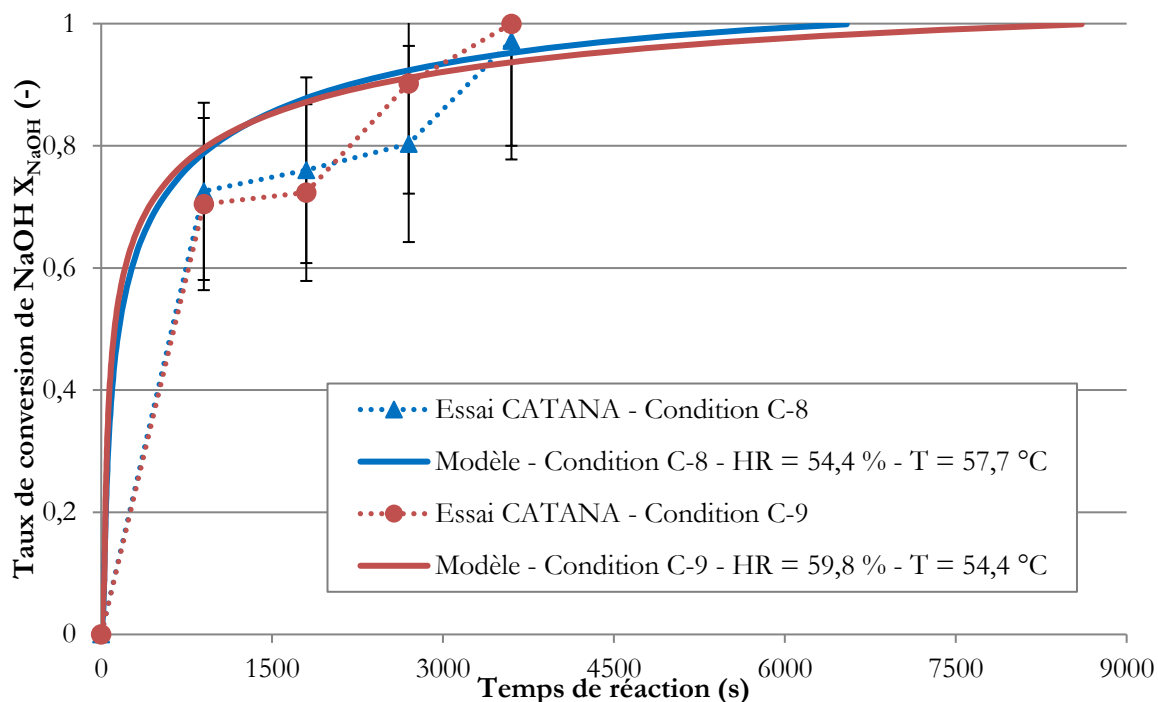


Figure 5-6. Comparaison des essais CATANA 2 pour des humidités relatives autour de 55% avec le modèle complet – Conditions C-8 et C-9

La comparaison de la cinétique de carbonatation des aérosols de soude du modèle cinétique avec celles issues des essais CATANA 2 à des humidités relatives autour de 35% est représentée sur le graphe de la Figure 5-7.

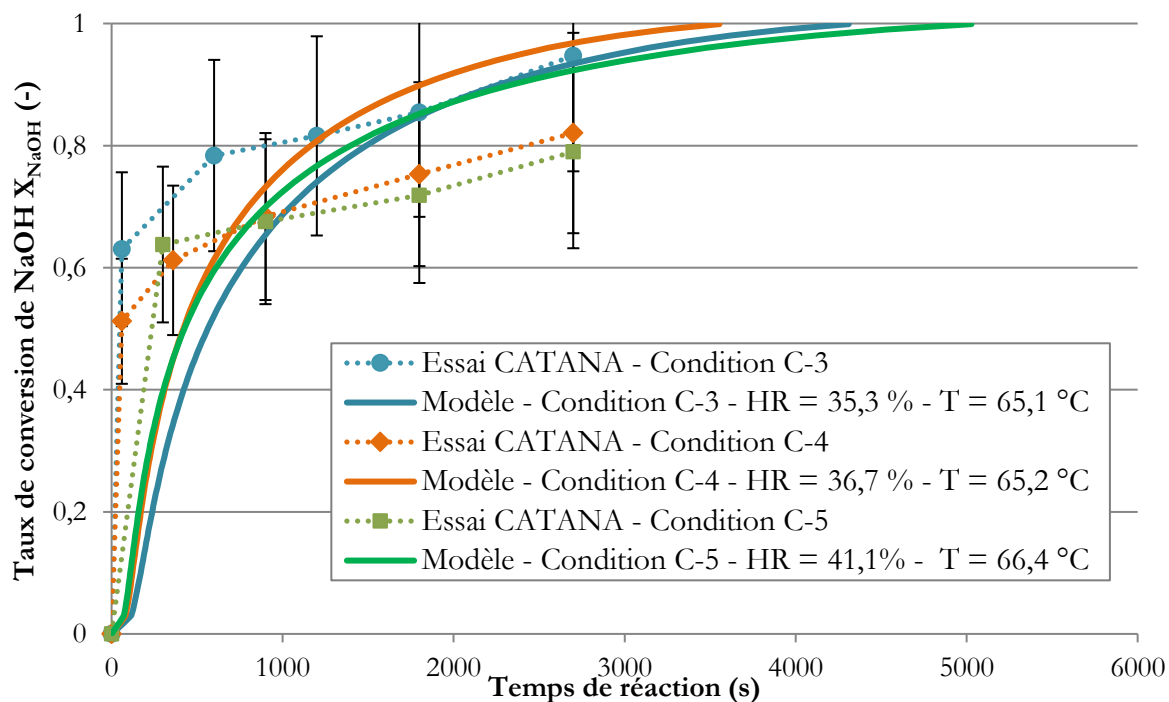


Figure 5-7. Comparaison des essais CATANA 2 pour des humidités relatives autour de 35% avec le modèle complet – Conditions C-3, C-4 et C-5

Compte tenu des incertitudes expérimentales, on observe d'après ce graphique la cohérence entre le modèle cinétique et les mesures expérimentales pour une humidité relative comprise entre 30 et 50%, en particulier pour la condition d'essai C-3.

Sur la Figure 5-8 ci-après est représenté le graphique de comparaison de la cinétique de conversion de NaOH lors des essais CATANA 2 à très faible humidité relative (inférieure à 20%) avec le modèle cinétique complet.

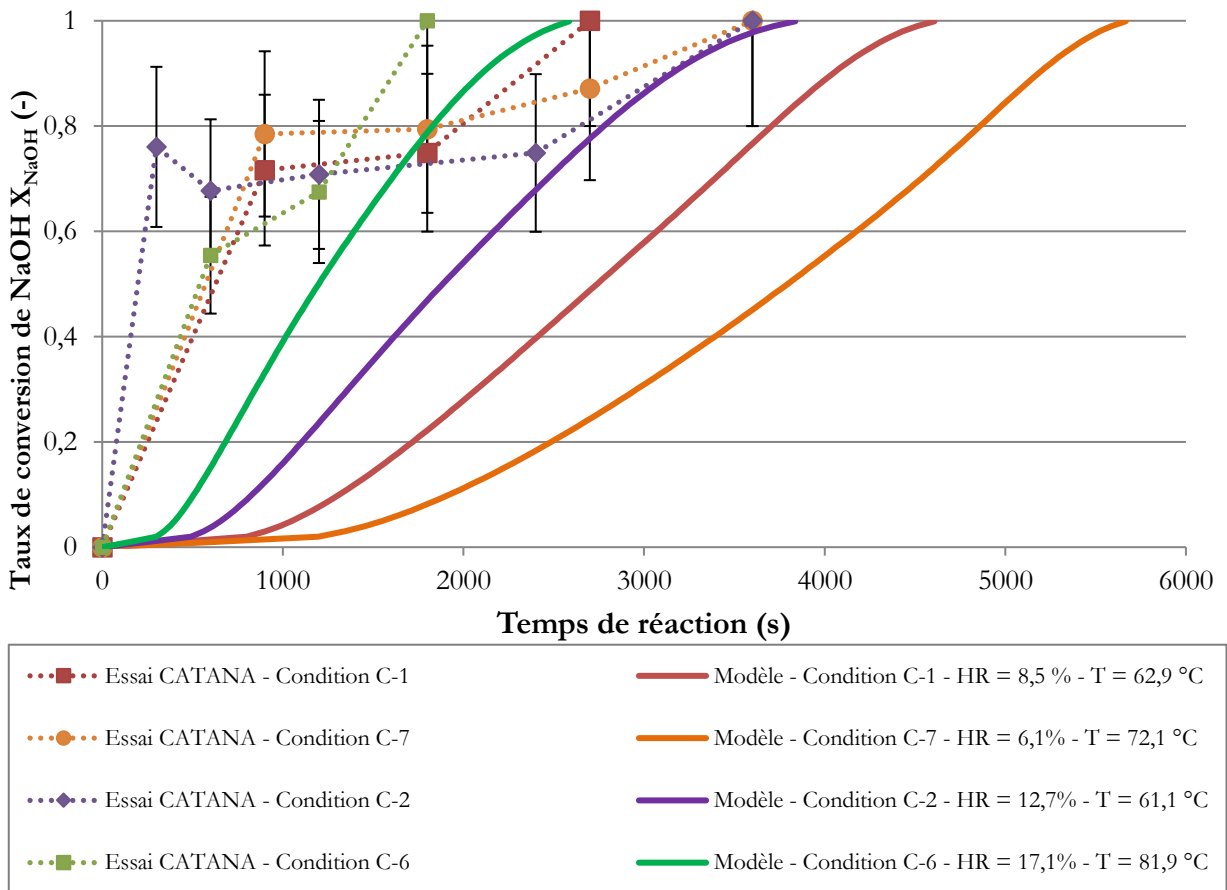


Figure 5-8. Comparaison des essais CATANA 2 à faible humidité relative (<20%) avec le modèle complet – Conditions C-1, C-7, C-2 et C-6

On peut tout d'abord noter que l'évolution du taux de conversion de NaOH en fonction du temps est plus lente par les simulations faites avec le modèle cinétique que d'après les données expérimentales. Ceci nous permet de dire que pour les très faibles humidités relatives, le modèle est conservatif par rapport aux observations expérimentales, et ce à chaque instant.

De plus, on remarque pour les conditions plus humides des essais C-2 et C-6, que le modèle prédit la cinétique de manière plus cohérente avec les points expérimentaux que pour les essais C-1 et C-7, pour lesquels la cinétique est bien plus lente, avec un décalage de 10 à 30 minutes sur le temps de conversion totale. Cette différence peut être attribuée à l'incertitude liée à l'extrapolation de l'équation 5-1 afin d'estimer l'évolution du taux de surface accessible pour des valeurs plus faibles d'humidité (inférieures à 15%). Cependant, les humidités relatives atmosphériques mesurées sur les

sites liés à notre étude (Cadarache et Marcoule) sont toujours supérieures à 30%, d'après les enregistrements météorologiques réalisés depuis 1999 (cf. paragraphe 1.1.2) pour lesquelles l'équation 5-1 peut être utilisée sans extrapolation. Par ailleurs, il est important de rappeler que le modèle cinétique basé sur l'absorption réactive a été développé pour simuler la carbonatation de particules de soude liquide. Or comme cela a été démontré dans le paragraphe 2.2.1, les aérosols de NaOH formés à des humidités relatives inférieures à 10% sont sous forme solide. Dans ces conditions de très faible humidité (<20%), le modèle développé n'est donc pas adéquat. L'utilisation d'un modèle du type « à cœur rétrécissant » est probablement mieux adaptée.

5. 2. 3. Validation du modèle cinétique complet

La validation du modèle cinétique est rendue possible par la confrontation des essais CATANA 2 avec le modèle cinétique complet. Ainsi la gamme d'humidité relative étudiée est comprise entre 6 et 60%, à une température d'environ 60°C (et jusqu'à 80°C).

Pour les très faibles humidités relatives (<20%), le modèle n'est pas adapté, car les aérosols sont sous forme solide et un modèle à cœur rétrécissant est davantage adapté. En pratique, ces humidités n'ont jamais été mesurées sur les sites considérés dans notre étude. Pour des humidités relatives plus élevées (entre 35 et 60%), le modèle est bien adapté et plutôt conservatif, en particulier pour des humidités relatives plus élevées supérieures à 50% et pour la dernière phase de l'évolution chimique correspondant à des taux de conversion de NaOH supérieurs à 90%.

La cinétique de conversion de NaOH lorsque le taux de conversion est élevé (supérieur à 80%) joue un rôle important du point de vue de l'impact toxicologique des aérosols, car la toxicité équivalente des aérosols (mélange hydroxyde et carbonate de sodium) diminue significativement durant cette phase vers un niveau équivalent à celui du carbonate de sodium. En effet, la toxicité beaucoup plus élevée de l'hydroxyde de sodium par rapport à celle du carbonate de sodium (26 fois plus élevée dans le cas de l'hydroxyde de sodium) entraîne une toxicité élevée du mélange des deux composés tant que la composition de NaOH est supérieure à environ 10% molaire.

La confrontation du modèle avec les essais expérimentaux présentée ci-dessus permet donc de valider le modèle cinétique complet pour des humidités relatives comprises entre 20 et 60%, et pour des températures d'environ 55 à 80 °C. Il est possible cependant de le considérer valable également à des humidités relatives plus élevées, pour lesquelles le modèle est davantage conservatif puisque la cinétique de conversion observée expérimentalement est plus rapide (de quelques dizaines de minutes selon l'humidité considérée).

5. 2. 4. Confrontation du modèle cinétique d'absorption réactive avec le modèle initial à cœur rétrécissant

Afin de pouvoir comparer de manière cohérente et plus précise le modèle d'absorption à celui à cœur rétrécissant, ce dernier a été amélioré (par rapport à la version présentée dans la section 3. 1. 1.) en prenant en compte le retard à la cristallisation, induit par la solubilité du carbonate de sodium

dans une solution de soude (cf. section 3. 3. 1.). Cette version du modèle à cœur rétrécissant est ainsi la version la plus aboutie, qui est donc logiquement utilisée pour cette confrontation. Le modèle d'absorption réactive a été confronté au modèle à cœur rétrécissant amélioré pour quatre valeurs d'humidité relative : 20%, 50%, 60% et 80%, à une température de 20°C, une concentration de CO₂ de 390 ppm et un diamètre de particules sèches de 1 micron. Le graphe de comparaison est représenté sur la Figure 5-9.

