



**HAL**  
open science

# Modélisation par transport réactif des résines échangeuses d'ions utilisées dans les réacteurs à eau sous pression

Martin Bachet

► **To cite this version:**

Martin Bachet. Modélisation par transport réactif des résines échangeuses d'ions utilisées dans les réacteurs à eau sous pression. Energie électrique. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEM001 . tel-01824031

**HAL Id: tel-01824031**

**<https://pastel.hal.science/tel-01824031>**

Submitted on 26 Jun 2018

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

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

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Modélisation par transport réactif des résines échangeuses  
d'ions utilisées dans les réacteurs à eau sous pression

**École doctorale n°398**

GÉOSCIENCES, RESSOURCES NATURELLES ET ENVIRONNEMENT

**Spécialité** GÉOSCIENCE ET GÉOINGÉNIERIE

## COMPOSITION DU JURY :

Laurent De Windt  
MINES ParisTech, Président du jury

Jocelyne Erhel  
INRIA, Rapporteur

Grégory Lefèvre  
Chimie ParisTech, Rapporteur

Gary Foutch  
University of Missouri, Examineur

Vincent Lagneau  
MINES ParisTech, Examineur

Soutenue par **Martin BACHET**  
le 13 février 2017

Dirigée par **Vincent LAGNEAU**





---

# Avant-propos

## Version numérique

Ce document est disponible en version numérique (PDF) à l'adresse suivante : <http://www.theses.fr/2017PSLEM001>.

## Remerciements

Après une dizaine d'années à travailler en tant qu'ingénieur-chercheur, j'ai engagé ce travail de thèse. M'étant renseigné sur la possibilité d'obtenir un doctorat par validation des acquis de l'expérience, pour lequel il faut produire un rapport et soutenir devant un jury, je me suis orienté vers un doctorat classique : quitte à produire un manuscrit et soutenir ses travaux, autant le faire dans les règles.

Je tiens à remercier Mr Philippe Ollar, chef du département Matériaux et Mécanique des Composants à EDF R&D de m'avoir accordé l'opportunité de réaliser cette thèse en partie sur mon temps de travail, ainsi qu'Ellen-Mary Pavageau et Carine Mansour, mes cheffes de groupe successives, pour leur soutien continu.

J'exprime aussi ma gratitude envers les membres du jury qui ont bien voulu se pencher sur ma production en l'éclairant de leurs compétences et de leur remarques pertinentes. Merci en particulier au professeur Gary Foutch qui a traversé l'Atlantique à l'occasion de ma soutenance et à Didier Noël qui, en raison de son statut de membre invité, ne figure pas sur la couverture de ce manuscrit mais était bien présent lors de la soutenance.

Le code OPTIPUR occupe une place centrale dans ce travail et il a énormément bénéficié de la compétence de ses auteurs. Je remercie tout spécialement Caroline de Dieuleveult qui en a écrit toute la partie transport. Le chapitre 2 de ce manuscrit reprend de nombreux éléments d'un article en projet que nous avons commencé à élaborer en commun, mais qui n'a jamais été soumis car je ne le trouvais pas suffisamment abouti en ce qui concernait ma contribution.

Je suis très reconnaissant à Vincent Lagneau d'avoir accepté de diriger cette thèse. Les discussions que nous avons eues ont toujours été éclairantes.

J'ai aussi bénéficié de nombreuses discussions avec Frédéric Gressier et Aurélie Mabrouk à l'époque où ils étaient doctorants, échanges qui ont alimenté ma connaissance des résines échangeuses d'ions.

L'environnement de travail a aussi son importance : c'est parfois au cours de conversations informelles que naissent ou mûrissent certaines idées et j'ai la chance d'avoir côtoyé aux Renardières des collègues sympathiques, chaleureux, encourageants, compréhensifs et intellectuellement stimulants.

D'un point de vue plus personnel, cette période riche en ambitions scientifiques, en persévérance (certains parleraient plutôt d'acharnement) quand les progrès se faisaient attendre, s'est accompagnée d'un stress important. A la recherche d'une façon de le gérer, j'ai découvert deux activités, le systema (un art martial russe) et la méthode Feldenkrais, très complémentaires à mes yeux, qui ont contribué à ce que j'arrive à me contenter de ce qui se trouve dans ce manuscrit. Un grand merci à Antoine Bentz et Joëlle Pajot qui m'ont accompagné sur ce chemin, qui ne va d'ailleurs pas s'arrêter avec la thèse.

---

L'obtention d'un doctorat vient couronner mon parcours scolaire, auquel mes parents ont grandement contribué par leur éducation. Et puis faire écouter à ses enfants Boris Vian chantant "Y a quéqu'chos' qui cloche' là-d'dans, j'y retourne immédiat'ment", doit leur donner la ténacité indispensable pour aller au bout d'une thèse.

J'ai eu la chance rare de soutenir devant mes enfants, Dorian et Daphné, qui ont pu avoir un aperçu de ce qui occupait mon esprit et mes soirées pendant toutes ces années. Je les remercie de leur patience et de leur sagesse.

Enfin, le plus sincère et profond merci va à mon épouse Marina. Pour sa relecture, pour tous les délices qui m'ont alimenté, pour ses encouragements et pour sa simple présence, qui m'a donné toute la force dont j'avais besoin pour mener ce projet à bien.

# Table des matières

<b>Avant-propos</b>	<b>i</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>2</b>
1.1 Problématique industrielle	3
1.2 Problématique scientifique	5
1.3 Le code OPTIPUR	8
1.4 Organisation du manuscrit	8
1.5 Références	8
<b>2 Transport réactif dans une colonne de résine échangeuse d'ions</b>	<b>10</b>
2.1 Modèles thermodynamique et cinétique de l'échange en colonne	10
2.2 Description du transport à travers un lit poreux avec une limitation au transfert de masse	11
2.2.1 Diffusion Fickienne dans le film de Nernst	12
2.2.2 Correction électrostatique	12
2.3 Chimie	14
2.3.1 Équations chimiques	14
2.3.2 Formalisme de résolution : la méthode des composants principaux ou espèces de base	15
2.4 Transport	16
2.4.1 Transport dans les colonnes	16
2.4.2 Advection/dispersion dans la colonne sans restriction au transfert de masse	16
2.4.3 Restriction au transfert de masse dans la couche de Nernst	18
2.4.4 Formulation alternative des flux sans épaisseur de film commune	20
2.4.5 Calcul des flux pour un coefficient de transfert de masse constant et commun à toutes les espèces	22
2.4.6 Discrétisation en temps et résolution	22
2.4.7 Cas d'une accumulation négligeable en phase liquide dans la zone de Nernst	24
2.5 Résumé du chapitre	25
2.6 Références	25
<b>3 Comparaison modèle - expérience</b>	<b>28</b>
Résumé de l'article	28
3.1 Abstract	30
3.2 Introduction	31
3.3 Experimental set-up	31
3.3.1 Water chemistry	31
3.3.2 Column tests	32
3.3.3 Mixed-bed ion-exchange resins	32
3.4 Multi-component reactive transport	33
3.4.1 Modeling of hydrodynamics and transport	33
3.4.2 Modeling of water chemistry	35
3.4.3 Modeling of ionic exchange	36

3.4.4	Modeling parameters . . . . .	36
3.5	Preliminary modeling results . . . . .	38
3.5.1	Profile of exchangeable species inside the column . . . . .	38
3.6	Experiment 1, the base case . . . . .	40
3.6.1	Constant mass-transfer coefficient modeling . . . . .	40
3.6.2	Nernst-Planck modeling . . . . .	41
3.6.3	Specific conductivity . . . . .	44
3.6.4	Sensitivity of breakthrough curves vs. bead diameters and correlation . . . . .	44
3.7	Experiment 2, a factor 10 decrease in metal concentrations . . . . .	46
3.7.1	Constant mass-transfer coefficient modeling . . . . .	46
3.7.2	Nernst-Planck modeling . . . . .	46
3.8	Conclusion . . . . .	48
3.9	Aknowledgements . . . . .	48
3.10	Références . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Amélioration du couplage chimie-transport avec la méthode d'Anderson</b>	<b>50</b>
4.1	Formalismes de résolution du problème couplé chimie-transport . . . . .	50
4.2	Le couplage chimie-transport dans OPTIPUR . . . . .	51
4.2.1	Les itérations de point fixe . . . . .	51
4.2.2	Les itérations de couplage chimie-transport dans OPTIPUR . . . . .	52
4.3	Présentation de la méthode d'Anderson . . . . .	58
4.4	Reformulation de la méthode d'Anderson et stratégie de résolution . . . . .	59
4.5	Application à OPTIPUR . . . . .	61
4.6	Ajout de contraintes pour éviter les concentrations négatives . . . . .	63
4.6.1	Origine des concentrations négatives . . . . .	64
4.6.2	Intégration des contraintes de positivité dans l'accélération d'Anderson . . . . .	64
4.6.3	Limites de l'approche . . . . .	65
4.7	Risque de stagnation des itérations . . . . .	66
4.8	Exemple simplifié d'accélération d'Anderson appliquée à du transport réactif . . . . .	71
4.9	Conclusion sur l'accélération d'Anderson pour le couplage chimie-transport . . . . .	81
4.10	Références . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Modélisation de l'équilibre d'échange d'ions</b>	<b>85</b>
5.1	Perspective historique sur l'équilibre d'échange d'ions . . . . .	85
5.2	Proposition d'un modèle basé sur une hydratation explicite pour décrire l'échange d'ions . . . . .	90
5.3	Potentiels chimiques . . . . .	94
5.4	Calcul des équilibres d'hydratation et d'association . . . . .	96
5.5	Relation avec les coefficients de sélectivité apparents . . . . .	98
5.6	Utilisation dans le contexte du transport réactif . . . . .	102
5.7	Ajustement des paramètres sur les courbes expérimentales humidité - activité de l'eau et coefficients de sélectivité obtenus . . . . .	104
5.8	Coefficients de sélectivité apparents obtenus . . . . .	115
5.9	Discussion du modèle . . . . .	119
5.10	Conclusions et perspectives du chapitre . . . . .	120
5.11	Références . . . . .	120
5.12	Dérivées utiles . . . . .	126
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>128</b>
	<b>Liste des symboles</b>	<b>I</b>
	<b>Notations</b>	<b>V</b>

