

Colloque SFGP Groupe de travail thermodynamique

Les électrolytes

Lors de cette journée consacrée aux électrolytes, environ 35 personnes ont assisté à différentes présentations données par des chercheurs universitaires et des ingénieurs industriels. Les chercheurs universitaires ont présenté les dernières avancées en matière de compréhension et de développement de modèles thermodynamiques impliquant les électrolytes, tandis que les industriels ont plutôt présenté leurs problématiques et la façon dont ils résolvaient le problème posé par la présence des électrolytes.

Un point fort ressort de cette journée : alors que de nouveaux développements permettent de décrire des mélanges complexes, la majorité des utilisateurs industriels préfèrent encore les approches 'classiques' (de type Debye-Hückel), tout en se basant sur des données expérimentales. L'assistance a été nombreuse et très intéressée (avec de nombreux industriels : TOTAL, Rhodia, Eramet, Air Liquide, CEA, IFPEN, Processium)

Les outils disponibles chez les partenaires académiques

La matinée était consacrée à la présentation de chercheurs universitaires où la question « Les électrolytes, mais qu'est ce que c'est ? » était posée. Le professeur Walter Fürst a introduit la notion d'électrolytes dans une présentation qui avait pour vocation de présenter les différents concepts. Il a rappelé les différentes notions thermodynamiques (théorie de Debye Hückel, MSA) propres aux électrolytes et présenté les différentes évolutions en partant des modèles à énergie de Gibbs d'Excès (ou « modèles à GE », comme par exemple le modèle Pitzer) vers les modèles plus complexes comme SAFT, en terminant par les efforts de simulation moléculaire dans ce domaine.

Le docteur Patrice Paricaud a enchaîné en présentant les récents développements en modélisation des solutions d'électrolytes. En partant du constat que les applications industrielles sont nombreuses, il a insisté sur le fait que les modèles de type équation d'état présentent bien plus d'avantages que les approches classiquement utilisées (du type loi de Henry par exemple). Les développements récents mettent en avant les équations de type SAFT qui se révèlent bien adaptées à la détermination des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes. Il existe une grande variété de ce type d'équations d'état dans la littérature, mais celles-ci sont rarement implémentées dans les logiciels de simulation de procédé.

La matinée s'est terminée par la présentation très intéressante du docteur Philippe Guilbaud du CEA. Sa présentation illustre l'utilisation de la simulation moléculaire combinée à un modèle thermodynamique tenant compte de la formation de paires d'ions. Après avoir rappelé les grands principes, il a présenté les principaux résultats obtenus en ce qui concerne la détermination des activités de sels d'actinides et de lanthanides très présents dans le combustible nucléaire (extraction liquide-liquide dans les centrales nucléaires). L'effet de la concentration en sel sur la solvation des espèces ioniques est clairement illustré.

La matinée s'est terminée par une présentation de posters de grande qualité, portant à la fois sur des résultats expérimentaux (calorimétrie) et de modélisation (ePPC SAFT). Nous

Colloque SFGP Groupe de travail thermodynamique

Les électrolytes

retrouvons plusieurs applications des électrolytes : les hydrates de gaz, capture et séquestration du CO₂, traitement du gaz naturel, production de sel, nanofiltration.

Besoins industriels

L'après midi était consacrée à la présentation de quelques applications et exemples industriels. Jing Zhao, de la société TOTAL, a présenté les enjeux de la décarbonation du gaz naturel. Il a insisté sur la précision nécessaire requise pour les développements industriels. En particulier, il est indispensable de bien représenter la pression partielle de CO₂, ainsi que les enthalpies d'absorption. Le modèle doit également être capable de déterminer les répartitions des impuretés entre phases.

Le docteur Jérôme Corvisier a ensuite présenté les codes de transport réactif utilisés dans le cadre du stockage géologique du CO₂. Il a bien insisté sur les méthodes de résolution des modèles thermodynamiques, le coût en temps de calcul et a ensuite introduit le code de calcul géochimique CHESS développé au centre Géosciences de Mines Paristech. Ce code permet de modéliser les solubilités du CO₂ dans les solutions chargées en NaCl.

Dans un autre registre, messieurs Jacques Montagnon et Florent Delvallée de la société ERAMET ont présenté leur société et les problèmes rencontrés par la présence des électrolytes. ERAMET est spécialisé dans la métallurgie et a besoin de bien modéliser les solutions électrolytiques pour optimiser ses procédés hydrométallurgiques. Le modèle classiquement utilisé est celui de Debye Hückel ou ses extensions simples. Le problème rencontré concerne cependant essentiellement l'origine des données d'équilibre. Ils utilisent et comparent différents outils commerciaux : FactSage (Canada), ThermoCalc (Suède), MTDData (National Physics Laboratory, Royaume Uni). Il est vrai que la plupart des équilibres étudiés sont en présence de phases solide, ce qui implique que la thermodynamique de la phase fluide a moins d'importance.

Le docteur Thomas Vercoutier a présenté la théorie de l'interaction spécifique pour la représentation des propriétés thermodynamiques des milieux très concentrés d'actinides ou de lanthanides. Cette application concerne la compréhension des phénomènes pouvant se produire lors de l'extraction des minerais, du recyclage du combustible et du stockage des déchets nucléaires. Cela concerne les actinides naturels ou formés lors des réactions nucléaires. A nouveau, le manque de données expérimentales semble être plus limitant que les besoins en modèles : des approches prédictives sont alors mises en œuvre, basées sur la théorie des interactions spécifiques (SIT) La théorie BiMSA (MSA adapté aux couples d'ions) est également mise en avant.