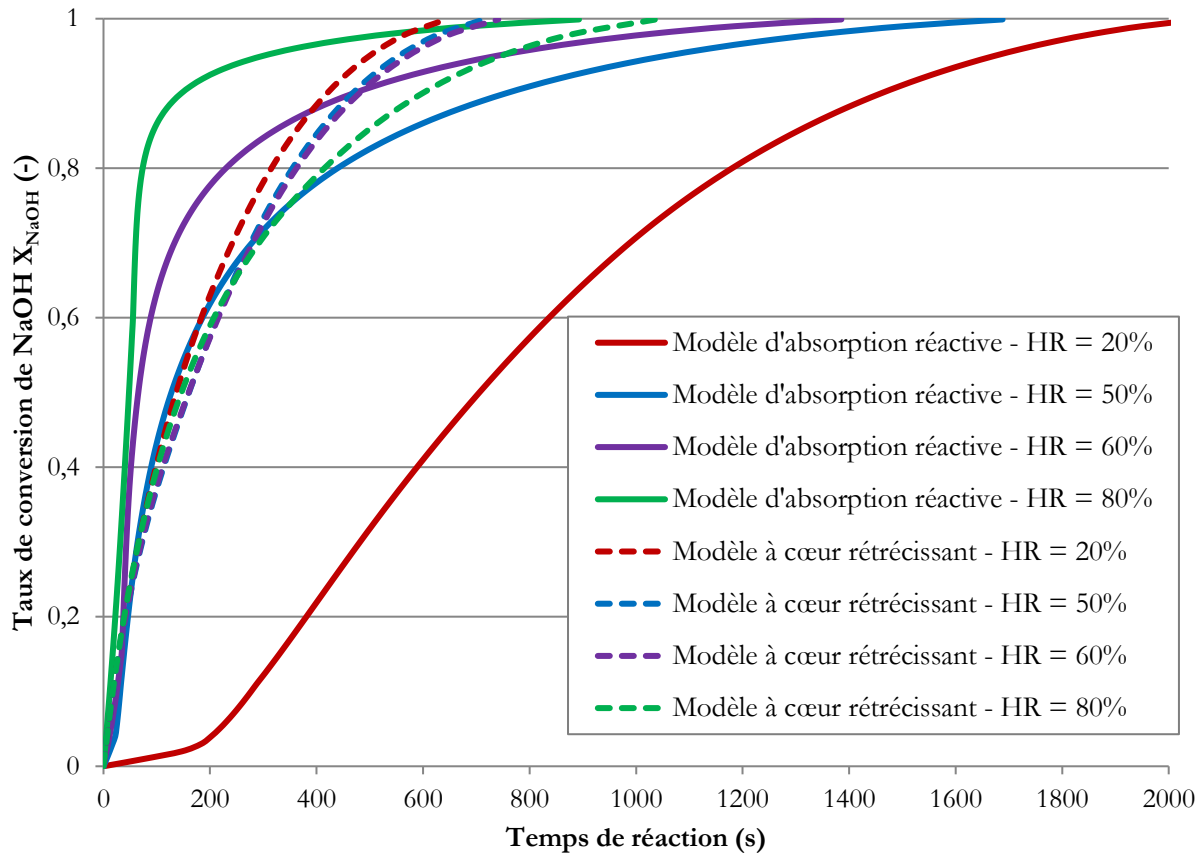


Figure 5-9. Comparaison du modèle à cœur rétrécissant avec le modèle d'absorption réactive pour 20%, 50%, 60% et 80% d'humidité relative (à 20°C)

La version améliorée du modèle à cœur rétrécissant, intégrant la cristallisation retardée du carbonate de sodium (à saturation dans la solution de soude, ne rend pas correctement compte de l'influence observée de l'humidité relative sur l'évolution du taux de conversion de NaOH. En effet, il prédit le sens d'évolution inverse de celui observé expérimentalement (Anantha Narayan *et al.*, 2015 ; Cherdron *et al.*, 1984 et Hofmann *et al.*, 1979), à savoir que la cinétique de carbonatation est d'autant plus rapide que l'humidité relative est élevée. Les temps de conversion totale prédits par ce modèle sont compris entre 600 et 1000 secondes (soit entre 10 et 17 minutes). Le modèle d'absorption réactive permet en revanche de rendre compte de l'influence de l'humidité sur la cinétique de carbonatation observée expérimentalement. Les temps de conversion totale prédits sont compris entre 900 et 2000 secondes (soit entre 15 et 33 minutes).

La prise en compte de l'absorption réactive dans le modèle cinétique permet donc de rétablir la cohérence de l'évolution cinétique avec le paramètre humidité relative, grâce à une meilleure description phénoménologique de la carbonatation.

Par ailleurs, on note que le modèle d'absorption réactive prédit une cinétique plus rapide que le modèle à cœur rétrécissant pour les temps courts (inférieurs à 300 secondes) pour des humidités relatives supérieures à 60%. Ces temps courts correspondent aux temps d'intérêt pour les études d'impact toxicologique, qui sont équivalents au temps de transfert des aérosols sur une distance choisie de 1000 mètres (cf. section 1. 1. 2.). Pour les temps plus longs, et pour les humidités relatives inférieures à 60%, il a été montré que le modèle d'absorption réactive est validé et enveloppe par rapport aux résultats expérimentaux.

5. 3. Utilisation du modèle cinétique pour les calculs de dispersion atmosphérique

5. 3. 1. Mode d'utilisation du modèle cinétique pour les calculs de dispersion atmosphérique

Le modèle cinétique doit être transposé afin d'estimer l'évolution du taux de conversion des aérosols de NaOH selon leur temps de vol, pour être associé au calcul de dispersion atmosphérique. Néanmoins, il n'existe pas d'interaction entre le calcul du taux de conversion en fonction du temps et les équations régissant le transport et la dispersion des aérosols dans l'atmosphère. En effet, du fait de leur taille micronique, les particules se comportent comme un traceur des courants de l'atmosphère (cf. 2.3.1) sans que les variations limitées de taille et de densité n'affectent leur trajectoire de manière significative.

Pour associer le modèle cinétique de carbonatation aux équations de transport des aérosols, il serait nécessaire de définir numériquement une relation donnant le taux de conversion en fonction du temps (et non pas l'inverse). Cette relation est calculée initialement par le modèle cinétique dans sa version complète, et de manière discrète pour différents instants. Pour cela, une loi du type $X_{\text{NaOH}} = f^1(t)$ est recherchée, par régression polynomiale.

Les coefficients apparaissant dans les régressions sont déterminés pour prendre en compte l'influence des paramètres du modèle, à savoir : l'humidité relative atmosphérique, la température extérieure, la concentration de CO₂ (potentiellement plus faible), et le diamètre des particules sèches des aérosols (permettant de simuler des panaches de distribution granulométrique donnée).

5. 3. 2. Inversion du modèle vers une loi cinétique définie en fonction du temps

L'équation du modèle cinétique utilisée pour estimer l'évolution du temps de réaction en fonction du taux de conversion est celle donnée dans le paragraphe 3.2.3 et rappelée ci-dessous.

$$dt = \frac{n^{\circ}_{NaOH}}{8 \pi C^g_{CO2,\infty}} \frac{1}{R^2} \left(\frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L \tau_{surf} E H R_{gaz} T} \right) dX_{NaOH} \quad \text{Eq. 3-17}$$

Dans le but d'obtenir une loi du type $X_{NaOH} = f^1(t)$, pour des conditions opératoires données, il faut définir une relation de type $t = f(X_{NaOH})$ sous la forme d'une fonction continue (et non discrète). Etant donné que les variables apparaissant dans l'équation Eq. 3-17 ont des expressions qui ne sont pas des fonctions du taux de conversion simples et facilement intégrables, une interpolation numérique du modèle cinétique est réalisée en préalable à l'inversion de la fonction f.

La fonction $f(X_{NaOH})$ pour laquelle une expression simplifiée est recherchée correspond à l'intégration de l'équation Eq. 3-17 en fonction du taux de conversion. L'interpolation de la fonction $f(X_{NaOH})$ est effectuée par une régression en fonction du taux de conversion par une méthode des moindres carrés. On utilise ici la somme des écarts relatifs entre les temps estimés par le modèle et par l'interpolation afin de considérer avec le même poids toute l'échelle de temps. Puis, les paramètres sont déterminés en fonction des conditions atmosphériques et du diamètre des particules sèches.

On rappelle que la fonction τ_{surf} a été définie en fonction de X_{NaOH} (paragraphe 5. 1. 1.) et de l'humidité relative (à température ambiante de 20 à 25°C) selon une fonction exponentielle, en considérant que les autres paramètres n'ont pas d'influence majeure sur son évolution.

La régression qui a été définie pour rendre compte de l'évolution de la fonction f en fonction du temps est composée de deux fonctions, permettant de prendre en compte les deux phases ayant lieu durant la carbonatation :

- la première précédant l'atteinte de la saturation du carbonate de sodium dans la solution de soude, interpolée par un polynôme,
- la seconde ayant lieu à partir de la cristallisation du carbonate de sodium et jusqu'à la conversion totale, interpolée par le produit d'un polynôme avec la fonction exponentielle du taux de surface.

Cette régression est effectivement adaptée à la courbe d'évolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction, comme on peut le voir sur la Figure 5-10. Le passage de la première phase à la seconde se caractérise en effet par un point d'inflexion sur la courbe, lié au ralentissement induit par le début de la cristallisation du carbonate de sodium.

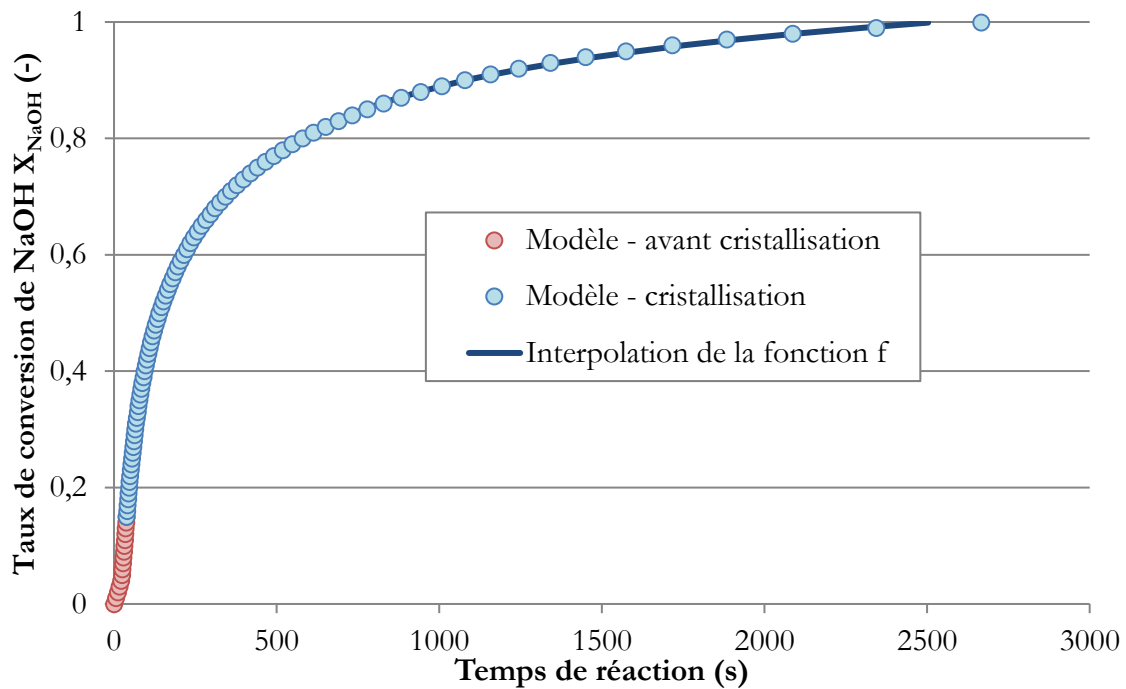


Figure 5-10. Evolution du taux de conversion selon le temps de réaction par le modèle cinétique pour les deux phases (avant et durant la cristallisation) et de l'interpolation de la fonction f pour une humidité relative de 60 % à 20°C

L'interpolation de la fonction f qui a été ainsi définie ne permet cependant pas d'exprimer analytiquement sa réciproque (ou inverse) $f^{-1}(t)$ qui est souhaitée pour l'utilisation dans les codes de dispersion atmosphérique. Une méthode dédiée est développée pour définir la réciproque de la fonction à des temps donnés dans le paragraphe 5. 3. 4. .

Cette méthode requiert une expression continue et robuste de l'interpolation de f en fonction du taux de conversion, et selon les quatre paramètres d'entrée du modèle que sont l'humidité relative, la température, la concentration en CO₂ et le diamètre des particules sèches. C'est pourquoi la détermination des coefficients des régressions polynomiales et de l'exponentielle de la fonction f est explicitée dans le paragraphe suivant en préalable à la détermination du taux de conversion en fonction de temps d'intérêt la fonction inverse $X_{NaOH} = f^{-1}(t)$.

5. 3. 3. Détermination des paramètres de la loi cinétique en fonction des conditions atmosphériques

Comme énoncé précédemment, l'interpolation de la fonction f a été réalisée sur les deux sections qui la constituent de la manière suivante :

- sur la phase avant cristallisation, le premier polynôme est d'ordre 2 et on impose que sa constante soit nulle pour que $f(X_{NaOH} = 0) = 0$,
- sur la seconde phase, il s'agit du produit d'un polynôme d'ordre 7 par une loi exponentielle.

Ceci se traduit de manière mathématique par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 f &= b_2 X_{NaOH}^2 + b_1 X_{NaOH} & \text{si } X_{NaOH} \leq X_{NaOH,cris} \\
 f &= \exp(c X_{NaOH}) \sum_{i=0}^7 a_i X_{NaOH}^i & \text{sinon}
 \end{aligned}
 \quad \text{Eq. 5-3}$$

Cette expression fait donc intervenir 11 paramètres (a_7 à a_0 , b_2 , b_1 et c), dont les influences selon les quatre paramètres d'entrée du modèle seraient très lourdes à déterminer. Par ailleurs, le recours à une interpolation numérique pour les 11 coefficients retire le sens physique de l'approche de modélisation qui a été développée, et de plus une méthode de ce type nécessiterait un réajustement en cas de modification du modèle cinétique et de la gamme des paramètres d'entrée. Par conséquent cette méthode ne présenterait pas une robustesse satisfaisante.

Il est donc préféré pour l'utilisation du modèle cinétique en association avec le code de dispersion de déterminer les 11 coefficients de manière spécifique pour chaque jeu de donnée (quatre paramètres d'entrée), par une méthode basée sur l'analyse des moindres carrés relatifs et en apportant une aide à l'initialisation des 11 coefficients. Concrètement, pour définir la loi cinétique, un algorithme est développé pour déterminer l'ensemble des valeurs représentant le modèle cinétique sous forme d'une matrice (voir Annexe 12).

La résolution par les moindres carrés relatifs est effectuée de la façon suivante. Le temps de réaction est estimé selon le taux de conversion à partir de la fonction interpolée f (à partir des 11 coefficients initiaux). Puis le carré de l'écart relatif est calculé entre la valeur du temps de réaction calculée directement par le modèle cinétique (par l'équation Eq. 3-17) et celle de l'interpolation. La somme sur l'ensemble des valeurs du taux de conversion est alors calculée, et en utilisant les outils de résolution mathématique tels que ceux disponibles dans Excel par exemple, la résolution peut être lancée permettant d'obtenir les 11 coefficients de la fonction f correspondant aux paramètres d'entrée spécifiés par l'utilisateur. L'algorithme de cette résolution est représenté dans l'Annexe 12.