# Liste des figures

1.1	Exemples de billes de résines échangeuses d'ions. Le diamètre des billes est de l'ordre de 500 $\mu\text{m}$ .	2
1.2	Lignes de courant calculées par ATMAKIDIS et KENIG (2012) dans une colonne garnie de particules sphériques pour deux rapports diamètre de la colonne sur diamètre des billes. Reproduit avec permission.	6
1.3	Concentration massique en acide benzoïque calculée par ATMAKIDIS et KENIG (2012) dans une colonne garnie de particules sphériques avec un rapport diamètre de la colonne sur diamètre des billes égal à 5, pour deux valeurs du nombre de Reynolds. Reproduit avec permission.	7
2.1	Représentation schématique des étapes de l'échange d'ions.	10
2.2	Comparaison entre les coefficients de transfert de masse apparents mesurés par Mabrouk pour des échanges ternaires $\text{H}^+$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$ dans des solutions d'acide borique et les calculs réalisés avec OPTIPUR, en utilisant une épaisseur de film commune pour toutes les espèces ou spécifique à chaque espèce.	21
3.1	Experimental set-up.	33
3.2	Experiment 1: calculated profiles of exchangeable cation (a) and anion (b) concentrations along the column after 10 h.	39
3.3	Experiment 1, comparison between experiment and modeling in the mass transfer coefficient (MTC) approach: decontamination factor and normalized breakthrough curve (inset).	40
3.4	Experiment 1, comparison between experiment and modeling in the Nernst-Planck approach: decontamination factor and normalized breakthrough curve (inset).	42
3.5	Experiment 1, modeling in the Nernst-Planck approach: evolution of the calculated average mass transfer coefficient (a) and effective diffusion coefficient for different ions (b).	43
3.6	Experiment 1, comparison between experiment and modeling in the Nernst-Planck approach: electrical conductivity.	44
3.7	Experiment 1: modeling sensitivity of bead diameter effect on the decontamination factor of silver and normalized breakthrough curve (inset).	45
3.8	Experiment 1, sensitivity of the model to the correlation used to estimate the Nernst film thickness: decontamination factor for nickel and silver and normalized breakthrough curve (inset).	45
3.9	Experiment 2, comparison between experiment and modeling in the mass transfer coefficient (MTC) approach: decontamination factor and normalized breakthrough curve (inset).	47
3.10	Experiment 2, comparison between experiment and modeling in the Nernst-Planck approach: decontamination factor and normalized breakthrough curve (inset).	47
4.1	Schéma de principe du couplage chimie-transport classique.	62
4.2	Schéma de principe du couplage chimie-transport avec l'accélération d'Anderson agissant sur les concentrations totales.	62

4.3	Schéma de principe du couplage chimie-transport avec l'accélération d'Anderson située après le calcul de chimie. . . . .	63
4.4	Erreurs relatives produites lors de l'itération de Newton. . . . .	68
4.5	Erreurs relatives produites lors de l'itération de Anderson. . . . .	69
4.6	Erreurs relatives produites lors de l'itération de Anderson pondérée. . . . .	69
4.7	Erreurs relatives produites lors de l'itération de Picard. . . . .	70
4.8	Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR aux différents nœuds lors des deux premières itérations. . . . .	73
4.9	Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR au nœud numéro 2 par les itérations de Picard. . . . .	74
4.10	Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR au nœud numéro 2 par les itérations d' Anderson. . . . .	74
4.11	Ecart à l'électroneutralité engendré lors des calculs pour les itérations de Picard et de Anderson. . . . .	75
4.12	Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR au nœud numéro 2 par les itérations de Picard avec $\beta_A = 0,5$ . . . . .	76
4.13	Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR au nœud numéro 2 par les itérations d' Anderson avec $\beta_A = 0,5$ . . . . .	76
4.14	Courbes de sortie du sodium calculées sans restriction au transfert de masse ou avec un coefficient de transfert de masse constant. . . . .	77
4.15	Nombre d'itérations à chaque pas de temps pour une itération Anderson avec $m = 0$ et $\beta_A = 0,5$ , pour un calcul sans limitation au transfert de masse. . . . .	78
4.16	Erreur lors de la première itération, pour un calcul sans limitation au transfert de masse. . . . .	78
4.17	Evolution des erreurs pour le premier pas de temps du calcul avec coefficient de transfert de masse constant, pour une itération d'Anderson avec $m = 0$ et $\beta_A = 1$ . . . . .	79
4.18	Nombre d'itérations à chaque pas de temps pour une itération Anderson avec $m = 0$ et $\beta_A = 0,5$ , pour un calcul avec limitation au transfert de masse. . . . .	81
5.1	Activité de l'eau dans une solution de HPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1 . . . . .	106
5.2	Activité de l'eau dans une solution de NaPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1 . . . . .	106
5.3	Activité de l'eau dans une solution de KPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1 . . . . .	107
5.4	Activité de l'eau dans une solution de LiPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1 . . . . .	107
5.5	Activité de l'eau dans une solution de CsPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1 . . . . .	108
5.6	Activité de l'eau dans une solution de TMAPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1 . . . . .	108
5.7	Activité de l'eau dans des solutions mixtes de HPSS et NaPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1 . . . . .	109
5.8	Activité de l'eau dans des solutions mixtes de NaPSS et LiPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1. . . . .	110

5.9	Activité de l'eau dans des solutions mixtes de NaPSS et KPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1.	110
5.10	Activité de l'eau dans des solutions mixtes de NaPSS et CsPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1.	111
5.11	Activité de l'eau dans des solutions mixtes de NaPSS et TMAPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1.	111
5.12	Activité de l'eau dans la résine en fonction de la teneur en eau, comparaison des données expérimentales de Gregor et des résultats du modèle avec les paramètres ajustés sur des solutions de polystyrène-sulfonates peu réticulées (données de Boyd).	112
5.13	Activité de l'eau dans la résine en fonction de la teneur en eau, comparaison des données expérimentales de Gregor et des résultats du modèle avec les paramètres ajustés sur ces dernières et donnés au tableau 5.1.	113
5.14	Activité de l'eau dans la résine en fonction de la teneur en eau, comparaison des données expérimentales de Gregor et des résultats du modèle avec les paramètres ajustés sur ces dernières et donnés au tableau 5.1.	113
5.15	Activité de l'eau dans une solution de $\text{Ca}(\text{PSS})_2$ faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèle ont été ajustés sur les données expérimentales de Gregor pour une résine réticulé à 10 % de DVB (tableau 5.1).	114
5.16	Contributions à l'activité de l'eau en fonction de la teneur en eau d'une résine polystyrène sulfonate sous forme hydronium, avec les paramètres ajustés sur les données expérimentales de Gregor (tableau 5.1).	114
5.17	Hydratation calculée de l'ion $\text{H}^+$ dans la résine sous forme H ou Na. Les paramètres utilisés sont ceux ajustés sur les données de Gregor (tableau 5.1).	116
5.18	Hydratation calculée de l'ion $\text{Na}^+$ dans la résine sous forme H ou Na. Les paramètres utilisés sont ceux ajustés sur les données de Gregor (tableau 5.1).	117
5.19	Hydratation calculée de l'ion $\text{H}^+$ dans la résine sous forme H ou Ca. Les paramètres utilisés sont ceux ajustés sur les données de Gregor (tableau 5.1).	117
5.20	Hydratation calculée de l'ion $\text{Ca}^{2+}$ dans la résine sous forme H ou Ca. Les paramètres utilisés sont ceux ajustés sur les données de Gregor (tableau 5.1).	118
5.21	Coefficients de sélectivité pour l'échange de divers cations monovalents calculés à partir des courbes d'humidité de Gregor.	118
5.22	Coefficients de sélectivité en convention de Gaines-Thomas, pour l'échange de cations divalents calculés à partir des courbes d'humidité de Gregor, et du césium à partir de la courbe d'humidité d'une résine faiblement réticulée.	119

# Liste des tableaux

1.1	Différentes applications des résines échangeuses d'ions dans un réacteur à eau sous pression. . . . .	4
3.1	Experiments 1 and 2: Water Chemistry, Metal Concentrations, Duration, and Flow Rate.	32
3.2	Properties of the mixed-bed ion exchange resin IRN 9882. . . . .	33
3.3	Column properties. . . . .	36
3.4	Parameters of the mixed-bed resins used for the modeling (in italics). . . . .	37
3.5	Diffusion coefficients $D$ (Nernst-Planck mode, Eq. 3.5) and formation constants used in the modeling. Values without references were estimated. . . . .	38
4.1	Matrices constituant l'opérateur de transport. . . . .	54
4.2	Conditions nécessaires à la convergence des itérations de Picard. . . . .	57
4.3	Description de la chimie de l'exemple suivant la méthode des espèces de base. . . .	72
4.4	Nombre total d'itérations de couplage chimie-transport et temps de calcul dans les différents cas-tests. . . . .	79
5.1	Paramètres d'hydratation utilisés dans le modèle. . . . .	105
5.2	Coefficients de sélectivité en convention de Gaines-Thomas pour différents échanges de cations, calculés par le modèle ou issus de la littérature. . . . .	115

# Chapitre 1

## Introduction

Les résines échangeuses d'ions sont un élément actuellement indispensable au bon fonctionnement des centrales nucléaires de production d'électricité. En effet, une centrale est une installation complexe, qui comprend de nombreux circuits dans lesquels de l'eau est utilisée pour transférer de la chaleur d'un endroit à un autre. Assurer cette fonction pendant plusieurs dizaines d'années demande d'éviter autant que possible la corrosion des matériaux constituant ces circuits, ainsi que la formation de dépôts. Cela n'est possible qu'avec une eau dont la teneur en impuretés est contrôlée et requiert même dans certains cas l'ajout de produits chimiques appelés produits de conditionnement.

Le rôle des résines échangeuses d'ions est de capter les éléments indésirables présents dans l'eau. Pour cela, les résines, qui sont des polymères organiques à base de polystyrène munis de groupes fonctionnels leur permettant de retenir des cations ou des anions et se présentent sous forme de petites billes, comme celles visibles sur la figure 1.1, sont disposées en colonnes, au travers desquelles l'eau à purifier va circuler. Les dimensions de ces colonnes, le débit de circulation, la teneur en éléments chimiques dissous dans l'eau vont déterminer les performances de l'épuration. Il est souvent souhaitable de pouvoir prédire l'efficacité de ce traitement ce qui, nous allons le voir par la suite, n'est pas toujours simple. Or ce dispositif industriel présente de nombreux points communs avec des situations naturelles, comme la circulation d'eau sous terre en contact avec des minéraux pouvant échanger des ions comme les argiles. Il est donc possible de s'appuyer sur les méthodes et outils développés dans le cadre des géosciences et en particulier la modélisation du transport réactif pour étudier et décrire le comportement des résines échangeuses d'ions.