Colloque SFGP Groupe de travail thermodynamique Les électrolytes

Table ronde

La journée s'est terminée par une table ronde animée par le Professeur Alain Gaunand. La question posée à l'assistance était : « **Quels sont les besoins pour le développement de modèles thermodynamiques fiables pour la représentation des propriétés thermo physiques utiles pour l'industrie ?** » En d'autres termes, comment les industriels traitent-ils la question des données thermodynamiques de leurs procédés (essais et modèle/outil numérique dédiés élaborés en interne, logiciels commerciaux ou versions adaptées, travaux académiques) ; quels types de demande formulent-ils, et comment la communauté scientifique peut-elle y répondre au mieux ?

A. Gaunand a tout d'abord évoqué les besoins en thermodynamique pour concevoir, et déterminer la dimension des opérations unitaires industrielles faisant intervenir les solutions d'électrolytes. Par exemple, de nombreux solides sont obtenus par cristallisation à partir de solutions aqueuses d'électrolytes. Prédire une vitesse de cristallisation dans des conditions opératoires données implique d'évaluer la sursaturation des solutions par rapport au solide, donc la limite de solubilité du solide, et les activités des différentes espèces et complexes de la solution-mère.

Jean Charles De Hemptinne a posé des questions sur les logiciels commerciaux existants et évoqué le problème du transfert de connaissances et de savoir faire entre chercheurs et industriels. Il apparaît que le monde des électrolytes est assez particulier : ce sont des fournisseurs spécifiques (dont certains noms ont été mentionnés) auxquels il est fait appel plutôt que de grands fournisseurs de logiciels de simulation de procédés. Aspen est sans doute le plus polyvalent en la matière.

Christian Sorez, du CEA de Marcoule, a ensuite parlé de l'importance des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes pour modéliser les extractions liquide-liquide appliquées aux traitements des déchets et l'extraction de l'uranium (mines de phosphate). Les recherches sont menées en coopération étroite avec Areva et des partenaires en hydrométallurgie. Des codes de calculs ont été développés en interne pour la modélisation des unités opératoires. Ces codes sont modulaires et combinent des parties dédiées aux propriétés thermodynamiques à d'autres dédiées aux transferts entre phases et à la modélisation des unités. Les systèmes étudiés sont par exemple les milieux nitriques concentrés (7.5 en molalité), les solutions de nitrate d'uranyle, les sels contenant de l'uranium, du plutonium ou du zirconium pour lesquels il manque des données.

Philippe Arpentinier, expert en thermodynamique du groupe Air Liquide, a évoqué les besoins en thermodynamique et les systèmes étudiés faisant appel aux solutions d'électrolytes par le groupe. Les applications sont la capture du CO₂, des NO_x et des SO_x, issues de fumées. Cette capture se fait avec des solutions basiques (NaOH, NaCO₃) ou avec des procédés à l'eau oxygénée. Des études expérimentales sont réalisées et les données sont traitées avec les modèles eNRTL et Pitzer.

Mr Jacques Montagnon de la société ERAMET a mentionné que le groupe utilisait essentiellement des logiciels commerciaux tels que Thermocalc. Les applications de ces logiciels sont en hydro et pyrométallurgies.

Walter Fürst, Professeur à ENSTA-ParisTech, a mis en évidence l'éloignement encore trop important entre le monde industriel et celui de la recherche académique, et l'intérêt d'évoluer vers des modèles plus complexes mais capables de traiter un grand nombre de systèmes. Il apparaît que ce changement ne se fait que lorsqu'on est 'pris à la gorge', c'est-à-dire lorsque les modèles simples ou développés en interne ne peuvent plus être adaptés par des moyens simples.

Colloque SFGP Groupe de travail thermodynamique

Les électrolytes

Jean-Pierre Simonin, professeur à l'Université Paris 6 (Jussieu) a évoqué la limitation des modèles actuels pour les problèmes industriels actuels les plus compliqués à résoudre à son sens : la définition du système étudié, le cas des mélanges de solvants et des solutions à haute température et haute pression. Les modèles simples actuels ne sont pas capables de prédire les effets de températures et de pression si des corrélations dépendant de T et P ne sont pas prises en compte pour le calcul des paramètres du modèle. Des développements théoriques restent essentiels.

Colloque SFGP Groupe de travail thermodynamique Les électrolytes

Conclusion

En conclusion, on observe bien un cloisonnement entre d'une part les développements académiques qui recherchent des modèles complexes, qui peuvent s'adapter à un grand nombre d'applications, mais souvent basés sur des simulations longues et coûteuses en simulation moléculaire ; et d'autre part les besoins industriels, souvent dans des domaines de complexité avancée, mais à chaque fois relativement spécifiques. Ici, c'est la base de données qui fera foi avant tout, quitte à caler un modèle simple ou corrélatif. Il semble que deux pistes de réflexion doivent être poursuivies :

1. Il est important de développer des compétences théoriques allant au-delà de tests de régression sur une panoplie de plus en plus grande de modèles, qui permettent de comprendre les phénomènes et de proposer des outils prédictifs avec un nombre réduit de données à acquérir
2. Davantage d'efforts devront porter sur la mise à disposition des outils de calcul développés dans les laboratoires universitaires, au travers de fournisseurs de logiciels qui sont directement en contact avec les industriels.

Cette journée a rencontré un vif succès de par les discussions qui se sont tenues lors de la table ronde et de par le nombre de posters (10). Cette thématique intéresse aussi bien les chercheurs en laboratoire universitaire que les industriels (CEA, IFPEN, TOTAL, Air Liquide, ERAMET, RHODIA,...).

Jean Charles de Hemptinne, IFP Energies Nouvelles

Patrice Paricaud, ENSTA Paris Tech

Christophe Coquelet, Mines Paris Tech