L'initialisation des 11 coefficients est réalisée à partir d'un jeu de valeurs fixes déterminées par la résolution des moindres carrés pour une humidité relative de 50% à une température de 20°C, une concentration de CO₂ de 390 ppm et un diamètre de particules sèches d'un micron (cf. Tableau 5-4).

Tableau 5-4. Valeurs des 11 coefficients pour l'initialisation de la résolution par les moindres carrés

a_7	334,9	a_3	272,5	b_2	-236,7
a_6	-241,6	a_2	-243,5	b_1	586,2
a_5	-367,2	a_1	58,5	c	3,65
a_4	234,3	a_0	17,9		

Ainsi, à partir d'une détermination préalable de paramètres basée sur une résolution des moindres carrés, une expression mathématique de la fonction f est définie. Cette expression est ensuite

utilisée en post-traitement des calculs de dispersion atmosphérique pour déterminer la réciproque de la fonction aux instants t spécifiés.

5. 3. 4. Méthode d'inversion locale de la loi cinétique à des temps de vol spécifiés

Comme il l'a déjà été énoncé, l'inversion de la loi cinétique (fonction f résultant de l'intégrale de l'équation 3-17), n'est pas réalisable avec des moyens mathématiques simples. Cependant pour pouvoir estimer le taux de conversion à des temps t_n définis par le code de dispersion atmosphérique (en fonction de la distance de l'impact étudié), un outil de calcul a été mis en place en utilisant une méthode de résolution de l'équation $(f(X_{NaOH}) - t_n) = 0$.

La dichotomie est une méthode de recherche de zéro d'une fonction simple, qui dans notre cas converge quels que soient les paramètres d'entrée et ne demande pas d'initialisation de la variable X_{NaOH} . Elle a également l'avantage de ne pas nécessiter de calcul supplémentaire (par exemple de fonction dérivée). Cependant, le nombre d'itérations pour obtenir une précision de 10^{-3} sur le taux de conversion recherché est de l'ordre de 10 à 20, même si le calcul est rapide.

Une seconde méthode a été étudiée, il s'agit de la méthode de Newton-Raphson, pour laquelle la fonction $(f(X_{NaOH}) - t_n)$ est linéarisée au point approché $(X_{NaOH,n})$ en utilisant la dérivée de la fonction f' . Ceci permet d'obtenir la relation de récurrence suivante pour réaliser les itérations successives :

$$X_{NaOH,n+1} = X_{NaOH,n} - \frac{f(X_{NaOH,n}) - t_n}{f'(X_{NaOH,n})} \quad \text{Eq. 5-4}$$

L'expression de la dérivée de la fonction f donnée dans l'équation Eq. 5-3 est la suivante :

$$f' = 2 b_2 X_{NaOH} + b_1 \quad \text{si } X_{NaOH} \leq X_{NaOH,crist}$$

$$f' = \exp(c X_{NaOH}) \left[a_7 c X_{NaOH}^7 + \sum_{i=0}^6 (a_i c + (i+1)a_{i+1}) X_{NaOH}^i \right] \quad \text{sinon} \quad \text{Eq. 5-5}$$

De manière itérative les valeurs calculées de $X_{NaOH, n}$ (avec n le nombre d'itérations) permettent d'approcher la racine de l'équation $(f(X_{NaOH}) - t_n) = 0$ jusqu'à atteindre le critère de convergence $(|f(X_{NaOH}) - t_n| < \epsilon)$ qui doit être spécifié par l'utilisateur. Pour les études d'impact toxicologique d'aérosols, un écart résiduel ϵ de l'ordre d'une seconde est suffisant pour obtenir une précision acceptable sur le taux de conversion, de l'ordre de 10^{-3} .

Cette méthode requiert d'initialiser la recherche du zéro à une valeur proche de la solution, pour obtenir une convergence de la méthode, et avec le moins d'itérations possibles. Une initialisation trop éloignée du zéro recherché peut faire diverger la résolution, ce qui peut se produire fréquemment dans le cas d'une recherche du taux de conversion borné entre 0 et 1. Or il n'existe pas de méthode automatisée permettant d'initialiser la première valeur du taux de conversion. C'est pourquoi cette méthode de résolution n'est pas assez robuste pour notre application, malgré une convergence plus rapide que la dichotomie mais qui n'est pas non plus garantie.

La méthode de détermination de zéro par dichotomie est donc la méthode à privilégier pour inverser localement la fonction f définie dans le paragraphe précédent, car elle ne nécessite aucune initialisation et peut donc être automatisée pour déterminer les taux de conversion associés à une série de temps donnés. L'algorithme de la méthode par dichotomie est présenté en Annexe 12. Ce choix de méthode semble en effet le plus pertinent, mais pourrait néanmoins être revu au profit d'autres méthodes de recherche de zéro.

5. 4. Conclusion

L'évolution de l'aire interfaciale a été estimée, à partir d'ajustements par rapport aux données expérimentales de la littérature, en fonction du temps et des conditions atmosphériques. Avant l'atteinte de la saturation et de la cristallisation du carbonate de sodium, l'ensemble de la surface de la gouttelette est accessible pour réagir avec le CO_2 ($\tau_{\text{surf}} = 100\%$), et après le début de la cristallisation, la diminution de l'aire interfaciale ralentit la cinétique de la réaction. Une loi d'évolution exponentielle du taux de surface accessible en fonction du taux de conversion de NaOH permet de rendre compte des résultats expérimentaux, une fois la cristallisation amorcée. De plus, le calcul du paramètre p introduit dans l'argument de l'exponentielle a été décrit par une corrélation en fonction de l'humidité relative.

Le modèle cinétique ainsi complété a été confronté aux résultats expérimentaux issus des essais effectués dans le dispositif CATANA 2 (cf. section 4.3.), sur la gamme d'humidité relative comprise entre 6 et 60%, à une température d'environ 60°C (et jusqu'à 80°C).

Pour les très faibles humidités relatives (<20%), le modèle cinétique basé sur l'absorption réactive est très enveloppe ou conservatif par rapport aux expériences mais il est à noter que ces humidités n'ont jamais été mesurées sur les sites considérés dans notre étude. Pour des humidités relatives plus élevées, le modèle est bien représentatif des évolutions observées expérimentalement et peut être considéré comme relativement conservatif (en particulier pour des humidités relatives supérieures à 60% et pour des taux de conversion de NaOH supérieurs à 90%).

La confrontation réalisée permet de valider le modèle cinétique complet pour des humidités relatives comprises entre 30 et 60%, et pour des températures d'environ 55 à 80 °C. Il est également possible de l'extrapoler à des humidités relatives plus élevées, pour lesquelles il conduit à une cinétique de conversion plus lente (de quelques dizaines de minutes) que celle observée expérimentalement.

Le modèle cinétique a ensuite été adapté, et une méthode de transposition mathématique a été définie pour permettre son utilisation en lien avec les calculs de dispersion atmosphérique grâce à l'estimation du taux de conversion des aérosols de NaOH pour chaque temps de vol.

Conclusions et perspectives

Dans le cadre du développement des réacteurs nucléaires à neutrons rapides, refroidis au sodium (RNR-Na), et de la R&D en support au projet ASTRID, des études sont menées sur les conséquences de scénarii de fuites accidentelles de sodium liquide transporté dans les différents circuits. Plus particulièrement, les conséquences de la dispersion atmosphérique éventuelle des aérosols générés lors de feu de sodium sont étudiées. Les aérosols produits par la combustion du sodium se transforment en soude avec l'humidité de l'air lors de leur rejet à l'atmosphère puis en carbonate de sodium par réaction avec le CO₂. Cette seconde réaction chimique entraîne une diminution de la toxicité des aérosols au cours du temps.

Ce travail de thèse a porté sur la modélisation de la carbonatation d'aérosols de soude lors de leur dispersion atmosphérique et sur sa validation par des résultats expérimentaux. Pour répondre à ces objectifs, une démarche a été construite autour de trois axes de travail. Tout d'abord, les modèles et données d'entrée pour le modèle cinétique de carbonatation sont étudiés, afin de fournir les caractéristiques des aérosols au point de rejet et leur évolution dans le temps. Le deuxième axe porte sur le développement du modèle cinétique de carbonatation, en analysant les limitations du modèle à cœur rétrécissant utilisé par Gilardi *et al.* (2013), et en prenant en compte l'absorption réactive du CO₂ comme étape de transfert. Le dernier axe aborde la validation du modèle cinétique développé à partir des résultats expérimentaux issus de la littérature et des campagnes d'essais réalisés sur le dispositif mis en place dans le cadre de cette thèse.

Synthèse générale

L'état de l'art concernant les transformations chimiques ayant lieu lors d'un feu de sodium a permis de confirmer que la carbonatation des aérosols d'hydroxyde de sodium est la réaction limitante sur l'échelle de temps de la dispersion atmosphérique des aérosols. Il a été montré que les aérosols de NaOH sont sous forme solide ou liquide (solution aqueuse), selon les conditions d'humidité relative, avec un seuil de transition solide-liquide situé à 35% d'humidité à 25°C. Les aérosols observés expérimentalement présentent une granulométrie comprise entre 0,5 et 5 microns, avec une concentration moyenne entre 2 et 25 g.m⁻³. Plusieurs études théoriques sur la carbonatation ont permis de prédire la conversion des aérosols de NaOH et les modèles utilisés précédemment sont basés sur le modèle à cœur rétrécissant qui est adapté pour les systèmes gaz-solide et ont été validés partiellement.

L'estimation de la granulométrie et de la concentration des aérosols au point de rejet a été réalisée en utilisant conjointement les résultats de deux codes de calcul (CONTAIN-LMR et FEUMIX), pour des exemples de fuite de sodium ayant un débit entre 50 et 1000 kg.s⁻¹ (sur une durée fixe). Par ces calculs, qui prennent en compte notamment l'effet de l'agglomération à l'intérieur du bâtiment, il a été estimé que le diamètre des aérosols est compris entre 0,5 et 4 microns. L'analyse du système binaire NaOH-H₂O a confirmé que les aérosols de NaOH au point de rejet sont très

généralement sous forme liquide (HR >10%). La concentration de soude initiale et le diamètre initial des aérosols (au début de la carbonatation) dépendent de l'humidité relative et de la température, et sont estimés par un modèle thermodynamique. L'étude du système ternaire NaOH-H₂O-Na₂CO₃ a mis en avant que le carbonate de sodium monohydrate est formé principalement ; la seconde forme obtenue étant le carbonate anhydre. Par une étude de critères adimensionnels, il a été mis en évidence que les aérosols peuvent être considérés comme des traceurs par rapport aux mouvements de l'air, et sans interactions les uns avec les autres. De plus il a été montré que lors de la dispersion dans l'atmosphère, la coalescence des aérosols ne peut pas avoir lieu et influencer sur leur granulométrie, dès le début de la dispersion atmosphérique. C'est pourquoi, il est considéré que la distribution granulométrique n'évolue pas lors du transfert des aérosols.

L'étude du modèle à cœur rétrécissant pour prédire la carbonatation des aérosols de soude a mis en évidence des incohérences. D'une part, l'influence de l'humidité relative est inversée par rapport aux diverses observations expérimentales qui indiquent clairement une accélération de la cinétique de carbonatation avec l'humidité relative. D'autre part, la valeur estimée du coefficient de diffusion du CO₂ effectif est d'un ordre de grandeur typique d'un transport en solution aqueuse et non en phase gaz comme le prévoit le modèle à cœur rétrécissant (transport gazeux dans la porosité de la couche externe de carbonate). Pour pallier à ces incohérences dues à l'utilisation d'un modèle développé à la base pour décrire une réaction hétérogène gaz-solide, il a été proposé de prendre en compte un phénomène supplémentaire : l'absorption réactive du CO₂ à la surface de la solution de soude. Ce modèle, généralement utilisé pour des procédés industriels, a été adapté aux cas des aérosols de soude. Pour cette adaptation, un paramètre a été introduit pour simuler la diminution de l'aire interfaciale par la cristallisation du carbonate de sodium, correspondant au taux de surface accessible. L'estimation des variables de travail (à l'exception du taux de surface accessible) a été précisée par des modèles théoriques en fonction du taux de conversion de NaOH, et les trois données d'entrée (température, humidité et granulométrie initiale des aérosols). L'influence de ces données sur la cinétique de carbonatation a été évaluée en considérant tout d'abord une surface totalement accessible. Par exemple, avec une humidité relative plus élevée le facteur d'accélération E introduit dans le modèle d'absorption réactive diminue (car la concentration en soude est plus faible). Cependant, il subit également diverses variations au cours de l'évolution de la carbonatation du fait de la diminution de la concentration en soude mais aussi de la cristallisation du carbonate de sodium au-delà de sa saturation. Par ailleurs, la température du système conduit à accélérer les phénomènes thermiquement activés tels que la réaction chimique mais aussi les transferts de matière. Une étude de sensibilité a donc montré le rôle important de ces paramètres et les effets de compensation potentiels susceptibles d'avoir lieu. L'influence de ces paramètres a ensuite été confirmée lors de la validation du modèle complet, comprenant l'estimation empirique du taux de surface accessible à partir des données expérimentales de la littérature.

Pour confronter le modèle cinétique complet, un second jeu de données expérimentales a été produit. Des essais de suivi cinétique ont été réalisés dans un dispositif expérimental (CATANA 2) développé spécialement pour les besoins de cette thèse. Ce dispositif permet de produire des aérosols par un feu de sodium à petite échelle et de les maintenir en suspension dans une atmosphère, dont la température et la composition sont contrôlées. L'influence des données

d'entrée telles que l'humidité relative, la température, et la concentration en CO_2 (paramètres opératoires des essais), a pu être confirmée par rapport aux prédictions du modèle. Les essais expérimentaux ont également mis en évidence des compétitions entre ces paramètres annoncée par les études de sensibilité réalisées au préalable avec le modèle. Les caractéristiques physiques des aérosols (morphologie et structure cristalline), obtenues à l'aide d'imagerie MEB et de DRX, permettent de confirmer le mécanisme réactionnel proposé et la présence d'une couche poreuse en surface de l'aérosol. L'évolution observée de la taille des aérosols au cours du temps est en accord avec les données expérimentales de la littérature, et vient conforter la description phénoménologique du modèle.