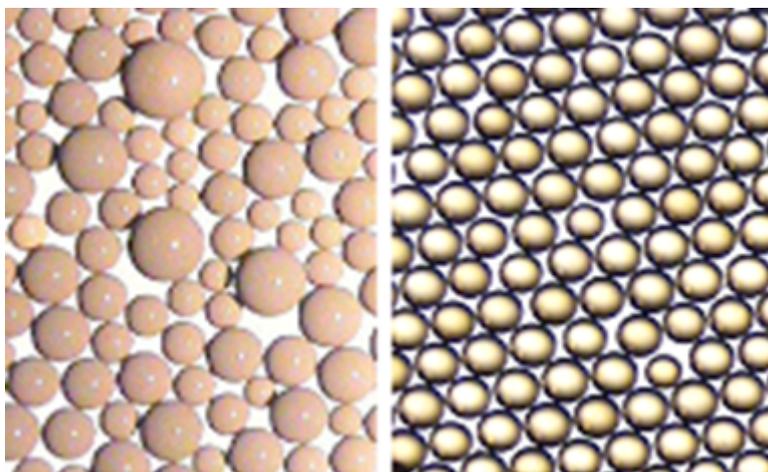


FIGURE 1.1 – Exemples de billes de résines échangeuses d'ions. Le diamètre des billes est de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ .

## 1.1 Problématique industrielle

Les réacteurs nucléaires dédiés à la production d'électricité sont des machines thermodynamiques où la chaleur produite par réaction nucléaire est transférée vers un fluide dont l'énergie sert à faire tourner une turbine qui entraîne un alternateur. L'eau est fréquemment utilisée dans ces réacteurs en raison de ses propriétés physiques (chaleur massique et chaleur de vaporisation élevées) et de la commodité de mise en œuvre. Ainsi, le fluide qui fait tourner la turbine est de l'eau dans de nombreux types de réacteurs. De plus, l'eau peut servir de modérateur à la réaction nucléaire. A chaque circuit d'eau correspond bien souvent un besoin de purification, assurée par des résines échangeuses d'ions. Les circuits ouverts constituent cependant une exception.

Dans un réacteur à eau sous pression, c'est à dire du type exploité actuellement en France, différents circuits sont purifiés à l'aide de résines échangeuses d'ions. Dans le circuit primaire, la chaleur produite par fission nucléaire dans les assemblages combustibles est extraite et transférée au circuit secondaire à travers les générateurs de vapeur. En raison des conditions de température, de pression et de débit, le fluide primaire est traité, après refroidissement et dépressurisation, par un circuit auxiliaire (STUTZMANN et collab., 2015). Il s'agit alors d'éliminer les produits de corrosion qui circulent et se trouvent à l'état de traces. En effet, même si les matériaux constitutifs du circuit primaire ont une très grande résistance à la corrosion généralisée, une faible quantité passe continuellement dans l'eau primaire et doit en être extraite, afin de limiter la contamination radioactive dans le circuit. En raison du flux de neutrons qui règne dans le cœur du réacteur, les produits de corrosion peuvent être activés lorsqu'ils s'y trouvent, c'est pourquoi il est utile de les retenir au plus tôt. Cependant, malgré l'efficacité de la purification, des produits radioactifs sont toujours présents dans l'eau primaire et doivent également être retenus. D'un autre côté, le fluide primaire contient des produits de conditionnement qui doivent, en règle générale, être conservés, comme l'acide borique (contrôle de réactivité), le lithium (ajustement du pH pour minimiser la corrosion) et l'hydrogène (permet d'éviter la production d'espèces oxydantes par radiolyse de l'eau). Il est donc attendu des résines une rétention de diverses impuretés présentes à de très faibles concentrations, tout en laissant passer les produits de conditionnement.

D'autres circuits traitent une eau de composition proche de celle du fluide primaire : le circuit de recyclage des effluents primaires dans lequel il s'agit de décontaminer pour recycler l'acide borique, le circuit de traitement des effluents usés qu'il faut décontaminer avant rejet dans l'environnement, et le traitement de l'eau de la piscine de désactivation. L'eau de ces trois circuits contient des quantités importantes d'acide borique, alors que les éléments indésirables sont présents à des concentrations très faibles.

Le circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression contient des générateurs de vapeur, au sein desquels la chaleur du circuit primaire sert à produire de la vapeur d'eau. Du fait de cette vaporisation, les éléments chimiques indésirables sous formes non volatiles risquent de voir leur concentration augmenter jusqu'à des niveaux dangereux pour la tenue des matériaux s'ils ne sont pas continuellement évacués. C'est le rôle des purges de générateur de vapeur de soutirer, refroidir et dépressuriser de l'eau, à un débit correspondant environ à 1 % du débit massique de vapeur. L'eau de ces purges est ainsi particulièrement chargée en impuretés (par rapport au reste du circuit secondaire) et doit être traitée avant de pouvoir être utilisée. Là encore, des colonnes de résines échangeuses d'ions remplissent ce rôle, qui consiste à extraire des substances indésirables à faible concentration, dans une eau qui contient des produits de conditionnement bien plus concentrés, dont le retrait n'est pas recherché.

Dans l'alternateur, le refroidissement de conducteurs creux en cuivre est assuré par la circulation d'eau. Cette eau doit à la fois ne pas corroder le cuivre, ne pas former de dépôts qui constitueraient un obstacle et être peu conductrice de l'électricité. Cela est obtenu dans les centrales EDF grâce à un traitement de cette eau de refroidissement par des résines échangeuses d'ions. Dans ce circuit, l'eau est également en contact avec de l'air et se charge en dioxyde de carbone dissous, ce qui a pour effet de diminuer le pH et d'augmenter la conductivité. D'un autre côté, la corrosion généralisée du cuivre, même si elle est lente, génère un peu de cuivre dissous. En temps normal, les résines doivent retenir à la fois le cuivre et le dioxyde de carbone dissous. Cela permet de ralentir fortement

TABLEAU 1.1 – Différentes applications des résines échangeuses d'ions dans un réacteur à eau sous pression.

Circuit	Impuretés à éliminer	Produits de conditionnement
Contrôle volumétrique et chimique du primaire, traitement des effluents primaire, traitement des effluents usés, traitement de l'eau de la piscine de désactivation.	Produits de corrosion (Fe, Ni, Cr, Ag, Sb) et leurs produits d'activation, produits de fission (Cs, I), Acétates, NH <sub>3</sub> .	Acide borique, lithine, (hydrogène), Zn.
Traitement des purges de générateur de vapeur.	Produits de corrosion (Fe, Cu) et impuretés peu ou pas volatiles (Na, Cl, SO <sub>4</sub> , Al, Si, acides organiques).	NH <sub>3</sub> , Morpholine, Ethanolamine, hydrazine.
Epuration de l'eau de refroidissement du stator.	Cu, CO <sub>2</sub> .	

la formation de dépôts, mais pas de l'empêcher complètement. Les dépôts, lorsqu'ils deviennent gênants, peuvent être dissous en s'arrangeant pour que seul le cuivre soit retenu par les résines, le CO<sub>2</sub> qui s'accumule alors conduisant à une acidification et à l'augmentation de la solubilité de l'oxyde de cuivre.

Les principaux circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression dans lesquels interviennent des résines échangeuses d'ions sont résumés dans le tableau 1.1, avec pour chaque circuit les produits de conditionnement attendus, les impuretés qui devront être éliminées. Sans se prétendre exhaustive, cette liste illustre la diversité des conditions chimiques rencontrées, qui ont pour point commun l'extrême faiblesse des niveaux de polluants résiduels à atteindre.

La forme chimique sous laquelle se trouvent les impuretés, en d'autres termes leur spéciation, doit être connue pour déterminer dans quelle mesure les résines échangeuses d'ions peuvent être efficaces. En effet, celles-ci, comme leur nom l'indique, échangent des ions et ne sont pas adaptées pour retenir des solides, ou des substances dissoutes non chargées. Or l'estimation de cette spéciation fait partie intégrante du transport réactif.

Du point de vue du concepteur de centrales nucléaires, il est nécessaire de dimensionner les colonnes de résines échangeuses d'ions afin qu'elles assurent leur fonction d'épuration, c'est à dire une concentration en polluant en aval des résines inférieure à un seuil, ou encore un facteur de décontamination minimal. Et il faut que ces performances soient maintenues pour une durée acceptable. En effet, les résines, ayant une capacité d'échange limitée, perdent progressivement leur faculté à retenir plus d'impuretés et doivent donc régulièrement être remplacées par des résines neuves. Il est important que cette fréquence de remplacement ne soit pas trop élevée, car la purification est interrompue lors de cette opération. L'exploitant de centrales nucléaires quant à lui cherche à avoir des colonnes de résines efficaces et remplacées peu fréquemment, du fait du coût de remplacement (résines neuves et déchets constitués par les résines usées). Il dispose pour cela d'une certaine marge de manœuvre sur le type de résine utilisé, ainsi que sur les conditions d'exploitation (débit, conditionnement chimique du circuit - dans une certaine mesure tout du moins).

La problématique industrielle peut se résumer à savoir prédire les concentrations en aval des colonnes de résines échangeuses d'ions en fonction du temps, de la chimie en entrée et de divers autres paramètres comme les caractéristiques des résines, le débit de traitement, la géométrie des colonnes, etc. Avec cette information, le concepteur et l'exploitant de centrales nucléaires peuvent comparer les différentes options à leur disposition et déterminer les plus favorables.

## 1.2 Problématique scientifique

En considérant l'échange d'ions comme un phénomène de nature chimique, le problème relève de la chimie sous écoulement. Il est rencontré dans divers domaines scientifiques, comme la géochimie, le génie chimique, ainsi que les techniques d'analyse avec la chromatographie. Chacune de ces approches a ses spécificités et ses outils. Nous allons ici utiliser le cadre fourni par le transport réactif, tout en incorporant certains éléments de génie des procédés.

Les résines échangeuses d'ions ont été développées à partir des années 1950 et ont fait l'objet de très nombreuses études. Dans le cas qui nous intéresse ici, c'est à dire leur utilisation en colonne pour produire de l'eau ultrapure, les phénomènes importants à prendre en compte sont connus (HELFFERICH, 1995). Il s'agit pour l'essentiel :

- des équilibres chimiques en solution entre les différentes espèces,
- du transfert de masse entre la solution qui circule et les billes de résine,
- de l'équilibre d'échange d'ions,
- de la diffusion des contre-ions au sein des billes de résine.

Pour prédire ces différents phénomènes, il faut les modéliser, c'est à dire les représenter à l'aide d'équations, puis résoudre ces dernières. Bien souvent, il n'existe pas de solution analytique connue et il est nécessaire d'avoir recours à une résolution numérique. Nous verrons par la suite qu'en raison des concentrations d'ordres de grandeur très différents rencontrés, cet aspect numérique demande une attention particulière.