L'estimation empirique de l'évolution de l'aire interfaciale en fonction du temps et des conditions atmosphériques a été effectuée à partir des données expérimentales issues de la littérature. Le modèle cinétique ainsi complété a ensuite été confronté aux données des nouveaux essais CATANA 2 sur une gamme d'humidité relative entre 6 et 60%, et à une température d'environ 60°C. Lors de ces essais, le temps de conversion totale des aérosols de NaOH en Na_2CO_3 qui a été déterminé est de l'ordre de 50 à 60 minutes. Ces comparaisons ont permis de valider le modèle cinétique complet pour des humidités relatives comprises entre 30 et 60%. Il a également été montré que pour des humidités relatives plus élevées, le modèle basé sur l'absorption réactive peut également être extrapolé avec confiance dans la mesure où il prédit une cinétique qui tend à être conservative (plus lente) surtout pour la fin du processus de carbonatation (taux de conversion supérieurs à 90%). Par ailleurs, une comparaison de la cinétique de carbonatation simulée par les deux types de modèle (modèle à cœur rétrécissant et modèle d'absorption réactive) a été réalisée, et a montré que le modèle d'absorption réactive prédit une cinétique plus rapide que le modèle à cœur rétrécissant pour des humidités relatives supérieures à 60% environ (pour les cinq premières minutes de l'évolution), tout en restant légèrement conservative. En revanche, cette étude montre également que pour de très faibles humidités relatives (<20%) rarement rencontrées, le modèle d'absorption réactive n'est pas adapté, car les aérosols sont sous forme solide et le modèle à cœur rétrécissant est alors recommandé.

Une méthode de calcul a ensuite été mise au point pour adapter le modèle cinétique à son application aux calculs de dispersion atmosphérique en permettant l'estimation du taux de conversion des aérosols de NaOH selon leur temps de vol. Pour l'utilisateur du code de dispersion, l'usage du modèle est réalisé en post-traitement des calculs de dispersion atmosphérique, et consiste à évaluer dans un premier temps les paramètres du modèle en fonction des conditions atmosphériques, puis à déterminer l'expression mathématique pour représenter le modèle avant de calculer le taux de conversion pour chaque temps de vol souhaité en fonction du scénario à étudier.

Perspectives

Concernant la modélisation de la cinétique de carbonatation des aérosols, deux perspectives peuvent être formulées. Pour les humidités relatives en dessous de 20%, le modèle à cœur rétrécissant semble plus adéquat pour prédire la cinétique d'hydroxyde de sodium solide. L'obtention de certains paramètres du modèle (notamment la cinétique de réaction entre le gaz et NaOH sous forme solide) pour ce cas permettrait son utilisation afin de compléter la modélisation sur une gamme d'humidité relative plus large. L'ajout du bilan en quantité de chaleur sur un aérosol lors de la carbonatation associé au bilan de matière permettrait d'apporter une explication à l'ouverture des particules creuses observées au MEB, pouvant être induit par une montée en température et en pression dans la particule.

De plus, les résultats issus du code de dispersion associé au modèle cinétique doivent être également confrontés avec des essais intégrés de dispersion atmosphérique, pour validation leur utilisation combinée. Dans le cadre de la collaboration bilatérale CEA-IGCAR, ces essais de dispersion atmosphérique, prévus pour l'année 2015, ont dû être reportés à cause des conditions météorologiques non satisfaisantes pour ces essais. La validation du modèle complet pourra être complétée par cette confrontation dès que les résultats expérimentaux seront disponibles. L'application du modèle cinétique pour les études d'impact toxicologique (pour le projet ASTRID notamment) pourra aussi être menée par la suite en fonction des caractéristiques des bâtiments et de fonctionnement.

D'autre part, des perspectives d'ordre expérimental peuvent être proposées pour affiner le modèle cinétique. L'amélioration du dispositif expérimental, par l'ajout d'une chambre de combustion découplée de la chambre d'aérosols, permettrait un meilleur contrôle de la température de l'atmosphère réactive des aérosols produits et de l'humidité relative lors des essais. Avec cette amélioration, des essais de suivi cinétique à des humidités relatives plus élevées, et à des températures plus proches de 20°C pourraient être réalisés. De plus, une mesure de granulométrie des aérosols pourrait être associée afin d'estimer les caractéristiques spécifiques des aérosols observés au cours des essais de suivi cinétique.

Bibliographie

- ALLEN, E., HENSHAW, J. et SMITH, P., 2001. A review of particle agglomeration. Rapport AEAT/R/PSEG/0398, volume 1. AEA Technology engineering services, Inc.
- ANANTHA NARAYANAN, R., SUBRAMANIAN, V., SAHOO, P., JITENDRA MISRA, AMIT KUMAR, BASKARAN, R., VENKATRAMAN, B. et MURALI, N., 2015. Experimental investigations on carbonation of sodium aerosol generated from sodium fire in the context of fast reactor safety. *Ann. Nucl. Energy*, 80, 188-194.
- AMIT KUMAR, SUBRAMANIAN, V., MISRA, J., BASKARAN, R. et VENKATRAMAN, B., 2014. Size Evolution of sodium combustion aerosol with various RH%., International Aerosol Conference, Busan, Korea.
- BASKARAN, R., SUBRAMANIAN, V. et SELVAKUMARAN, T.S., 2006. Real time measurement of aerosol size distribution using MASTERSIZER. *Indian J. of Pure and Applied Physics*, 44, 576-580.
- BASKARAN R., SUBRAMANIAN, V., MISRA, J., INDIRA, R., CHELLAPANDI, P. et BALDEV RAJ, 2009. Aerosol Characterization and Measurement Techniques Towards SFR Safety Studies. Proc. 1st Conf. ANIMMA (Marseille, juin 2009).
- CASSELMAN, C. et MALET, J.C., 1984. Experimental study of sodium pool fire aerosol behaviour comparison with calculation code. Proc. CSNI Specialist Meeting on Nuclear Aerosols in Reactor Safety, Karlsruhe, Allemagne, 406-415
- CHERDRON, W., JORDAN, S. et LINDER, W., 1984. Sodium fire particles - chemical transformation and properties. Proc. Conf. Liquid Metal Engineering and Technology, Oxford, 287-290.
- CHURCHILL, S. W., 1983. Free Convection around Immersed Bodies. Heat Exchanger Design Handbook, Schlunder, E.U., ed., Hemisphere Publishing, New York.
- CLOUGH W. et GARLAND, J., 1971. The behaviour in the atmosphere of the aerosol from a sodium fire. *J. Nuclear Energy*, 25, 425-435.
- COLLE, S., 2006. Etude thermodynamique et cinétique de l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions d'acide sulfurique de moyennes et fortes concentrations contenant du peroxyde d'hydrogène. Thèse de doctorat, Chapitres 5 et 10, Faculté polytechnique de Mons (Belgique).
- COOPER, D., 1980. Prediction of the rates of chemical transformation of sodium fire aerosols, Proc. CSNI Specialist Meeting on Nuclear Aerosols in Reactor Safety, Gatlinburg, Tennessee, USA, 181-195.
- DANCKWERTS, P.V., 1951. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1460-1467
- DANCKWERTS, P.V., 1970. Gas-liquid reactions. McGraw-Hill Book Co., New York.
- DOURY, A., GERARD, R. et PICOL, M., 1980. Abaques d'évaluation directe des transferts atmosphériques d'effluents gazeux. Rapport CEA-DSN n° 84, février 1980. (http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/19/017/19017287.pdf).

- DUNBAR, H.I. et FERMANDJIAN, J., 1984. Comparisons of sodium aerosols codes. Rapport de la commission des communautés européennes, Sciences et technologies nucléaires, rapport EUR 9172 EN.
- FEDE, P., 2004. Modélisation et simulation de l'influence de la turbulence sur les collisions dans les écoulements mono- et bi-solides. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- FERMANDJIAN, J. et MANESSE, D., 1981. Comportement des aérosols sodés (émis à partir d'un feu de sodium en nappe) dans l'enceinte de confinement du réacteur et dans l'environnement. Rapport CEA-DSN n°541, Séminaire franco-russe sur la sécurité des réacteurs à neutrons rapides CEA-CONF 6395, Moscou, Juillet 1981.
- FUCHS, N.A., 1964. The mechanics of aerosols. Editions Pergamon, New York.
- FUCHS, N.A. et SUTUGIN, A.G.T., 1970. Highly Dispersed Aerosols. Ann Arbor Science Pub, Ann Arbor.
- GELBARD, F., 1982. MAEROS Users Manual. Rapport NUREG/CR-1 391, SAND80-0822, Sandia National Laboratories, Albuquerque, (<http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/1980/800822.pdf>)
- GILARDI, T., CHASSERY, A., BASKARAN, R., SUBRAMANIAN, V., LATGE C., et PERRAIS, C., 2013. Modelling of the chemical behavior of sodium fire aerosols during atmospheric dispersion. Int. Conf. Fast Reactors and Related Fuels, IAEA, Paris.
- GMELIN, L., 1965. Gmelin Handbook of inorganic chemistry, Sodium Num. 21, 2ème édition
- GREENSPAN, L., 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, 81, 1, 89-96.
- HAMER, W. J. et WU, Y-C., 1972. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-valent electrolytes in water at 25 °C. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 1047-1099.
- HIGBIE, R., 1935. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 35, 365-389
- HOFMANN, C., JORDAN, W. et LINDNER, S., 1979. Chemical reactions of sodium fire aerosols in the free atmosphere. J. Aerosol Sci., 10, 191-192.
- HOUZELOT, J.L., 2000. Réacteurs chimiques polyphasés – Couplage réaction/diffusion. Techniques de l'Ingénieur n° J4012
- INTERNATIONAL CRITICAL TABLES, 1929. 1^{ère} édition. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.
- JACQ, F. et LEFEVRE, B., 1985. FEUMIX 3C.0 Manuel théorique. Note IPSN/DRS/SEMAR
- JORDAN, S., CHERDRON, W., MALET, J.C., RZEKIECKI, R. et HIMENO, Y., 1988. Sodium aerosol behavior in liquid-metal fast breeder reactor containments. Nuclear Technology, 81, 183-192.
- KIND, J. et LINDER, W., 1981. Beschreibung der Forschungsanlage zur Untersuchung nuklearer Aerosol (FAUNA). Rapport KfK 3011 – Kernforschungszentrum Karlsruhe.
- KONIGSBERGER, E., 2001. Prediction of electrolyte solubilities from minimal thermodynamic information. Monatshefte für Chemie 132, 1363-1386.
- KUCKA, L., KENIG, E. Y. et GORAK, A., 2002. Kinetics of the gas-liquid reaction between carbon dioxide and hydroxide ions. Ind. Eng. Chem. Res., 41, 5952–5957.

- LEVENSPIEL, O., 1999. Chemical reaction engineering, 3rd edition. John Wiley and sons. New York.
- LIDE, D., 1998. CRC Handbook of chemistry and physics, 79ème édition, CRC Press, New York.
- MURATA, K.K., CAROLL, D., BERGERON, D. et VALDEZ, G., 1993. CONTAIN LMR/1B-Mod.1, A Computer Code for Containment Analysis of Accidents in Liquid Metal Cooled Nuclear Reactors. Rapport SANDIA National Laboratories, SAND91-149
- MURATA, M., NARITOMI, M., YOSHIDA, Y. et KOKUBU M., 1973. Behavior of sodium aerosol in atmosphere. J. Nucl. Sci. and Tech., 11, 65-71.
- NIJSING, R.A.T.O., HENDRIKSZ, R.H. et KRAMERS, H., 1959. Absorption of carbon dioxide in jets and falling films of electrolyte solutions, with and without chemical reaction. Chem. Eng. Sci., 10, 88-104.
- O'BRIEN, F.E.M., 1948. The control of humidity by saturated salt solutions. J. Sci. Instr, 25, 73-76.
- PASCAL, P. 1964. Nouveau traité de chimie minérale. Masson, Paris.
- PAUL, R., CASSELMAN, C. et REIGNER, J., 1989. Les feux de sodium, cours de l'école du sodium n°204, INSTN – CEA.
- PINSENT, B.R.W., PEARSON, L. et ROUGHTON, F.W., 1956. The Kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. Trans. Faraday Soc., 52, 1512-1520.
- POHORECKI, R. et MONIUK, W., 1988. Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. Chem. Eng. Sci., 43, 1677-1684
- RAMSDALE, S., 1989. The chemical conversion and dispersion of toxic sodium fire aerosols in the atmosphere. J. Aerosol Sci., vol. 20, 8, 1401-1404.
- RENOUX, A. et BOULAUD, D. 2003. Physiques des aérosols – parties 1 et 2. Techniques de l'ingénieur – références AF 3 612 et AF 3 613.
- RIGOLLET, L., 1997. Qualification de FEUMIX 3C.1, Note CEA- IPSN confidentielle
- ROBINSON, R. S. et STOKES, R.H., 1959. Electrolyte Solutions, Butterworths, London.
- ROIZARD, C., WILD, G. et CHARPENTIER, J.C., 1997. Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur – référence J-1079.
- RZEKIECKI, R., 1984. Expériences DIFNA – Rapport final. Note interne CEA confidentielle.
- SAFFMAN P.G. et TURNER J.S., 1956. Corrigendum to 'On the Collision of Drops in Turbulent Clouds', J. of Fluid Mech., 1, 16 – 30.
- SCHUMPE, A., 1993. The estimation of gas solubilities in salt solutions. Chem. Eng. Sci., 48 (1), 153-158.
- SCHACK, C.J., PRATSINIS, S.E. et FRIEDLANDER, S.K., 1985. A general correlation for deposition of suspended particles from turbulent gases to completely rough surfaces. Atmos. Envir., 19, 953-960.
- SOLVAY, 1967. Caustic Soda - SOLVAY Technical and Engineering Service, Bulletin N° 6.
- SUBRAMANIAN, R. et BASKARAN, V., 2007. Initial size distribution of sodium combustion aerosol. Nuclear Technology, vol. 160, pp. 308-313.
- SUBRAMANIAN, V., SAHOO, P. et MALATHI, N., 2009. Studies on chemical speciation of sodium aerosols produced in sodium fire. Nuclear Technology, vol. 165, pp. 257-269.

- SUBRAMANIAN, V., PLANTAMP, A. et GILARDI, T., 2014. Echanges IGCAR-CEA sur les nouveaux résultats expérimentaux de suivi d'aérosols de feux sodium. Note interne CEA-IGCAR confidentielle.
- TWOMEY, S., 1953. The identification of individual hygroscopic particles in the atmosphere by a phase-transition method. *J. Appl. Phys.*, 24, 1099-1102.
- VILLERMAUX, J., 1985. Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. Techniques et Documentation, éditions Lavoisier, Paris.
- WILLIAMS, D.C., BERGERON, K.D., REXROTH, P.E. et TILLS, J.L., 1987. Integrated phenomenological analysis of containment response to severe core damage accidents. *Progress in nuclear energy*, 19, 1, 69-131.
- WHITMAN, W.G., 1923. The two-film theory of gas absorption. *Chem. Met. Eng.*, 29, 146-148.
- YAGI, S. et KUNII, D., 1961. Fluidized-solids reactors with continuous solids feed. *Chem. Eng. Sci.*, 16, 364-391

Annexes

Annexes du Chapitre 1 :

Annexe 1. Caractéristiques des essais de feu de sodium pour étudier le comportement physiques des aérosols

Annexe 2. Dispositif expérimental FAUNA du KFZ – KIT (Karlsruhe, Allemagne)

Annexe 3. Dispositif expérimental « Aerosol Test Facility » (ATF) de l'IGCAR (Kalpakkam, Inde)

Annexe 4. Comparaisons du modèle à cœur rétrécissant avec les données expérimentales de l'IGCAR (campagnes d'essais de 2009 à 2014)

Annexes du Chapitre 2 :

Annexe 5. Abaque du coefficient de transfert atmosphérique (CTA)

Annexes du Chapitre 3 :

Annexe 6. Démonstration de l'équation du modèle d'absorption réactive (3-17)

Annexes du Chapitre 4 :

Annexe 7. Dispositif expérimental CATANA 2 du CEA

Annexe 8. Détermination des volumes équivalents lors de la titration acido-basique suivie par conductimétrie

Annexe 9. Détails des conditions opératoires moyennes (T_{moy} , HR_{moy} , $p_{\text{H}_2\text{O,moy}}$ et $p_{\text{CO}_2,\text{moy}}$) et de leur écart-types standards relatifs pour les essais réalisés dans le dispositif CATANA 2

Annexe 10. Diffraction aux rayons X d'un échantillon d'aérosols prélevés par filtration lors d'un feu de sodium (avec le filtre)

Annexes du Chapitre 5 :

Annexe 11. Evaluation du taux de conversion associé au début de la cristallisation selon l'humidité relative et la température

Annexe 12. Algorithmes permettant l'utilisation du modèle cinétique associée au calcul de dispersion atmosphérique

Annexe 1

Caractéristiques des essais de feu de sodium pour étudier le comportement physiques des aérosols

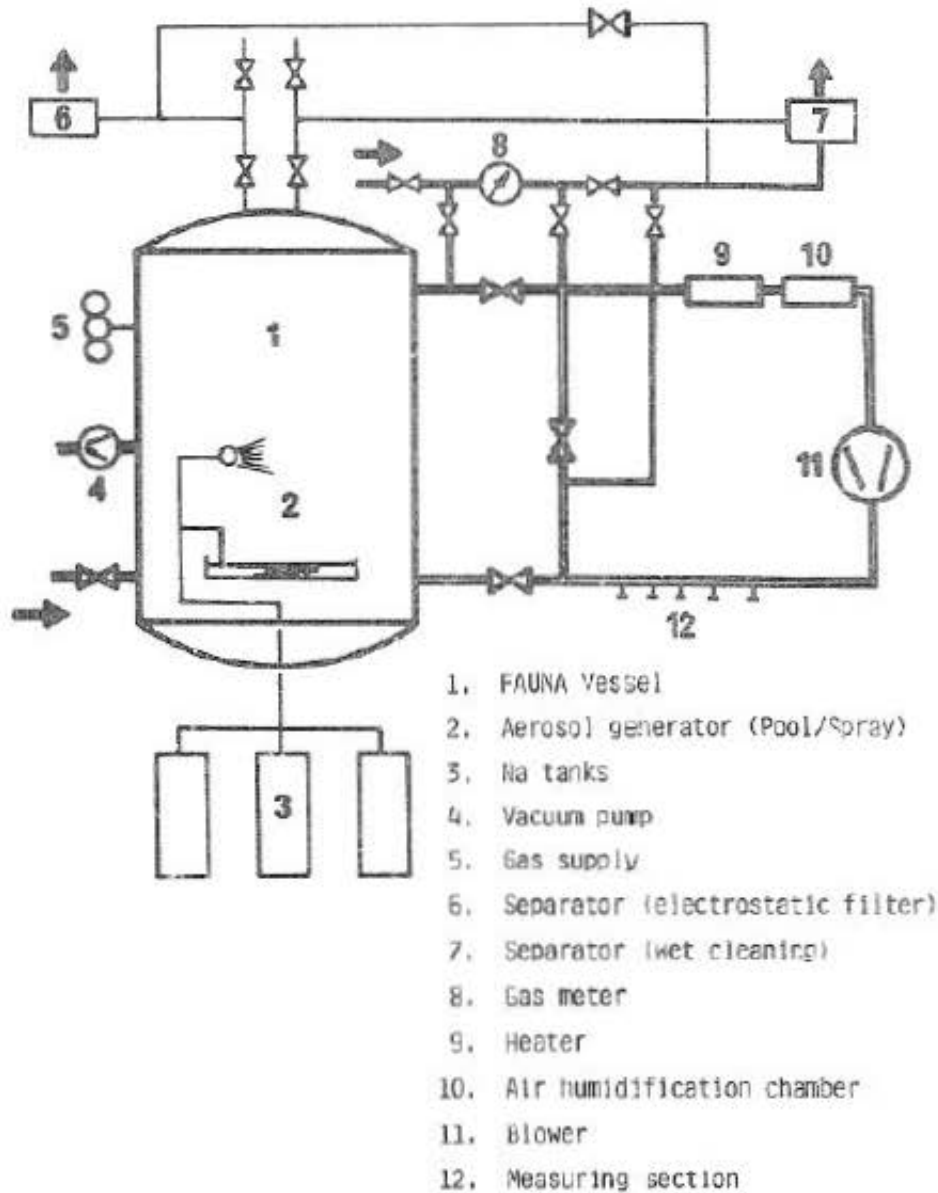
Tableau A-1. Caractéristiques des essais de feux de sodium réalisés pour étudier le comportement physique des aérosols dans les dispositifs mentionnés dans la section 1. 2. 1. , en France, Allemagne et Inde (Jordan et al., 1988)

Essais	Masse sodium (kg)	Surface de nappe (m ²)	Volume du local (m ³)	Confinement	Mesure des aérosols
EMIS	9,2 - 9,9	0,125	4,4	Fermé ou ventilation (12-45 m ³ /h)	Granulométrie, Concentration, Dépôt/sédimentation
TVMA	112	1	400	Fermé	Granulométrie, Concentration, Dépôt/sédimentation
ESM	750 - 1200	20-30	3600	Ventilation naturelle	Débit de rejet des aérosols, Granulométrie, vitesse de dépôt au sol.
DIFNA	10 - 600	0,5 - 10	-	Atmosphère libre + parfois cheminée de 3m de hauteur	Débit de rejet des aérosols, Vitesse d'écoulement et de déposition, Granulométrie, Concentration, Analyse chimique
FAUNA	-	12	220	Ventilation	Granulométrie, Concentration, Analyse chimique

Annexe 2

Dispositif expérimental FAUNA du KFZ – KIT (Karlsruhe, Allemagne)

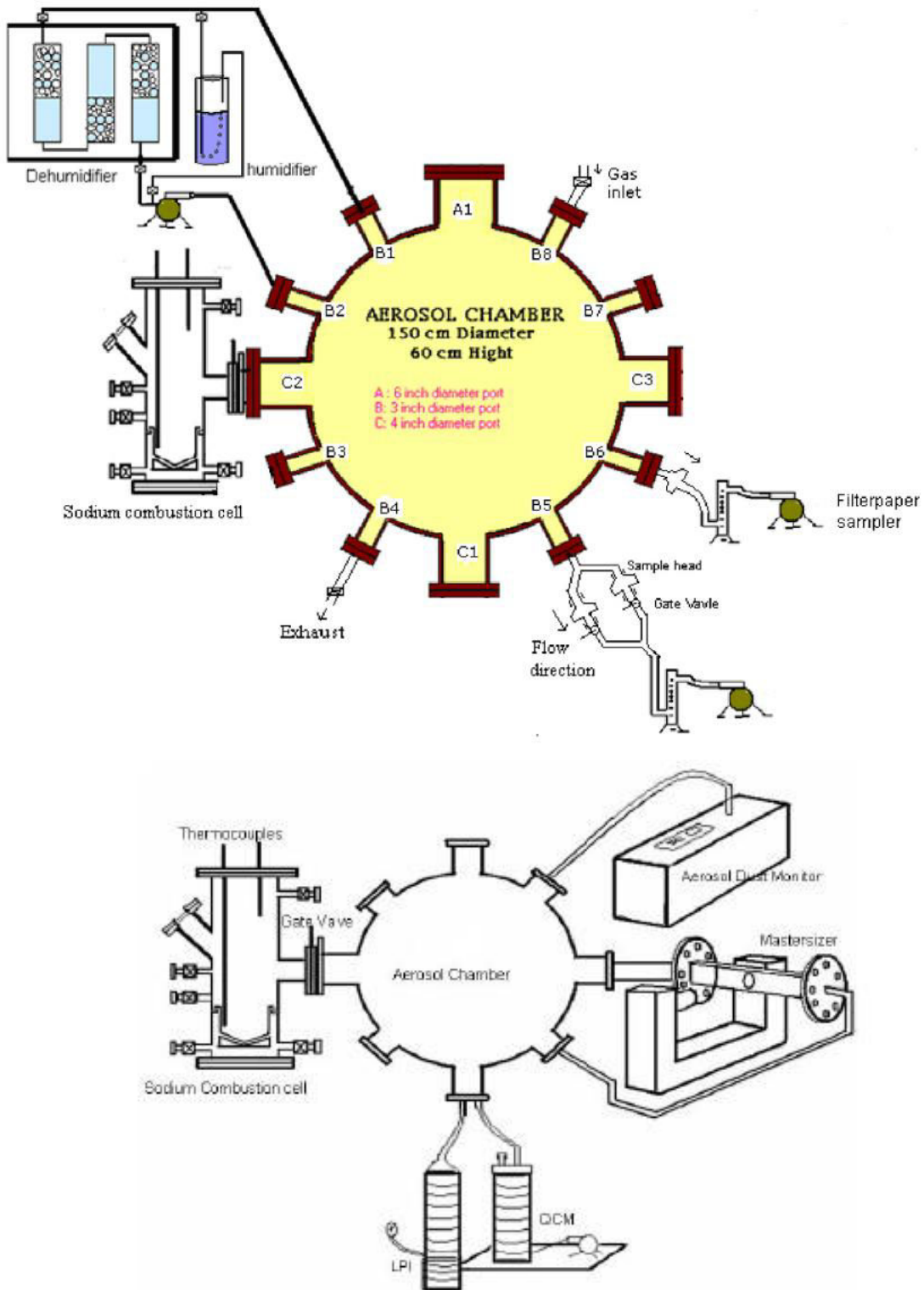
Figure A-1. Schéma de principe de la boucle expérimentale FAUNA (Kind et Linder, 1981)



Annexe 3

Dispositif expérimental « Aerosol Test Facility » (ATF) de l'IGCAR (Kalpakam, Inde)

Figure A-2. Schéma de principe l'installation « Aerosol Test Facility » (ATF) (Subramanian *et al.*, 2009 et Anantha Narayanan *et al.*, 2015)



Annexe 4

Comparaisons du modèle à cœur rétrécissant avec les données expérimentales de l'IGCAR (campagnes d'essais de 2009 à 2014)

Trois campagnes d'essais expérimentaux ont été réalisées dans le dispositif ATF entre 2009 et 2014, et plus particulièrement en 2009 (Subramanian *et al.*, 2009), 2012 (Subramanian *et al.*, 2014) et 2014 (Anantha Narayanan *et al.*, 2015). Ces campagnes diffèrent par la concentration massique moyenne des aérosols : de l'ordre de 2 g.m^{-3} pour celle de 2009 et de l'ordre de $4\text{-}5 \text{ g.m}^{-3}$ pour les deux suivantes. La gamme d'humidité relative étudiée est celle comprise entre 20 et 90% à température ambiante (entre 25 et 28°C).

Entre ces trois campagnes d'essais, le développement du modèle cinétique a été effectué en parallèle au CEA, donnant lieu à trois échanges successifs entre les données expérimentales et le modèle cinétique. Ces confrontations ont permis tout d'abord le développement du modèle à cœur rétrécissant initialement proposé par Gilardi *et al.* (2013), puis l'amélioration de ce modèle (après la seconde campagne d'essais) selon 3 axes. Cette seconde version permet de mieux prendre en compte l'influence de l'humidité relative sur l'état physique initial de NaOH (cf. section 2.2), la porosité des aérosols et la limitation par le transfert externe du CO_2 vers la surface externe de la particule dans le modèle cinétique. La comparaison de la seconde version du modèle cinétique avec les données expérimentales de la troisième campagne d'essais est représentée sur la Figure A-3. De plus, la comparaison du temps de conversion totale entre le modèle et les données expérimentales est donnée dans le Tableau A-2

Pour ces comparaisons, les paramètres du modèle cinétique utilisés sont les suivants, en notant que la diffusivité du CO_2 étant inconnue, elle est ajustée (à une valeur fixe) par rapport à l'ensemble des données expérimentales :

- Coefficient de diffusion du CO_2 effectif (dans les pores) : $D_{\text{eff}} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- Porosité des aérosols (valeur arbitraire) : $\varepsilon = 0,5$.

Les comparaisons du taux conversion prédit par le modèle avec les données expérimentales ont permis de mettre en avant les trois conclusions suivantes. La cinétique de conversion prédite par le modèle est accord avec des résultats expérimentaux pour les premières 100 secondes pour toutes les humidités relatives étudiées. De plus, pour le cas d'une humidité relative de 90%, la cinétique de conversion prédite par le modèle et les résultats expérimentaux sont en assez bon accord, en particulier concernant la conversion complète. Cependant, l'évolution du taux conversion prédite par le modèle est plus rapide pour le cas de 50% d'humidité et encore plus rapide pour 20% d'humidité, ce qui correspond à la tendance inverse observée pour les résultats expérimentaux de l'IGCAR, et particulièrement pour la concentration initiale de 2 et 4 g.m^{-3} .