Les phénomènes ci-dessus peuvent être regroupés en deux catégories : ceux qui relèvent de la chimie (réactions des différentes espèces entre elles) et ceux relatifs au transport (transfert de masse, diffusion dans les billes de résines). Dans le domaine de la chimie des solutions aqueuses, la thermodynamique à l'équilibre fournit un cadre éprouvé, la mise en équations ne pose généralement pas de problème. Les limites de cette approche sont la connaissance parfois incomplète des propriétés thermodynamiques des espèces rencontrées, la description des solutions concentrées (qui dévient d'une façon significative du comportement idéal défini par la thermodynamique), ainsi que les aspects cinétiques, certaines réactions chimiques n'étant pas assez rapides pour pouvoir être considérées comme à l'équilibre. Cependant, dans l'application considérée dans ce travail, c'est à dire l'épuration des circuits d'eau de centrale nucléaire, les solutions sont en général fortement diluées et les limitations cinétiques concernent principalement les phénomènes de précipitation/dissolution et d'oxydo-réduction. Dans le circuit primaire, la forte présence de rayonnements ionisants conduit également à des situations hors équilibre thermodynamique, en raison notamment de la radiolyse de l'eau, qui produit des radicaux libres très instables et pourrait avoir un effet sur la spéciation de certains éléments chimiques, comme l'iode ou l'argent. Néanmoins dans la plupart des cas, il est raisonnable de considérer qu'au niveau des résines échangeuses d'ions, les réactions en solution sont à l'équilibre thermodynamique.

Nous avons supposé au début de ce paragraphe que l'échange d'ions pouvait être traité comme un phénomène chimique. Dans les résines échangeuses d'ions fortement basiques ou acides qui sont utilisées dans les circuits de centrale nucléaire, les ions échangés ne sont pas considérés comme fortement associés avec le groupe fonctionnel de la résine. De ce point de vue, l'échange d'ions ne constitue pas une réaction chimique classique entre différentes espèces. Cependant, les outils de la thermodynamique peuvent être appliqués et il est possible de définir le potentiel chimique de chaque espèce au sein de la résine et d'obtenir des équations formellement identiques à celles de réactions chimiques. Traiter l'échange d'ions suivant ce formalisme est donc justifié et l'on peut définir des pseudo-espèces chimiques qui n'existent pas réellement mais permettent d'interpréter des données expérimentales, ou de prédire des équilibres. Cependant, cette approche définit un comportement idéal dont les systèmes réels dévient parfois de façon importante. Comme déjà évoqué plus haut, les solutions concentrées ont en général un comportement non idéal prononcé. Or les résines échangeuses d'ions constituent des solutions extrêmement concentrées constituées d'eau, du squelette de la résine et des groupes fonctionnels qui y sont attachés (un polyélectrolyte réticulé) et des contre-ions. Dans certains cas, peuvent s'y ajouter des co-ions ou des molécules

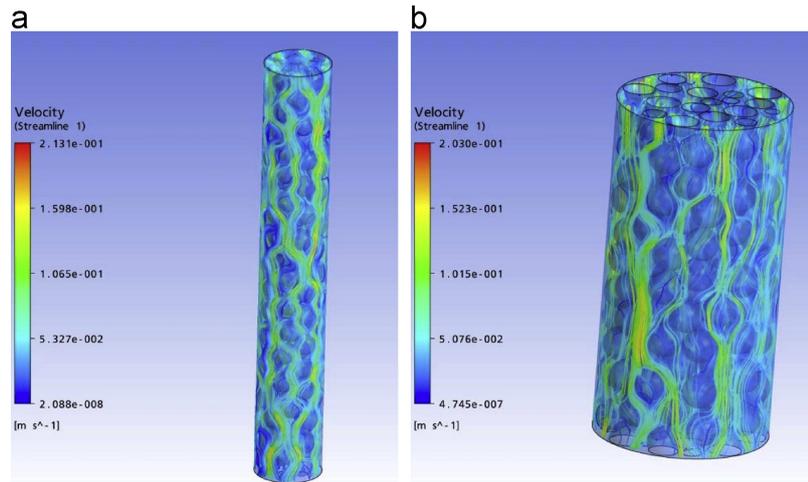


FIGURE 1.2 – Lignes de courant calculées par [ATMAKIDIS et KENIG \(2012\)](#) dans une colonne garnie de particules sphériques pour deux rapports diamètre de la colonne sur diamètre des billes. Reproduit avec permission.

neutres. Cette situation est bien éloignée des solutions fortement diluées où chaque soluté interagit principalement avec les molécules de solvant qui l'entourent et dans une moindre mesure via les forces électrostatiques à plus longue portée. Le problème scientifique posé par la description détaillée de l'intérieur d'une bille de résine échangeuse d'ions est donc celui de solutions fortement concentrées, où les solutés peuvent interagir entre eux et avec le solvant d'une façon différente de celle à dilution infinie.

Quant au transport, les transferts de matière dans des lits fixes de particules ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et caractérisations expérimentales, en particulier dans le domaine du génie chimique. En raison de la présence des billes de résine, l'écoulement est hétérogène à l'échelle de ces billes. L'approche généralement utilisée est cependant de considérer la situation à une échelle plus grande et d'établir des corrélations empiriques permettant de décrire le transfert de matière ou de chaleur. Depuis quelques années, la modélisation en mécanique des fluides permet de calculer les vitesses locales du fluide dans de petites colonnes remplies de sphères. A titre d'exemple, la figure 1.2 montre les résultats de [ATMAKIDIS et KENIG \(2012\)](#), où l'hétérogénéité de la vitesse est bien visible. La dissolution de billes d'acide benzoïque constitue un cas simple, qui a de plus été étudié expérimentalement et a été modélisé par les mêmes auteurs. La figure 1.3 présente la répartition spatiale de la concentration massique en acide benzoïque pour deux débits différents, illustrant la complexité de la situation. La comparaison de ces modélisations avec les résultats issus des corrélations empiriques montre un accord satisfaisant dans le cas où les effets de parois sont les plus faibles. Ceci tend à valider l'utilisation de corrélations empiriques. L'échange d'ions, sauf cas particuliers comme l'échange d'isotopes, ne peut cependant pas se résumer à un système aussi simple que l'acide benzoïque dans l'eau, car il y a au minimum quatre constituants à la solution : le solvant (l'eau), au moins deux ions qui seront échangés par la résine (les contre-ions) et au moins un ion de charge opposée (le co-ion). Il se pose donc un problème d'interdiffusion et chaque espèce ne pouvant se déplacer sans influencer les autres, en particulier par effet électrostatique pour les ions, la situation est nettement compliquée. Dans certaines situations par exemple, des ions peuvent diffuser dans le sens inverse du gradient de concentration du fait des différences de mobilité engendrant des gradients de potentiel. Il reste cependant possible de la décrire à l'aide des équations de Maxwell-Stefan ([WESSELINGH et collab., 1995](#)), les interactions entre chaque paire d'espèces étant caractérisées par un coefficient de friction. Il s'avère que les coefficients de friction varient en fonction de la concentration des différentes espèces, un modèle est donc nécessaire pour les calculer. De plus, pour des solutions diluées, les équations de Maxwell-Stefan se résument à celle de Navier-Stokes pour l'eau et celle de Nernst-Planck pour les espèces dissoutes. Le potentiel électrique qui apparaît dans cette dernière est lié aux concentrations d'espèces chargées par

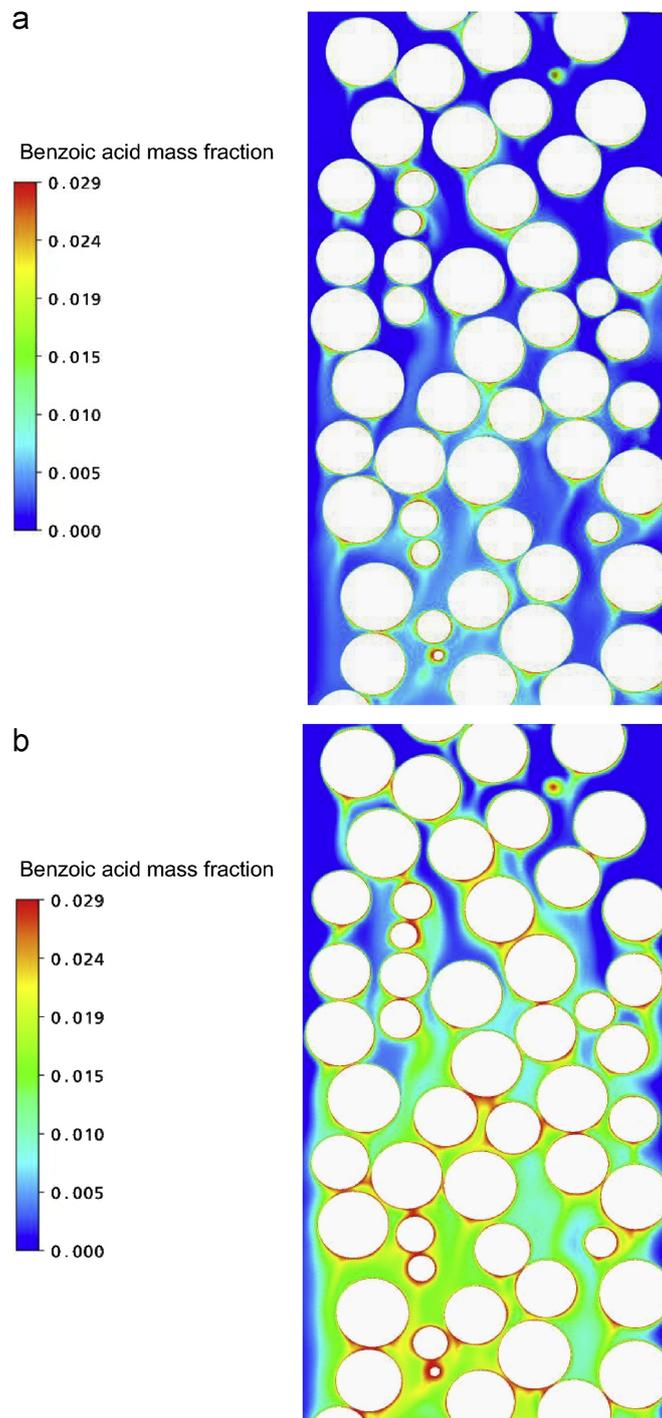


FIGURE 1.3 – Concentration massique en acide benzoïque calculée par [ATMAKIDIS et KENIG \(2012\)](#) dans une colonne garnie de particules sphériques avec un rapport diamètre de la colonne sur diamètre des billes égal à 5, pour deux valeurs du nombre de Reynolds. Reproduit avec permission.

l'équation de Poisson. Cet ensemble d'équations est notoirement difficile à résoudre ; les solutions analytiques n'étant connues que pour des cas particuliers très simples, il faut, pour envisager des situations plus réalistes, avoir recours à une résolution numérique du système d'équations, qui serait certainement coûteuse en temps de calcul.

Ce que nous venons de décrire pour le transport devient évidemment d'autant plus complexe que le nombre d'espèces chimiques augmente et si elles peuvent réagir entre elles. Or la problématique industrielle décrite plus haut ne mérite pas l'emploi de moyens de calculs conséquents de façon routinière. Une contrainte de simplification forte vient donc s'ajouter à la problématique scientifique. Il s'agit donc de trouver une description de cette situation complexe qui permette des calculs relativement rapides.

Enfin, les différentes équations qui vont permettre de modéliser les phénomènes que nous venons d'évoquer doivent être résolues. Elles n'ont pas de solutions analytiques dans le cas général et il est donc nécessaire de les résoudre numériquement. Le choix de la méthode utilisée est très important pour obtenir des résultats suffisamment proches de la solution exacte, tout en limitant le nombre de calculs utilisés. Comme les grandeurs modélisées sont des concentrations d'espèces chimiques qui peuvent varier sur une très large gamme d'ordres de grandeur, le problème numérique résultant peut être qualifié de raide et donc particulièrement délicat à résoudre.

### 1.3 Le code OPTIPUR

Afin de répondre à la problématique industrielle, le code OPTIPUR a été développé dans le cadre d'une collaboration entre le centre de géosciences de Mines-ParisTech et EDF R&D. En effet, les premières utilisations du code HYTEC (VAN DER LEE et collab., 2003) avaient montré l'intérêt de l'approche du transport réactif pour prédire l'évolution des concentrations en sortie de colonne. Cependant, les particularités de ces colonnes demandaient une approche spécifique pour prendre en compte les limitations au transfert de masse, ce qui a conduit au développement d'OPTIPUR. Ce code a déjà été décrit par MABROUK (2012) qui a eu en charge sa validation par comparaison avec des résultats expérimentaux.

### 1.4 Organisation du manuscrit

En résumé, ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte industriel de la purification des circuits d'eau de centrales à eau sous pression par résines échangeuses d'ions. Le code OPTIPUR a été développé pour modéliser l'épuration des différents éléments chimiques. Dans le second chapitre, nous allons exposer les principes de cette modélisation et en particulier la prise en compte de la diffusivité spécifique à chaque espèce, dans le cadre du transport réactif. Dans le troisième chapitre, sous la forme d'un article publié dans la revue *Industrial and Engineering Chemistry Research*, nous allons comparer les résultats issus de ce modèle à des données expérimentales. Le quatrième chapitre sera consacré à l'aspect numérique et en particulier à l'amélioration du couplage chimie-transport dans le code OPTIPUR. Puis nous nous intéresserons à la modélisation de l'équilibre d'échange d'ions dans le cinquième chapitre. Finalement, les principales conclusions et perspectives refermeront ce manuscrit. Nous allons rencontrer de nombreux symboles, dont la signification est précisée dans la nomenclature.

### 1.5 Références

ATMAKIDIS, T. et E. Y. KENIG. 2012, «Numerical analysis of mass transfer in packed-bed reactors with irregular particle arrangements», *Chemical Engineering Science*, vol. 81, doi :10.1016/j.ces.2012.06.048, p. 77–83, ISSN 0009-2509. v, 6, 7

HELFFERICH, F. G. 1995, *Ion Exchange*, Dover Publications, Mineola, New York, ISBN 0-486-68784-8.

- MABROUK, A. 2012, *Caractérisation Des Résines Échangeuses D'ions D'intérêt Pour Les Réacteurs À Eau Sous Pression : Application et Validation D'un Modèle Dédié*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. 8
- STUTZMANN, A., S. LECLERCQ et C. MANSOUR. 2015, «Chimie des milieux primaire et secondaire des centrales nucléaires REP françaises», dans *Techniques de L'ingénieur Matériaux Pour Le Nucléaire*, vol. base documentaire : TIB203DUO. Fre. 3
- VAN DER LEE, J., L. DE WINDT, V. LAGNEAU et P. GOBLET. 2003, «Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC», *Computers & Geosciences*, vol. 29, n° 3, doi :10.1016/S0098-3004(03)00004-9, p. 265–275. 8
- WESSELINGH, J. A., P. VONK et G. KRAAIJEVELD. 1995, «Exploring the Maxwell-Stefan description of ion exchange», *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, vol. 57, n° 2, doi :10.1016/0923-0467(94)02932-6, p. 75–89, ISSN 0923-0467. 6

## Chapitre 2

# Transport réactif dans une colonne de résine échangeuse d'ions

Les colonnes garnies de résines échangeuses d'ions sont utilisées pour la purification des circuits d'eau dans les centrales nucléaires. La résine se présente sous forme de petites billes, d'un diamètre de l'ordre du demi-millimètre, contenues dans des déminéraliseurs de forme cylindrique, au travers desquels l'eau circule. Du point de vue du transport des espèces chimiques, nous pouvons distinguer trois zones dans cette configuration : l'eau interstitielle située entre les billes de résine, où l'advection domine, un film d'eau stagnante autour de chaque bille où le transport se fait par (électro)diffusion et l'intérieur des billes de résines, qui constitue un milieu à part, où sont situés les groupes fonctionnels d'échange, dans lequel le transport est également dominé par les phénomènes (électro)diffusifs.

L'échange d'ions peut ainsi être décomposé en étapes élémentaires comme schématisé dans la figure 2.1 : l'interdiffusion des contre-ions dans le film stagnant, l'interdiffusion dans la résine et la réaction d'échange d'ions elle-même, en supposant qu'elle existe.

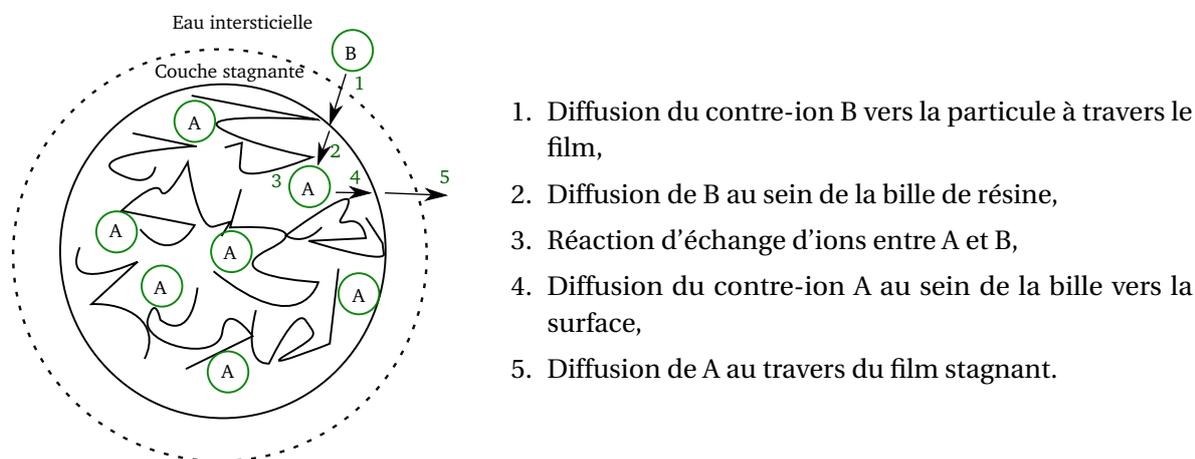


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des étapes de l'échange d'ions.

### 2.1 Modèles thermodynamique et cinétique de l'échange en colonne

Depuis le développement des échangeurs d'ions organiques dans les années 1950, la modélisation de l'échange d'ions a fait l'objet de nombreux travaux scientifiques. Si les premiers modèles étaient basés sur un équilibre thermodynamique entre la résine et l'eau qui l'entoure, il est rapidement devenu évident que ces modèles échouaient souvent à décrire correctement les données expérimentales comme les courbes de percée. Des modèles cinétiques ont alors été proposés, initialement sur la base d'un contrôle par une réaction chimique d'échange relativement lente (LIBERTI

et HELFFERICH, 1983). En 1947, BOYD et collab. (1947) ont proposé une nouvelle théorie cinétique. Ils ont déterminé que la diffusion dans les billes était le processus limitant aux fortes concentrations en solution, alors que la diffusion au travers du film de Nernst était l'étape la plus lente aux faibles concentrations. HELFFERICH (1995) a estimé des temps caractéristiques d'échange en considérant chacune de ces deux étapes comme limitante et en a déduit un critère permettant d'estimer dans quels cas l'une est nettement plus rapide que l'autre. Ce critère dépend des concentrations dans la résine et dans la solution, de la taille des billes, de l'épaisseur du film de Nernst et des coefficients d'interdiffusion dans le film et dans la résine, ainsi que de la sélectivité de l'échange. Dans l'application qui nous intéresse ici, qui correspond à de faibles concentrations d'ions échangés et une capacité importante des résines, nous allons considérer que l'étape limitante est la diffusion dans le film (CHOWDIAH et collab., 2003 ; GILLILAND et BADDOUR, 1953 ; HELFFERICH, 1995). Il est possible que cette hypothèse nous amène à surestimer la cinétique d'échange d'ions, en particulier pour des espèces fortement concentrées en solution, qui diffusent lentement dans la résine ou lorsque l'équilibre est proche et que les gradients de concentration dans la résine deviennent très faibles. Le modèle de contrôle cinétique chimique a depuis été restreint dans son application : la réaction chimique comme étape limitante n'est plus considérée que pour les résines où une réaction chimique a effectivement lieu, comme les résines chélatantes (LIBERTI et HELFFERICH, 1983).

## 2.2 Description du transport à travers un lit poreux avec une limitation au transfert de masse

En supposant l'atteinte d'un équilibre local entre la résine et l'eau à l'interface, l'échange d'ion peut être décrit à travers la loi d'action de masse (GRANT et FLETCHER, 1993). En fonction des réactifs disponibles localement, cela crée un terme source ou puits pour le transport. Nous allons désigner par  $\tilde{R}_{S_k}$  le taux de réaction aqueuse dans la solution interstitielle et  $\tilde{R}_{S_k}^\dagger$  son équivalent à l'interface. Si le lit de résine est un lit mélangé, nous définissons en plus  $\tilde{R}_{S_k}^\ddagger$  pour le second type de résine. Le taux de réaction avec chaque résine est respectivement noté  $\tilde{R}_{S_k}^\dagger$  ou  $\tilde{R}_{S_k}^\ddagger$ . Nous considérons que l'échange d'ions se fait uniquement à l'interface solution/résine et que les concentrations dans la phase résine sont homogènes, ce qui revient à supposer qu'il n'y a pas de limitation au transfert de masse dans la résine elle-même.