Figure A-3. Confrontation de la seconde version du modèle cinétique avec les données expérimentales sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps

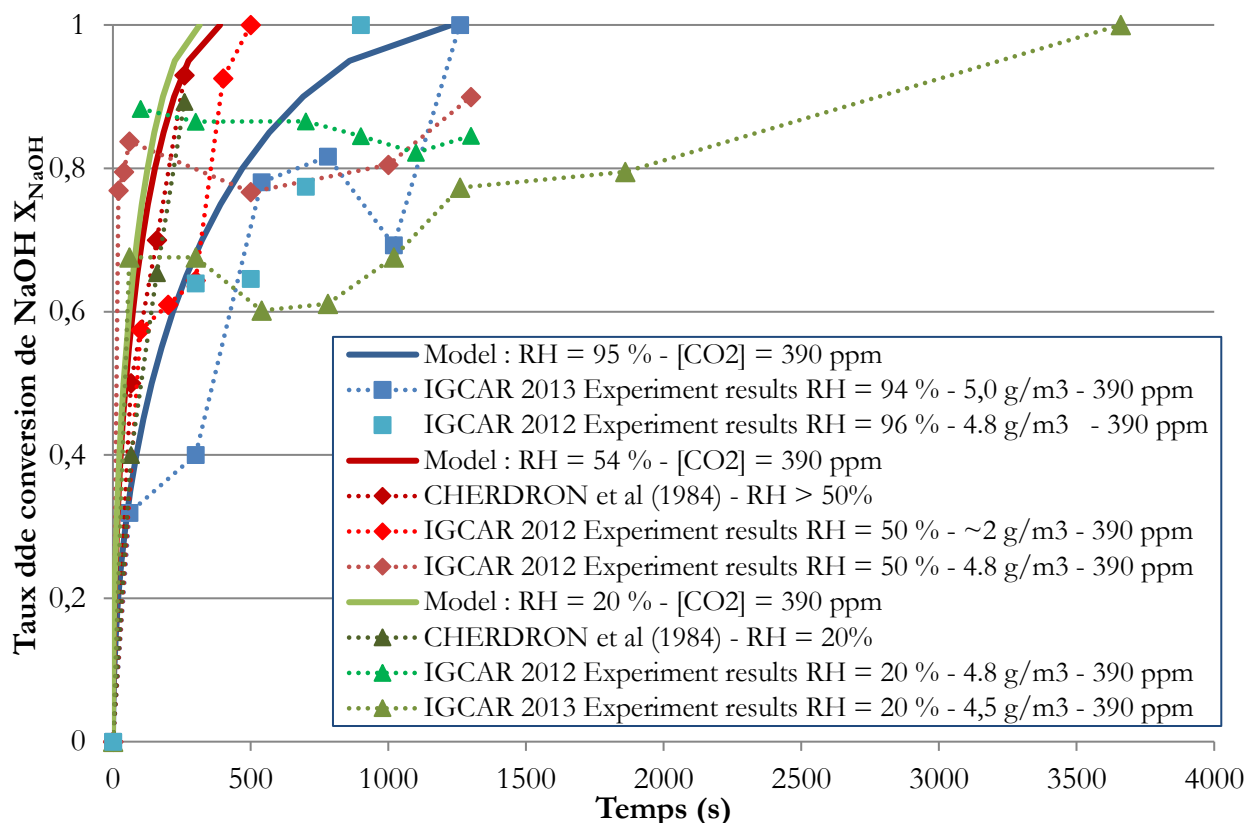


Tableau A-2. Paramètres du modèle cinétique et comparaisons des temps de conversion totale entre le modèle et les données expérimentales

HR %	Modèle à cœur rétrécissant (2 nd e version)	Résultats expérimentaux de l'IGCAR (2009 - 2013)	
	$D_c = 1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ $\epsilon = 0.5$		
environ 90 %	$d_0 = 1,81 \text{ }\mu\text{m}$ $t = 750 \text{ s}$	[aérosols] $\sim 2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ $t = 900 \text{ s}$	[aérosols] = $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ $t \in [1020 - 1260 \text{ s}]$
environ 50 %	$d_0 = 1,21 \text{ }\mu\text{m}$ $t = 381 \text{ s}$	[aérosols] $\sim 2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ $t = 500 \text{ s}$	[aérosols] = $3,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ $t \in [1860 - 3660 \text{ s}]$
environ 20 %	$d_0 = 1,05 \text{ }\mu\text{m}$ $t = 315 \text{ s}$	[aérosols] = $2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ Taux de conversion limité ($\approx 85 \%$)	[aérosols] = $4,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ $t \in [1860 - 3660 \text{ s}]$

Il est observé à partir du Tableau A-2, que le temps de conversion totale prédit par le modèle diminue avec l'humidité relative (le diamètre initial étant plus petit dû à une hydratation plus faible), alors que la tendance inverse est observée à partir des résultats expérimentaux, en particulier pour des concentrations d'aérosols de 4 à 5 g.m⁻³. D'après le modèle cinétique, la diminution du temps de conversion totale lorsque l'humidité relative augmente est due à l'étape de transfert par diffusion du CO₂ à travers la couche externe et poreuse de la particule. En effet, il y a une grande influence

du diamètre initial de particules (reliée à l'humidité relative) et du coefficient de diffusion effectif du CO_2 sur le temps de conversion totale prédit par le modèle.

Pour expliquer ces différences entre le modèle cinétique et les données expérimentales, il est supposé qu'il existe une compétition entre la solubilité du CO_2 à la surface des gouttelettes de soude et la diffusivité du CO_2 au travers de la couche poreuse des aérosols, qui sont fonction de la concentration en soude (et donc de l'humidité relative). Ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans le cas d'un modèle à cœur rétrécissant (adapté aux particules solides), et sont cohérents avec un état initial liquide de l'aérosol. Ce complément de modélisation est donc investigué pour améliorer la cohérence du modèle d'évolution de la cinétique de carbonatation par rapport aux résultats expérimentaux.

Annexe 5

Abaque du coefficient de transfert atmosphérique (CTA)

Figure A-4. Abaque issu de Doury *et al.* (1980), utilisé pour notre étude (cf. section 2. 3. 2.), dans des conditions de hauteur de rejet effective nulle (dans l'axe de la trajectoire du nuage d'aérosols) et des conditions atmosphériques non stables (diffusion dite normale)

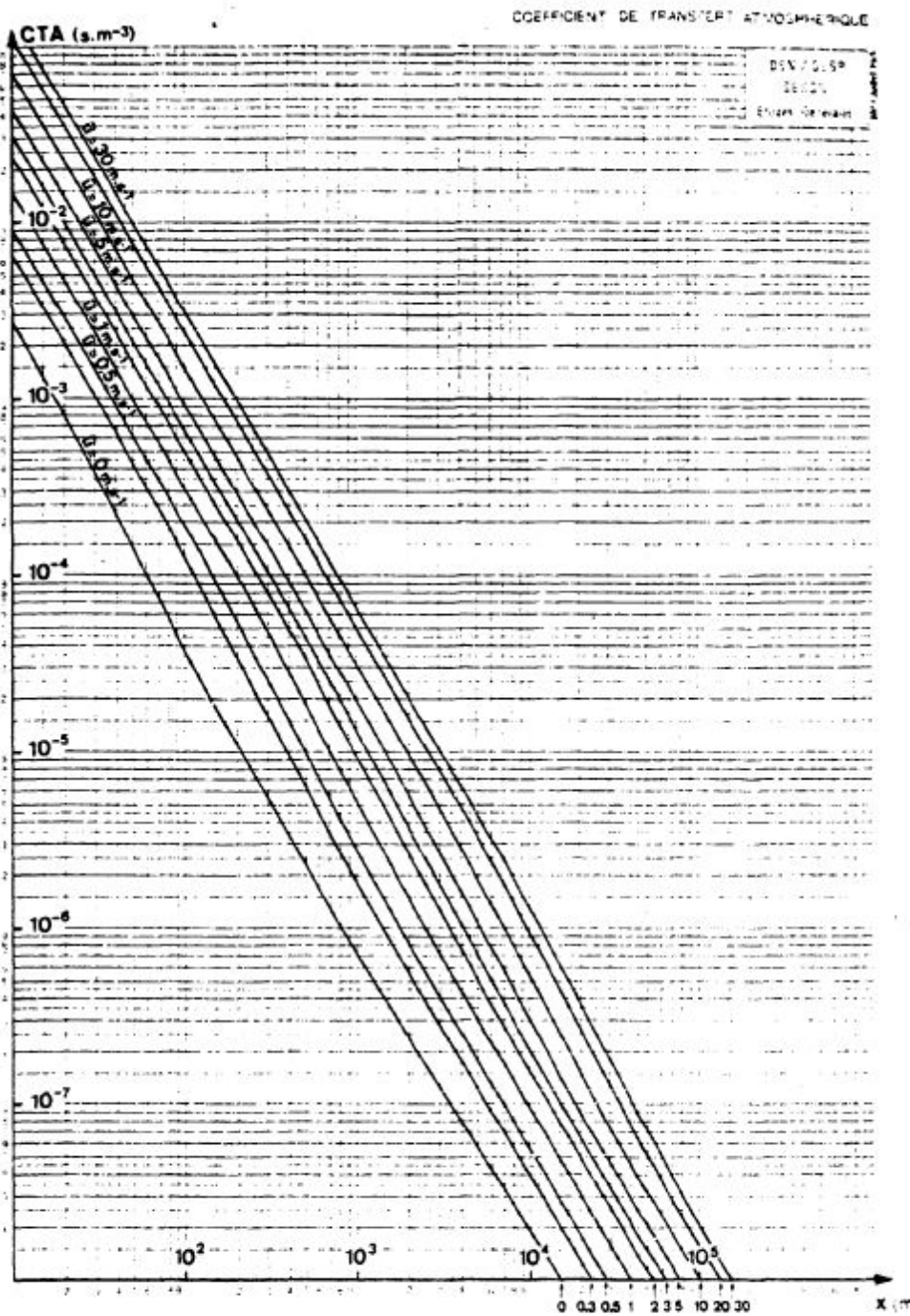


Fig. 3 - Coefficient de transfert atmosphérique maximal au sol en fonction de la distance sous le vent d'une émission ponctuelle de hauteur effective nulle (ou sur la trajectoire de référence).
 [Conditions atmosphériques: diffusion normale - vents de 0 à 30 m.s⁻¹]

Annexe 6

Démonstration de l'équation du modèle d'absorption réactive (Eq. 3-17)

L'expression générale du modèle d'absorption réactive est déterminée en se basant sur l'additivité des deux résistances à transférer. En se basant sur les expressions de débit molaire de CO₂ (équations Eq. 3-10, Eq. 3-11, Eq. 3-14 et Eq. 3-15), et de la loi de Henry (équation Eq. 3-35) et de celle des gaz parfaits, les deux gradients de concentration de CO₂ peuvent être exprimées par :

$$C^g_{CO_2,\infty} - C^g_{CO_2,i} = \frac{J_{CO_2}}{4 \pi R^2 k_G} \quad (A-1)$$

$$C_{CO_2,i} - C_{CO_2,L} = \frac{J_{CO_2}}{4 \pi R^2 \tau_{surf} E k_L} \text{ avec } C_{CO_2,i} = H C^g_{CO_2,i} R_{gaz} T \quad (A-2)$$

Comme la réaction est du pseudo premier ordre, on suppose que la concentration de CO₂ dans le liquide C_{CO₂,L} est égale à zéro. La somme de l'équation (A-1) divisée par le facteur H R_{gaz} T et de l'équation (A-2) conduit à l'expression suivante du modèle cinétique, en utilisant la relation avec le degré de conversion du NaOH (équation Eq. 3-16):

$$dt = \frac{n^{\circ}_{NaOH}}{8 \pi C^g_{CO_2,\infty}} \frac{1}{R^2} \left(\frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L \tau_{surf} E H R_{gaz} T} \right) dX_{NaOH} \quad (A-3)$$

Comme cette équation ne peut être intégrée simplement, la variation dans le temps de réaction est calculée en appliquant des incréments successifs du taux de conversion (avec pas d'incrément de $\Delta X_{NaOH} = 0,01$).

Annexe 7

Dispositif expérimental CATANNA 2 du CEA

Figure A-5. Schéma procédé du dispositif CATANNA avec les aménagements (CATANNA 2)

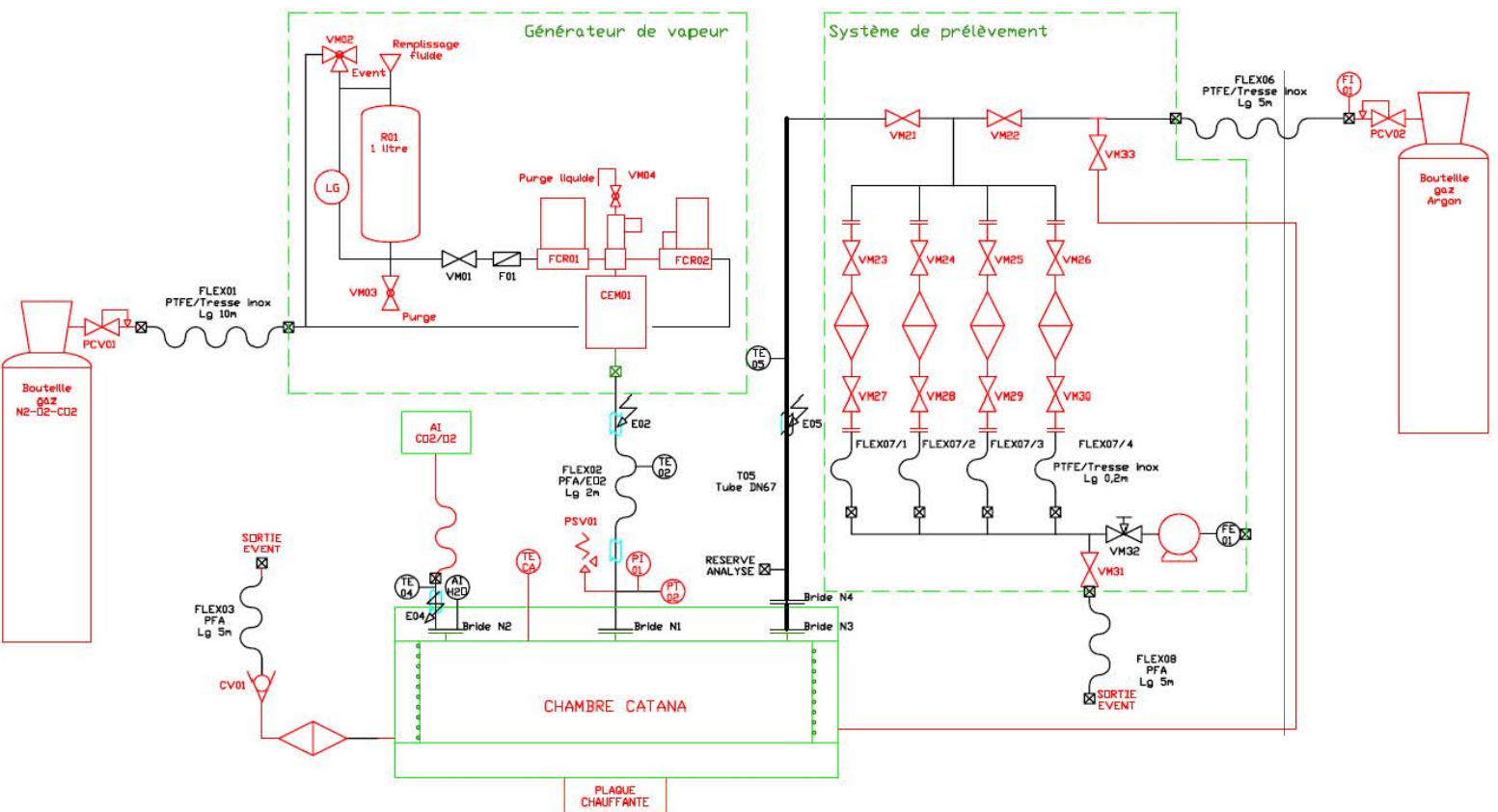


Figure A-6. Photos du dispositif et des aménagements CATANA 2



Annexe 8

Détermination des volumes équivalents lors de la titration acido-basique suivie par conductimétrie

Tableau d'avancement de la titration :

Une fois l'échantillon présent sur le filtre récupéré du filtrat, volume fixe d'eau est ajouté à la solution afin de pouvoir négliger la dilution issue de l'ajout du réactif titrant. Posons a, b et c le nombre de mole respectif en ions OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^- initialement présent dans la solution, et X le nombre de moles de HCl. On obtient alors le tableau d'avancement suivant lors du dosage d'une solution de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 par HCl.