Nous décrivons la limitation au transfert de masse à travers le film de Nernst en distinguant explicitement les concentrations  $[S_k]$  dans l'eau interstitielle, et  $[S_k]^\dagger$  à la surface de la résine (respectivement  $[S_k]^\ddagger$  si deux types de résines constituent le lit). Nous notons  $F_{S_k}^\dagger$  le flux de l'espèce  $S_k$  transférée de l'eau interstitielle vers la surface de la résine. La conservation de la masse pour une espèce, écrite pour l'eau interstitielle et l'interface donne :

$$\frac{\partial \omega [S_k]}{\partial t} = -U \text{grad}([S_k]) + \text{grad}(D_{ddk} \text{div}([S_k])) + a_{sp}^\dagger F_{S_k} + \tilde{R}_{S_k} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \omega^\dagger [S_k]^\dagger}{\partial t} = a_{sp}^\dagger F_{S_k}^\dagger + \tilde{R}_{S_k}^\dagger + \tilde{R}_{S_k}^\ddagger, \quad (2.2)$$

où  $U$  est la vitesse superficielle de l'eau,  $D_{ddk}$  est un coefficient de diffusion-dispersion axial pour l'espèce  $S_k$  et  $\omega$  est la porosité correspondant à l'eau interstitielle, c'est à dire le rapport du volume d'eau située entre les grains de résine et le volume total du lit. L'aire spécifique,  $a_{sp}^\dagger$ , est le rapport entre la surface des billes de résine et le volume total du lit. Nous faisons l'hypothèse que cette surface reste constante, négligeant en cela les variations de volume des billes de résine au cours de l'échange d'ions.

Les termes situés à gauche des équations 2.1 et 2.2 représentent l'accumulation en phase liquide. La partie droite de 2.1 contient les termes correspondant respectivement à l'advection, la dispersion/diffusion axiale, le transfert de masse au travers du film de Nernst et les réactions chimiques entre espèces aqueuses uniquement. Le membre de droite de 2.2, contient le flux vers la

solution interstitielle et le taux de variation des concentrations en raison des réactions chimiques. A l'inverse de  $\bar{R}_{S_k}^\dagger$ ,  $\tilde{R}_{S_k}$  et  $\tilde{R}_{S_k}^\dagger$  ne changent pas la répartition fixe/mobile.

### 2.2.1 Diffusion Fickienne dans le film de Nernst

En faisant l'hypothèse d'une absence de réactions chimiques dans le film de Nernst et d'un état quasi-stationnaire (le temps caractéristique pour obtenir une diffusion quasi-stationnaire est plus petit que les autres temps caractéristiques dans le système, notamment l'évolution des concentrations dans la solution interstitielle et à l'interface), nous pouvons appliquer la première loi de Fick :

$$F_{S_k} = -\text{grad}(D_{S_k} [S_k]^{\text{Nernst}}). \quad (2.3)$$

Pour simplifier, nous considérons une diffusion à dilution infinie, un film de Nernst plan et un coefficient de diffusion identique pour toutes les espèces ( $D_{S_k} = D$ ). Sous ces hypothèses, l'équation 2.3 devient :

$$F_{S_k,\text{diff}} = D \frac{[S_k]^\dagger - [S_k]}{\delta}, \quad (2.4)$$

où  $D$  est un coefficient de diffusion effectif en phase liquide et  $\delta$  est l'épaisseur du film. La loi de diffusion peut être identifiée à une expression de transfert de masse où

$$\kappa = \frac{D}{\delta}. \quad (2.5)$$

Les équations 2.4 et 2.5 peuvent être utilisées pour analyser les résultats d'expériences utilisant des colonnes courtes (HUSSEY et FOUTCH, 2004). Des corrélations empiriques entre  $\delta$  ou  $\kappa$  et  $D$  ont été établies pour des lits de billes et peuvent être utilisées pour estimer un coefficient de transfert de masse, ou de façon équivalente une épaisseur de film à partir d'un coefficient de diffusion. Les corrélations de WAKAO et FUNAZKRI (1978) ou DWIVEDI et UPADHYAY (1977) (équation 2.6) en sont des exemples typiques, mais de nombreuses autres sont disponibles (LEVAN et collab., 2008).

$$\kappa = \frac{D}{\delta} = \frac{D}{d_p} \text{Sc}^{1/3} \text{Re} \left[ \frac{0.765}{(\omega \text{Re})^{0.82}} + \frac{0.365}{(\omega \text{Re})^{0.386}} \right]. \quad (2.6)$$

où  $\text{Sc}$  est le nombre adimensionnel de Schmidt,  $\text{Re}$  celui de Reynolds et  $d_p$  le diamètre des billes de résine. KATAOKA et collab. (1973) ont par exemple établi une corrélation sur le modèle du diamètre hydraulique. Avec cette corrélation, KATAOKA et YOSHIDA (1976) ont calculé numériquement des courbes de sortie pour des échanges binaires d'ions de même charge avec un contrôle par la diffusion dans le film. CHOWDIAH et collab. (2003) ont mené une revue des corrélations disponibles et ont estimé que celle de DWIVEDI et UPADHYAY (1977) était la plus adaptée pour l'échange d'ions à très faibles concentrations.

Si la loi de Fick a été la première utilisée pour décrire la cinétique de film et s'avère tout à fait adaptée dans des cas particuliers comme l'échange d'isotopes, SCHLÖGL et HELFFERICH (1957) ont souligné l'importance probable d'effets électrostatiques. En effet, le mouvement d'ions de mobilité différente génère un champ électrostatique local qui affecte en retour leur mobilité. Dans le cas général, HELFFERICH et PLESSET (1958) ont démontré l'importance du phénomène et proposé une description par les équations de Nernst-Planck.

### 2.2.2 Correction électrostatique

Le flux d'électro-migration pour une espèce  $S_k$  est proportionnel au gradient de potentiel électrique local  $\Psi$ , à la concentration  $[S_k]^{\text{Nernst}}$  et à la charge de l'espèce  $z_{S_k}$ ,

$$F_{S_k,\text{el}} = - \left( \frac{D_{S_k} F}{RT} \right) z_{S_k} [S_k]^{\text{Nernst}} \text{grad} \Psi, \quad (2.7)$$

où  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Ainsi, si la diffusivité spécifique à chaque espèce chimique est reconnue, le terme d'électro-migration doit être

ajouté au terme de diffusion  $F_{S_k, \text{diff}}$ , pour obtenir un flux total pour l'espèce  $S_k$ , toujours sous des hypothèses de dilution infinie, de film de Nernst plan et non agité, au sein duquel aucune réaction chimique n'a lieu, avec de plus une température et une pression homogènes :

$$F_{S_k} = -D_k \left( \text{grad}[S_k]^{\text{Nernst}} + \frac{z_k [S_k]^{\text{Nernst}} F}{RT} \text{grad}\Psi \right). \quad (2.8)$$

L'équation 2.8 est l'équation de Nernst-Planck. Nous pouvons dans ce cas également définir un coefficient de transfert de masse, mais il est cette fois-ci spécifique à chaque espèce :

$$\kappa_{S_k} = \frac{F_{S_k}}{([S_k]^{\dagger} - [S_k])}. \quad (2.9)$$

HELFFERICH et PLESSET (1958) ont les premiers étudié analytiquement le problème de la cinétique de film pour un échange binaire. KATAOKA et collab. (1968) a lui exprimé la diffusivité effective à travers le film entourant un grain de résine isolé pour un échange binaire et a démontré que c'était une fonction de la progression de l'échange. Cette approche a par la suite été étendue à un échange ternaire (KATAOKA et collab., 1987). Le point de départ de tous ces travaux est l'hypothèse qu'aucun courant électrique net ne circule au travers du film de Nernst, exprimée par l'équation 2.10, combinée à l'exclusion complète des co-ions de la résine, qui correspond à l'équation 2.11.

$$F_T = \sum_{k=1}^{N_s} z_k F_{S_k} = 0 \quad (2.10)$$

$$F_{k \in \text{co-ions}} = 0 \quad (2.11)$$

FRANZREB et collab. (1993) ont proposé une solution analytique aux équations de Nernst-Planck pour un système multi-composants avec des contre-ions de valence arbitraire. Cette solution a été établie pour un état quasi-stationnaire, un courant net nul et une exclusion complète des co-ions. Elle est exacte dans le cas où tous les ions ont la même charge (au signe près). En comparant leurs résultats avec des solutions numériques des équations de Nernst-Planck pour des charges arbitraires, ils ont démontré que les erreurs induites par leurs approximations étaient dans ce cas négligeables au regard des autres hypothèses simplificatrices qui sous-tendent le modèle de cinétique de film. Franzreb *et al.* ont défini un coefficient de diffusion moyen qui permet d'estimer une épaisseur de film, supposée être commune à toutes les espèces, ce qui permet le calcul des flux moyennant l'utilisation d'une des corrélations empiriques citées plus haut.

$$D_r = \frac{\sum_{k \in \text{contre-ions}} |F_k| \delta}{\sum_{k \in \text{contre-ions}} |[S_k]^{\dagger} - [S_k]|}, \quad (2.12)$$

HELFFERICH (1995) a pointé l'importance des réactions chimiques dans le film, dans la mesure où des réactions rapides peuvent influencer le phénomène de diffusion/migration. KATAOKA et collab. (1976) et FRANZREB et collab. (1995) ont proposé des approches considérant un hypothétique plan de réaction situé dans le film de Nernst où se déroule une réaction irréversible. Cependant, il semble que l'hypothèse d'irréversibilité ne soit pas réaliste aux très faibles concentrations approchant celles de l'eau ultrapure (HAUB et FOUTCH, 1986). HWANG et collab. (1988) ont proposé un modèle généralisé pour la cinétique d'échange d'ions, qui inclut des réactions rapides réversibles, sur la base d'une reformulation des équations de Nernst-Planck, d'une matrice de réaction composée de coefficients stœchiométriques et de facteurs de couplages entre réactions. Ce modèle a été développé pour traiter la diffusion en phase résine, mais peut être étendu à la problématique du film et repose sur une résolution numérique des équations, qui le rend difficile à coupler avec la conservation de la masse dans une colonne. CHOWDIAH et collab. (2003) ont étudié un système multi-composant comprenant les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ , en prenant en compte les réactions de neutralisation et en observant que le produit des concentrations de  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  devait rester constant au travers du film.