Les réactions de dosage suivantes ont lieu successivement car le pKa des différents couples acido-basiques sont suffisamment éloignés les uns des autres :

- Dosage des ions hydroxyde : $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ pKa = 14
- Dosage des ions carbonate : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ pKa = 10,33
- Dosage des ions hydrogénocarbonate : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ pKa = 6,3

Tableau A-3. Tableau d'avancement du dosage d'une solution contenant NaOH, Na_2CO_3 et NaHCO_3 par l'acide chlorhydrique HCl

	Na^+	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	H_3O^+	H_2CO_3
Etat initial (1)	$a + 2b + c$	a	b	c	0	0	0
X_1 moles HCl	$a + 2b + c$	$a - X_1$	b	c	X_1	0	0
Etat final (1) = V_{eq1}	$a + 2b + c$	0	b	c	a	0	0

Etat initial (2)	$a + 2b + c$	0	b	c	a	0	0
X_2 moles HCl	$a + 2b + c$	0	$b - X_2$	$c + X_2$	$a + X_2$	0	0
Etat final (2) = V_{eq2}	$a + 2b + c$	0	0	$c + b$	$a + b$	0	0

Etat initial (3)	$a + 2b + c$	0	0	$c + b$	$a + b$	0	0
X_3 moles HCl	$a + 2b + c$	0	0	$c + b - X_3$	$a + b + X_3$	0	X_3
Etat final (3) = V_{eq3}	$a + 2b + c$	0	0	0	$a + 2b + c$	0	$c + b$

X_4 moles HCl	$a + 2b + c$	0	0	0	$a + 2b + c + X_4$	X_4	

Les volumes équivalents théoriques sont alors égaux à :

$$V_{eq1} = \frac{a}{[HCl]} \qquad V_{eq2} = \frac{a + b}{[HCl]} \qquad V_{eq3} = \frac{a + 2b + c}{[HCl]}$$

avec $[HCl]$ la concentration de la solution d'acide chlorhydrique.

Pour faciliter la détermination des volumes équivalents à partir de la courbe de titration (cf. section 4. 2. 1.), il est possible de vérifier la valeur des pentes des droites considérées.

La conductivité en solution diluée, pour des concentrations ioniques inférieures à 10^{-2} mol.L⁻¹ (obtenues après l'ajout d'eau pour obtenir un volume total de 200 mL), s'exprime de la manière suivante (équation A-1):

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$

avec : λ_i la conductivité ionique molaire de l'ion i ,
 $[X_i]$ sa concentration dans la solution.

A l'aide du tableau d'avancement, la valeur de la conductivité théorique est exprimée pour les volumes de HCl correspondants à l'état initial $V_{HCl} = 0$ et aux volumes équivalents, $V_{HCl} = V_{eq1}$, $V_{HCl} = V_{eq2}$, $V_{HCl} = V_{eq3}$, et pour l'ajout de HCl en fin de réaction, $V_{HCl} > V_{eq3}$ par les équations ci-dessous.

$$\begin{aligned} \sigma_{(V_{HCl}=0)} &= \lambda_{Na^+} \times \frac{a+2b+c}{V_{total}} + \lambda_{OH^-} \times \frac{a}{V_{total}} + \lambda_{CO_3^{2-}} \times \frac{b}{V_{total}} + \lambda_{HCO_3^-} \times \frac{c}{V_{total}} \\ \sigma_{(V_{HCl}=V_{eq1})} &= \lambda_{Na^+} \times \frac{a+2b+c}{V_{total}} + \lambda_{Cl^-} \times \frac{a}{V_{total}} + \lambda_{CO_3^{2-}} \times \frac{b}{V_{total}} + \lambda_{HCO_3^-} \times \frac{c}{V_{total}} \\ \sigma_{(V_{HCl}=V_{eq2})} &= \lambda_{Na^+} \times \frac{a+2b+c}{V_{total}} + \lambda_{Cl^-} \times \frac{a+b}{V_{total}} + \lambda_{HCO_3^-} \times \frac{c+b}{V_{total}} \\ \sigma_{(V_{HCl}=V_{eq3})} &= \lambda_{Na^+} \times \frac{a+2b+c}{V_{total}} + \lambda_{Cl^-} \times \frac{a+2b+c}{V_{total}} \\ \sigma_{(V_{HCl}>V_{eq3})} &= \lambda_{Na^+} \times \frac{a+2b+c}{V_{total}} + \lambda_{Cl^-} \times \frac{a+2b+c+X_4}{V_{total}} + \lambda_{H_3O^+} \times \frac{X_4}{V_{total}} \end{aligned}$$

Les valeurs des conductivités ioniques molaires à 25 °C pour les ions étudiés sont données dans le Tableau A-4 ci-dessous.

Tableau A-4. Tableau de valeur des conductivités ioniques molaires λ_i des différents ions étudiés

ion	Na ⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	H ₃ O ⁺
λ_i (mS.m ² .mol ⁻¹)	5,01	7,63	13,86	4,45	19,8	34,98

La valeur des pentes pour chaque région définie sur la Figure 4-3 :

$$P_1 = \frac{\sigma_{(V_{eq1})} - \sigma_{(0)}}{V_{eq1}} \quad P_2 = \frac{\sigma_{(V_{eq2})} - \sigma_{(V_{eq1})}}{V_{eq2} - V_{eq1}} \quad P_3 = \frac{\sigma_{(V_{eq3})} - \sigma_{(V_{eq2})}}{V_{eq3} - V_{eq2}}$$

En réutilisant l'équation A-1 pour les trois étapes du dosage, on peut en déduire les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \sigma_{(V_{eq1})} - \sigma_{(0)} &= (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{OH^-}) \times \frac{a}{V_{total}} ; \text{avec } (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{OH^-}) = -12,17 \\ \sigma_{(V_{eq2})} - \sigma_{(V_{eq1})} &= (\lambda_{HCO_3^-} - \lambda_{CO_3^{2-}} + \lambda_{Cl^-}) \times \frac{b}{V_{total}} ; \text{avec } (\lambda_{HCO_3^-} - \lambda_{CO_3^{2-}} + \lambda_{Cl^-}) = -1,78 \\ \sigma_{(V_{eq3})} - \sigma_{(V_{eq2})} &= (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{HCO_3^-}) \times \frac{b+c}{V_{total}} ; \text{avec } (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{HCO_3^-}) = 3,18 \end{aligned}$$

Finalement, les pentes de chaque droite sont exprimées comme suit (P en mS.m².mol⁻¹.L⁻¹) :

$$P_1 = -12,17 \times \frac{a}{V_{total}} \times \frac{1}{V_{eq1}}$$
$$P_2 = -1,78 \times \frac{b}{V_{total}} \times \frac{1}{V_{eq2} - V_{eq1}}$$
$$P_3 = 3,18 \times \frac{b + c}{V_{total}} \times \frac{1}{V_{eq3} - V_{eq2}}$$

Ces équations finales permettent de vérifier si les quantités molaires de chacun des composés dosés déterminées à partir de la lecture des volumes équivalents sont en adéquation avec la théorie. Au besoin, la détermination des volumes équivalents est rectifiée afin que cette comparaison aboutisse à un résultat acceptable (en admettant une erreur de 10% sur les pentes).

Annexe 9

Détails des conditions opératoires moyennes (T_{moy} , HR_{moy} , $p_{H_2O,moy}$ et $p_{CO_2,moy}$) et de leur écart-types standards relatifs pour les essais réalisés dans le dispositif CATANA 2.

HR = 9%

	Essai #12	Essai #13	Essai #18
T_{moy} (°C)	66,0	72,9	65,9
σT_{moy} (%)	1,8%	1,3%	3,6%
HR moy (%)	9,2%	8,7%	10,2%
σHR_{moy} (%)	7,3%	12,4%	9,8%
p_{H_2O} moy(mbar)	24,8	31,5	27,7
$\sigma p_{H_2O,moy}$ (%)	6,3%	9,6%	13,4%
p_{CO_2} (ppm)	294,1	264,6	258,2
$\sigma p_{CO_2,moy}$ (%)	13,8%	31,7%	23,6%

HR = 20%

Synthèse	Essai #4	Essai #5	Essai #3	Essai #16	Essai #17
T_{moy} (°C)	77,7	74,6	80,6	65,1	65,5
σT_{moy} (%)	0,6%	0,5%	0,8%	3,6%	3,9%
HR moy(%)	22,9%	23,3%	13,8%	24,1%	22,9%
σHR_{moy} (%)	4,4%	2,2%	9,7%	11,4%	14,3%
p_{H_2O} moy(mbar)	98,8	88,4	67,2	63,0	61,1
$\sigma p_{H_2O,moy}$ (%)	3,9%	2,2%	10,9%	13,0%	15,7%
p_{CO_2} (ppm)	116,1	130,9	123,9	196,9	158,6
$\sigma p_{CO_2,moy}$ (%)	7,6%	2,9%	8,9%	14,6%	7,0%

HR = 40%

Synthèse	Essai #6	Essai #7
T_{moy} (°C)	66,7	65,6
σT_{moy} (%)	1,5%	1,0%
HR moy(%)	38,8%	39,1%
σHR_{moy} (%)	3,3%	4,2%
p_{H_2O} moy(mbar)	109,0	104,5
$\sigma p_{H_2O,moy}$ (%)	6,9%	6,6%
p_{CO_2} (ppm)	247,8	243,6
$\sigma p_{CO_2,moy}$ (%)	24,0%	24,1%

HR = 50%

Synthèse	Essai #8	Essai #9	Essai #10	Essai #20	Essai #11
Tmoy (°C)	60,9	66,0	67,5	49,8	66,9
σ Tmoy (%)	1,7%	2,6%	2,0%	4,9%	1,6%
HR moy(%)	47,4%	47,7%	44,3%	47,5%	51,1%
σ HRmoy (%)	6,8%	7,0%	7,5%	11,5%	6,9%
p_{H2O} moy(mbar)	103,5	130,2	128,8	63,5	144,7
σ p _{H2O} moy (%)	11,0%	13,6%	12,6%	20,1%	10,8%
p_{CO2} (ppm)	234,9	325,3	191,0	124,7	184,3
σ p _{CO2} moy (%)	12,1%	4,6%	8,8%	5,9%	7,6%

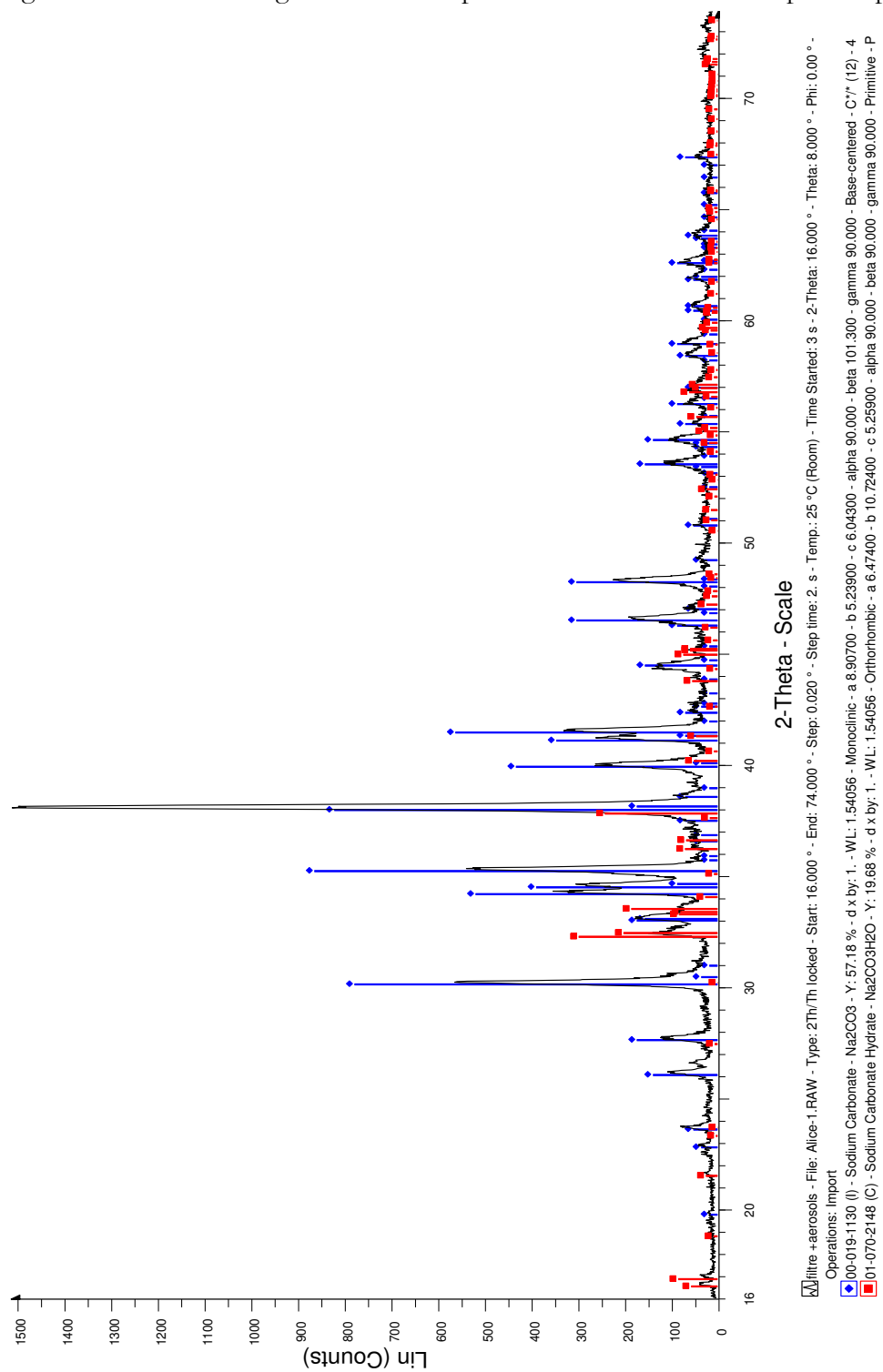
HR = 60-70%

Synthèse	Essai #14	Essai #15	Essai #21	Essai #22
Tmoy (°C)	63,0	61,7	59,4	59,4
σ Tmoy (%)	2,7%	4,3%	4,6%	4,5%
HR moy(%)	61,3%	61,9%	71,1%	70,0%
σ HRmoy (%)	3,9%	3,4%	3,1%	3,2%
p_{H2O} moy(mbar)	146,8	140,9	146,0	144,0
σ p _{H2O} moy (%)	10,7%	14,4%	14,2%	14,0%
p_{CO2} (ppm)	223,6	219,9	242,2	343,0
σ p _{CO2} moy (%)	8,7%	3,5%	5,8%	2,6%

Annexe 10

Diffraction aux rayons X d'un échantillon d'aérosols prélevés par filtration lors d'un feu de sodium (avec le filtre)