Une fois qu'une expression du flux au travers du film de Nernst a été définie, elle peut être substituée dans l'équation de transport et combinée avec l'hypothèse d'un équilibre local à l'interface avec la résine pour éliminer les concentrations inconnues à l'interface. Le problème est alors complètement défini par un jeu d'équations décrivant les profils de concentration dans la colonne, couplé avec la description du transfert de masse basée sur les équations de Nernst-Planck et celle de l'équilibre avec la résine. Ce système d'équations est non linéaire et requiert une résolution numérique. JIA et FOUTCH (2004) ont proposé un modèle numérique basé sur les équations de Franzreb pour un échange multicomposant. L'utilisation des équations de Nernst-Planck pour décrire la cinétique de film présente des limites qui ont été discutées par HELFFERICH (1983).

## 2.3 Chimie

### 2.3.1 Équations chimiques

L'approche de séparation des opérateurs de transport et de chimie permet d'utiliser un module dédié, la librairie CHESS (VAN DER LEE, 2009) pour résoudre la chimie locale, correspondant à un objet particulier ou un nœud à l'intérieur d'un objet. Le modèle utilisé prend en compte les réactions chimiques en phase liquide et l'échange d'ions, pour un système non-idéal. D'autres fonctionnalités de CHESS comme la précipitation et les équilibres d'oxydoréduction sont actuellement désactivées dans un but de simplification lors d'un couplage au sein d'OPTIPUR. Les réactions sont considérées comme atteignant l'équilibre thermodynamique. La température, définie par l'utilisateur, est constante.

Au cours d'une réaction chimique, plusieurs espèces réagissent pour former de nouvelles espèces chimiques :



où  $N_s$  est le nombre total d'espèces chimiques,  $\nu_k$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $S_k$  ( $k = i$  ou  $j$ ). La loi d'action de masse indique que le produit des activités des différentes espèces intervenant dans la réaction est égal à l'équilibre à une constante :

$$K = \frac{\prod_{j=1}^{N_s} (S_j)^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^{N_s} (S_i)^{\nu_i}}, \quad (2.14)$$

la notation  $(S_k)$  représentant l'activité de l'espèce  $S_k$  ( $k = i$  ou  $j$ ),  $K$  est la constante d'équilibre de la réaction 2.13.

Dans une solution non idéale, l'activité d'une espèce est liée à sa concentration par le coefficient d'activité  $\gamma_k$  :

$$(S_k) = \gamma_k \frac{[S_k]}{[S_k]^\ominus}, \quad (2.15)$$

où  $[S_k]^\ominus$  est la concentration standard ( $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

De nombreuses expressions de la correction d'activité sont disponibles. Leur complexité augmente quand leur domaine de validité en force ionique s'étend vers les forces ioniques élevées. La force ionique est déterminée par

$$I_s = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_s} z_k^2 [S_k], \quad (2.16)$$

où  $z_k$  est la charge de l'espèce  $S_k$ .

Par défaut, CHESS utilise la formule de Davies tronquée, qui est adaptée pour des ions monovalents pour  $I_s < 0,3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  :

$$\ln(\gamma_k) = -A_{\text{DH}} z_k^2 \left( \frac{\sqrt{I_s}}{1 + \sqrt{I_s}} - b I_s \right). \quad (2.17)$$

Dans cette formule, la force ionique est exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (APPELO et POSTMA, 2005). Pour une application aux circuits d'eau des centrales nucléaires, le domaine de validité en force ionique est largement suffisant.

Pour décrire l'équilibre d'échange d'ions idéal, différents modèles et conventions peuvent être utilisés. Une échelle de concentration dans la résine doit être définie, plusieurs conventions étant possibles. Par exemple, le formalisme de Gaines-Thomas emploie la notion de fraction équivalente,

$$\overline{(S_k)}_{\text{idéal}} = \frac{z_k \overline{[S_k]}}{\sum_{j \in \text{contre-ions}} z_j \overline{[S_j]}}, \quad (2.18)$$

où le dénominateur correspond à la capacité totale d'échange pour les cations ou les anions suivant le type de résine utilisé. Le formalisme de Vanselow se base sur la fraction molaire :

$$\overline{(S_k)}_{\text{idéal}} = \frac{\overline{[S_k]}}{\sum_{j \in \text{contre-ions}} \overline{[S_j]}}. \quad (2.19)$$

Il est essentiel pour utiliser des coefficients de sélectivité issus de la littérature de savoir à quelle convention ils sont associés. Les écarts à l'idéalité définie par chaque échelle de concentration peuvent être décrits par un modèle de correction d'activité (GRESSIER, 2008). D'autres approches comme la théorie de la complexation de surface, qui a été proposée par HÖLL et collab. (1993), peuvent être utilisées grâce à CHESS (VAN DER LEE, 2009).

### 2.3.2 Formalisme de résolution : la méthode des composants principaux ou espèces de base

La plupart des codes de transport réactif (BETHKE, 2007 ; STEEFEL et MACQUARRIE, 1996 ; YEH et TRIPATHI, 1989) utilisent l'approche de concentration totale proposée initialement par MOREL (1983). Soient  $N_s$  le nombre total d'espèces chimiques dans le système et  $N_r$  le nombre de réactions chimiques indépendantes, il est alors possible de définir un nombre  $N_b = N_s - N_r$  d'espèces de base  $(S_i)_{i \in [1::N_b]}$ . Ce jeu d'espèces de base peut être choisi de façon arbitraire, pour peu qu'elles soient chimiquement indépendantes. Un choix évident consiste à sélectionner des espèces en lien avec les éléments chimiques ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3 \dots$ ). Les autres espèces sont qualifiées de secondaires ou encore dérivées :  $(S_j)_{j \in [1::N_r]}$ . Le système de réactions chimiques exprimé par l'équation 2.13 peut être ré-organisé en  $N_r$  réactions chimiques n'ayant pour réactifs que des espèces de base et une unique espèce dérivée comme produit, éventuellement accompagnée d'espèces de base. Les nouvelles constantes de réaction sont facilement déterminées à partir de celles des réactions initiales (équations 2.13 et 2.14), ce qui donne :

$$\forall j \in [1 :: N_r], \quad S_j \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_b} \nu_{i,j} S_i \quad (2.20)$$

$$K_j = \frac{(S_j)}{\prod_{i=1}^{N_b} (S_i)^{\nu_{i,j}}}. \quad (2.21)$$

Le problème chimique peut alors être reformulé à l'aide de deux jeux d'équations : d'une part la conservation de la masse pour chaque espèce de base ( $N_b$  équations), et d'autre part le calcul de la concentration de toutes les espèces dérivées à l'aide de la loi d'action de masse 2.21 ( $N_r$  équations) :

$$\forall i \in [1 :: N_b], \quad C_i = [S_i] + \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{i,j} [S_j] \quad (2.22)$$

$$\forall j \in [1 :: N_r], \quad [S_j] = \frac{K_j}{Y_j} \prod_{i=1}^{N_b} (Y_i [S_i])^{\nu_{i,j}}, \quad (2.23)$$

En substituant l'équation 2.23 dans l'équation 2.22, nous obtenons un système non linéaire de  $N_b$  équations avec  $N_b$  inconnues : les concentrations des  $N_b$  espèces de base. Les concentrations des  $N_r$  espèces dérivées peuvent être calculée grâce à l'équation 2.23. CHESSE résout ce système non linéaire à l'aide d'une variante de la méthode itérative de Newton (connue également sous le nom de Newton-Raphson). Les concentrations totales correspondant à chaque équation de conservation de la masse (équation 2.22) sont en général positives, mais elles peuvent aussi être autorisées à changer de signe, suivant le choix des espèces de base. Il suffit en effet qu'un des coefficients stœchiométriques soit négatif pour que le caractère positif de  $C_i$  ne s'impose plus. Dans CHESSE, l'eau, qui est pratiquement toujours le composant majeur des solutions, est choisie comme espèce de base, ce qui implique la possibilité de concentrations totales négatives pour l'espèce de base  $H^+$ .

Du fait de la séparation des opérateurs de chimie et de transport, chaque sous-système chimique est indépendant des autres. Les espèces chimiques  $y$  sont couplées entre elles, mais la relation avec les espèces des systèmes voisins est gérée par le module de transport.

## 2.4 Transport

Dans OPTIPUR, plusieurs types d'objets sont gérés : des colonnes de résine bien sûr, mais également des réservoirs, des tuyaux et des vannes. Le transport pour chaque objet est résolu de façon séquentielle, à l'aide d'une méthode adaptée à chaque type d'objet. Nous allons ici nous intéresser uniquement au cas des colonnes de résines échangeuses d'ions.

### 2.4.1 Transport dans les colonnes

Ces colonnes constituent en effet l'objet le plus complexe du point de vue du transport. Nous considérons que le débit traversant le lit de résines est homogène sur toute la section, grâce à l'emploi de répartiteurs de débit dans les déminéraliseurs. Dans une certaine mesure, la distribution réelle du débit peut être prise en compte par la dispersion axiale. Nous faisons également l'hypothèse simplificatrice d'un volume de résine constant et que les caractéristiques de la résine comme sa capacité, sa surface spécifique ou sa porosité ne se dégradent pas dans le temps et restent constantes. Le transport peut ainsi se résumer à un problème à une dimension (1D) d'advection/dispersion au travers d'un média poreux avec une vitesse de Darcy  $U$ . Nous allons repérer la colonne suivant son axe par la coordonnée  $h$ , telle que  $h = 0$  à l'entrée du lit de résines et  $h = H_{lit}$  à la sortie. Les billes de résine sont traitées comme des sphères de diamètre  $d_p$  où sont situés les sites d'échange.

Nous avons vu plus haut que le système pouvait être décrit par différentes zones : l'eau interstitielle et l'interface avec les billes de résines. Ces concentrations peuvent différer lorsqu'il y a restriction au transfert de masse vers la résine. La porosité principale de la colonne, notée  $\omega$  est classiquement le rapport du volume d'eau interstitielle et du volume interne de la colonne sur la hauteur occupée par la résine. Nous considérons que les billes de résines sont homogènes en composition et à l'équilibre avec la solution présente à leur surface. Cette hypothèse est cohérente avec une limitation du transfert de masse à travers un film entourant les billes de résine et a pour conséquence de réduire la pénétration des espèces chimiques dans la résine à un problème strictement chimique. Ainsi, si seules des réactions d'échange de contre-ions sont définies par la chimie pour une résine, l'exclusion des co-ions de la phase résine est assurée et n'a pas besoin d'être traitée explicitement par le module de transport.