Figure A-7. Diffractogramme obtenu pour l'échantillon d'aérosols prélevé par filtration

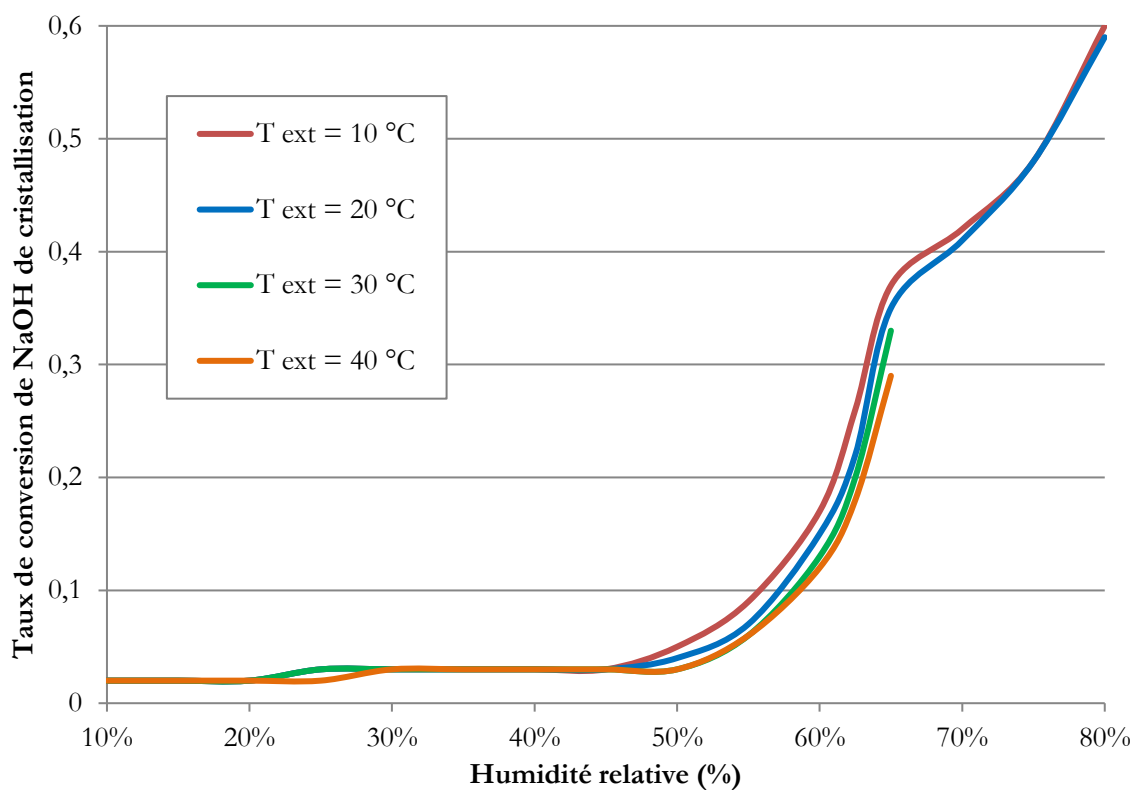


Annexe 11

Evaluation du taux de conversion associé au début de la cristallisation selon l'humidité relative et la température

La cristallisation du carbonate de sodium est liée à la solubilité de ce composé dans la solution aqueuse de soude et le graphe ci-dessous permet d'estimer le taux de conversion associé au début de cristallisation (avec une précision de 0,01).

Figure A-8. Taux de conversion correspondant au début de la cristallisation



Annexe 12

Algorithmes permettant l'utilisation du modèle cinétique associée au calcul de dispersion atmosphérique

Algorithmes permettant l'utilisation du modèle cinétique associée au calcul de dispersion atmosphérique, à partir de l'interpolation du modèle jusqu'à son inversion locale au temps donné t_a

Figure A-9. Algorithme de la macro permettant d'obtenir une expression discrète du modèle cinétique

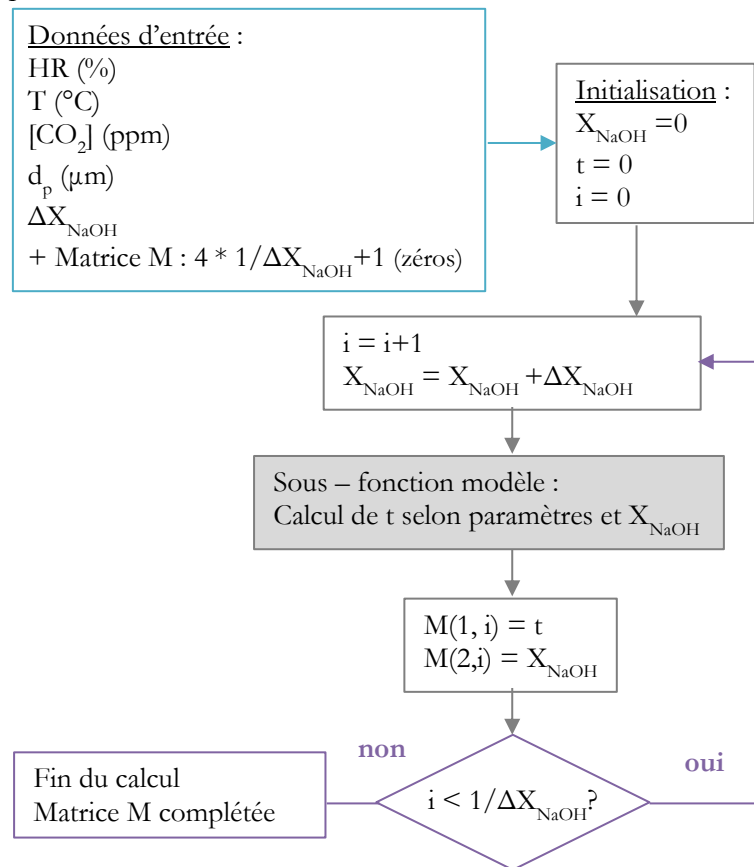


Figure A-10. Algorithme de la résolution par les moindres carrés relatifs permettant d'obtenir une expression continue du modèle cinétique

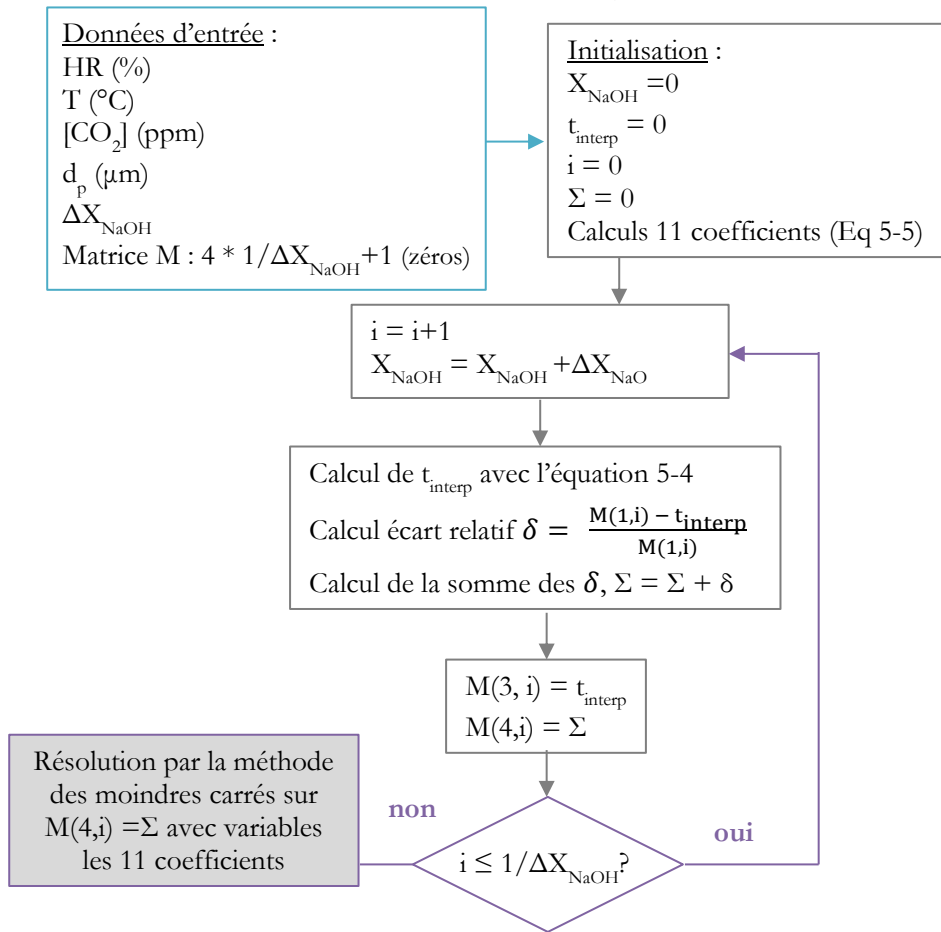
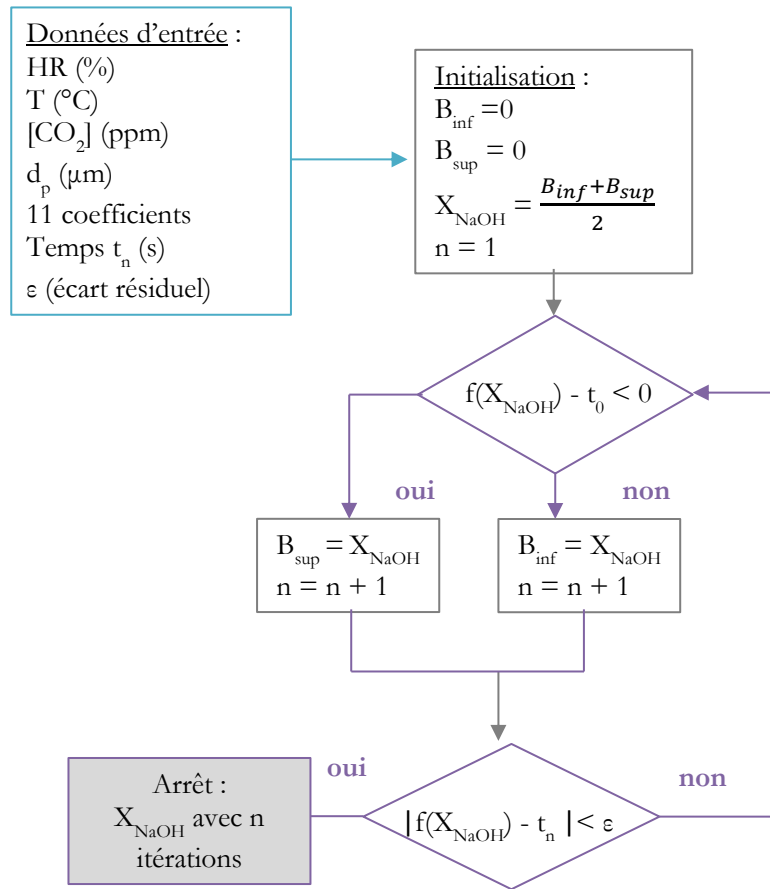


Figure A-11. Algorithme de la méthode par dichotomie pour inverser localement la fonction f



Etude et modélisation du comportement chimique des aérosols issus d'un feu de sodium lors de leur dispersion atmosphérique

Dans le cadre du développement des réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium, des études sont menées sur les conséquences d'une fuite et du feu de sodium associé, et notamment sur l'impact toxicologique de rejets éventuels d'aérosols vers l'atmosphère. En effet, la carbonatation des aérosols issus d'un feu de sodium lors de leur dispersion atmosphérique entraîne une diminution de leur toxicité, depuis leur rejet sous la forme d'hydroxyde de sodium (NaOH) après conversion partielle en carbonate de sodium (Na_2CO_3). L'objectif de cette thèse est de développer et de valider expérimentalement un modèle cinétique de la carbonatation des aérosols de NaOH.

L'adaptation d'un modèle cinétique basé sur l'absorption réactive du CO_2 atmosphérique et en utilisant la théorie du double film, permet de décrire la carbonatation des aérosols de NaOH qui forment initialement des gouttelettes de soude en présence de l'humidité atmosphérique. Ce modèle définit également les caractéristiques initiales des aérosols de soude en équilibre avec l'atmosphère et il a été appliqué en considérant l'absorption du CO_2 à la surface externe des particules. Du fait de la formation d'une couche cristalline poreuse de Na_2CO_3 , seule une fraction de cette surface externe est accessible pour l'absorption du CO_2 et correspond à l'aire interfaciale. Une loi d'évolution de ce taux de surface accessible a été définie par un ajustement de ce paramètre par rapport aux données expérimentales de la littérature en fonction des conditions opératoires.

La validation de ce modèle cinétique a motivé la mise en place d'un dispositif expérimental dédié au suivi du comportement physico-chimique des aérosols issus d'un feu de sodium dans des conditions mieux contrôlées d'atmosphère réactive et de prélèvement d'aérosols. L'exploitation des nouvelles données expérimentales, montre la compétition entre l'influence de la température, de la pression partielle en eau et de la concentration en CO_2 . La confrontation des résultats expérimentaux avec le modèle basé sur l'absorption réactive a permis de le valider pour des humidités relatives supérieures à 30%. Enfin, le modèle cinétique a été explicité sous la forme d'une expression analytique dépendant des paramètres d'entrée pour une utilisation associée aux calculs de dispersion atmosphérique.

Study and modelling of chemical behavior of sodium fire aerosols during their atmospheric dispersion

As part of the development of 4th generation Sodium cooled Fast Reactors, studies are conducted on the consequences of a sodium leak and fire, including the toxicological impact of possible releases of aerosols into the atmosphere. In fact, the carbonation of aerosols from a sodium fire at their atmospheric dispersion results in a decreased toxicity, from their release point in sodium hydroxide after partial conversion into sodium carbonate. The objective of this thesis is to develop and experimentally validate a kinetics model of NaOH aerosols carbonation.

The kinetic model based on the reactive absorption of atmospheric CO_2 and using the double film theory enables to describe the carbonation of NaOH aerosols, which initially form soda droplets in the presence of atmospheric moisture. This model also defines the initial aerosol characteristics of soda in equilibrium with the atmosphere and it is applied by considering the absorption of CO_2 at the particle's external surface. Due to the formation of a porous crystalline layer of sodium carbonate, only a fraction of this external surface is accessible for absorption of CO_2 , and corresponds to the interfacial area. An evolution correlation of this ratio of accessible surface area is defined from by fitting this parameter with experimental data from the literature depending on the operating conditions.

The validation of this kinetic model has motivated the development of an experimental device dedicated to the monitoring of physicochemical behavior of aerosols from a sodium fire with a better control of conditions of reactive atmosphere and of aerosols sampling. The new experimental data show the competition between the influence of temperature, partial pressure of water and of CO_2 . The comparison between the experimental results validates the kinetic model based on reactive absorption for relative humidity over 30%. Finally, the kinetic model was adapted into the form of an analytic expression depending on input parameters, for its use in association with the atmospheric dispersion calculation.