### 2.4.2 Advection/dispersion dans la colonne sans restriction au transfert de masse

La conservation de la masse dans la colonne pour un transport advectif/dispersif d'une espèce mobile  $S_k$  sans limitation au transfert de masse s'écrit :

$$\frac{\partial \omega [S_k]}{\partial t} = -U \text{grad}([S_k]) + \text{grad}(D_{ddk} \text{div}([S_k])) + R_{S_k}, \quad (2.24)$$

où  $R_{S_k}$  est un terme source/puits représentant la contribution de la chimie.  $D_{ddk}$  est le coefficient de diffusion/dispersion axiale pour l'espèce  $S_k$ , avec  $D_{ddk} = D_k + \alpha_d U$ ,  $D_k$  étant le coefficient de diffusion, qui est généralement négligeable devant la dispersion, l'eau circulant à une vitesse relativement élevée dans les déminéraliseurs. Le coefficient de dispersivité  $\alpha_d$  permet de prendre en compte le mélange induit par la circulation au travers d'un milieu poreux. Il est généralement de l'ordre de grandeur du diamètre des billes constituant le lit, mais pourrait prendre des valeurs plus élevées en cas d'écoulements avec chemins préférentiels. Pour une espèce fixée, cette équation se réduit à :

$$\frac{\partial \omega[S_k]}{\partial t} = R_{S_k}, \quad (2.25)$$

ce qui signifie que seule la chimie détermine le passage d'un ion de l'état mobile à l'état fixé par la résine. Si nous employons la méthode des espèces de base, cela permet de simplifier les équations de transport. Nous pouvons en effet combiner les équations de sorte que seules  $N_b$  équations doivent être résolues (pour les espèces de base) ; le terme source/puits chimique est également éliminé si nous pouvons distinguer la fraction mobile et la fraction fixée de la concentration totale d'une espèce de base.

Pour pouvoir faire cette combinaison, nous devons supposer que les coefficients de diffusion/dispersion sont identiques pour toutes les espèces. Nous émettons donc l'hypothèse que les phénomènes qui conduisent au mélange axial sont similaires pour toutes les espèces et peuvent être pris en compte par un unique coefficient de diffusion/dispersion. Les équations de transport se ramènent alors à un système linéaire :

$$\forall i \in [1 :: N_b], \quad \frac{\partial \omega \tilde{C}_i}{\partial t} = -U \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial h} + \frac{\partial^2 D_{dd} \tilde{C}_i}{\partial h^2} - \frac{\partial \omega \bar{C}_i}{\partial t}, \quad (2.26)$$

où  $\tilde{C}_i$  et  $\bar{C}_i$  sont respectivement la partie mobile (respectivement immobile) de la concentration totale de chaque espèce de base  $i$  :  $\tilde{C}_i = \epsilon_{\text{mob}i} [S_i] + \sum_{j=1}^{N_r} \epsilon_{\text{mob}j} v_{i,j} [S_j]$   $\bar{C}_i = (1 - \epsilon_{\text{mob}i}) [S_i] + \sum_{j=1}^{N_r} (1 - \epsilon_{\text{mob}j}) v_{i,j} [S_j]$  (avec  $\epsilon_{\text{mob}j} = 1$  si  $j$  est mobile,  $\epsilon_{\text{mob}j} = 0$  lorsqu'elle est immobile).

Des conditions aux limites doivent être définies pour compléter la description du problème. Nous considérons une condition de Cauchy à l'entrée de la colonne :

$$U \cdot \tilde{C}_{0-,i} = U \cdot \tilde{C}_{0+,i} - D_{dd} \left. \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial h} \right|_{0+}, \quad (2.27)$$

où  $\tilde{C}_{0,i}$  est la concentration mobile totale à l'entrée de la colonne, ainsi qu'une condition de Neumann à la sortie :

$$\left. \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial h} \right|_{H_{\text{lit}}} = 0. \quad (2.28)$$

Le choix des conditions aux limites doit être cohérent avec les objets connectés à la colonne, qui sont généralement des tuyaux.

S'il n'y a pas de restriction au transfert de masse vers la résine, la solution interstitielle est directement en équilibre avec celle-ci. Résoudre un unique problème chimique à chaque nœud de la colonne suffit à déterminer la répartition mobile/immobile pour chaque espèce de base. Pour résoudre l'équation 2.26 pour chaque espèce de base, nous utilisons une discrétisation en volumes finis. Comme le problème a une géométrie cylindrique, la colonne est discrétisée en tranches d'épaisseur  $\Delta h$ . L'équation de transport peut être intégrée sur tout le volume compris dans une de ces tranches :

$$\iiint \frac{\partial \omega \tilde{C}_i(h,t)}{\partial t} dV = - \iiint \nabla \cdot (U \tilde{C}_i(h,t)) dV + \iiint \nabla \cdot (D_{dd} \nabla \tilde{C}_i(h,t)) dV - \iiint \frac{\partial \omega \bar{C}_i(h,t)}{\partial t} dV. \quad (2.29)$$

Les deux premières intégrales en volume du membre de droite de l'équation 2.29 peuvent être transformées à l'aide du théorème de la divergence :

$$\iiint \frac{\partial \omega \tilde{C}_i(h,t)}{\partial t} dV = - \iint U \tilde{C}_i(h,t) \cdot dS + \iint D_{dd} \nabla \tilde{C}_i(h,t) \cdot dS - \iiint \frac{\partial \omega \bar{C}_i(h,t)}{\partial t} dV. \quad (2.30)$$

Les intégrales de surface sont nulles excepté au niveau des faces de la tranche situées à  $h_{a-\frac{1}{2}} = h_a - \frac{\Delta h}{2}$  et  $h_{a+\frac{1}{2}} = h_a + \frac{\Delta h}{2}$ . Après avoir évalué les intégrales de surface et divisé par le volume d'eau  $S_{\text{lit}}\omega\Delta h$  nous obtenons

$$\frac{d\tilde{C}_{a,i}(t)}{dt} = -\frac{U(\tilde{C}_i(h_{a+\frac{1}{2}}, t) - \tilde{C}_i(h_{a-\frac{1}{2}}, t))}{\omega\Delta h} + \frac{D_{dd}}{\omega\Delta h}(\nabla_{h_{a+\frac{1}{2}}} \tilde{C}_i(h, t) - \nabla_{h_{a-\frac{1}{2}}} \tilde{C}_i(h, t)) - \frac{d\bar{C}_{a,i}(t)}{dt}, \quad (2.31)$$

où  $\tilde{C}_{a,i}$  et  $\bar{C}_{a,i}$  sont respectivement les parties mobiles et immobiles totales moyennées dans le volume élémentaire d'index  $a$ . Les concentrations et gradients de concentrations doivent être estimés aux interfaces entre volumes élémentaires. Nous optons pour un schéma décentré amont pour le terme d'advection (pour des raisons de stabilité numérique, même si cela induit une dispersion numérique) et centré pour la diffusion/dispersion. Nous obtenons finalement :

$$\frac{d\tilde{C}_{a,i}(t)}{dt} = -\frac{U}{\omega\Delta h}(\tilde{C}_{a,i}(t) - \tilde{C}_{a-1,i}(t)) + \frac{D_{dd}}{\omega(\Delta h)^2}(\tilde{C}_{a+1,i}(t) - 2\tilde{C}_{a,i}(t) + \tilde{C}_{a-1,i}(t)) - \frac{d\bar{C}_{a,i}(t)}{dt}. \quad (2.32)$$

### 2.4.3 Restriction au transfert de masse dans la couche de Nernst

En cas de restriction au transfert de masse vers les billes de résine, les concentrations totales à l'interface seront différentes de celles dans la solution interstitielle. En conséquence, pour chaque tranche de colonne, nous devons considérer deux systèmes chimiques distincts : la solution interstitielle et la solution à l'interface avec la résine et à l'équilibre avec celle-ci. Nous considérons que le transport au travers du film de Nernst est régi par l'équation de Nernst-Planck pour chaque espèce :

$$\frac{\partial\omega^\dagger[S_k]^\dagger}{\partial t} = \nabla \left( D_k \nabla [S_k]^\dagger + \frac{z_k D_k F}{RT} [S_k]^\dagger \nabla \Psi^\dagger \right) + R_{S_k}^\dagger. \quad (2.33)$$

En terme de concentration totale pour chaque espèce de base, cela revient à :

$$\frac{\partial\omega^\dagger\tilde{C}_i^\dagger}{\partial t} = \nabla F_i^\dagger - \frac{\partial\omega^\dagger\bar{C}_i^\dagger}{\partial t}, \quad (2.34)$$

avec

$$F_i^\dagger = D_i \nabla [S_i]^\dagger + \sum_{j=1}^{N_r} \epsilon_{\text{mob } j} \nu_{i,j} D_j \nabla [S_j]^\dagger + \frac{F}{RT} \left( z_i D_i [S_i]^\dagger + \sum_{j=1}^{N_r} \epsilon_{\text{mob } j} \nu_{i,j} z_j D_j [S_j]^\dagger \right) \nabla \Psi^\dagger. \quad (2.35)$$

Si nous intégrons sur le volume  $\omega^\dagger S_{\text{lit}} \Delta h$  (supposé constant et dans un premier temps non nul, ce qui implique  $\omega^\dagger \neq 0$ ) compris autour des billes de résine, le théorème de la divergence nous permet d'obtenir :

$$\frac{1}{S_{\text{lit}} \Delta h} \iiint \frac{\partial\tilde{C}_i^\dagger}{\partial t} dV = \frac{1}{S_{\text{lit}} \Delta h \omega^\dagger} \iint F_i^\dagger n dS - \frac{1}{S_{\text{lit}} \Delta h} \iiint \frac{\partial\bar{C}_i^\dagger}{\partial t} dV. \quad (2.36)$$

Le premier et le dernier terme dans l'équation 2.36 sont les moyennes des concentrations totales mobile et fixe sur le volume. Si nous ajoutons le flux au travers du film à l'équation 2.32 pour la zone interstitielle, nous aboutissons au système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\tilde{C}_{a,i}(t)}{dt} = -\frac{U}{\omega\Delta h}(\tilde{C}_{a,i}(t) - \tilde{C}_{a-1,i}(t)) + \frac{D_{dd}}{\omega(\Delta h)^2}(\tilde{C}_{a+1,i}(t) - 2\tilde{C}_{a,i}(t) + \tilde{C}_{a-1,i}(t)) \\ \quad + \frac{1}{S_{\text{lit}}\Delta h\omega^\dagger} \iint F_i^\dagger n dS - \frac{d\bar{C}_{a,i}(t)}{dt} \\ \frac{d\tilde{C}_{a,i}^\dagger(t)}{dt} = \frac{1}{S_{\text{lit}}\Delta h\omega^\dagger} \iint F_i^\dagger n dS - \frac{d\bar{C}_{a,i}^\dagger(t)}{dt} \end{array} \right. . \quad (2.37)$$

La conservation de la masse requiert que la somme des deux intégrales de surface dans le système 2.37 soit nulle. En plus des concentrations que nous pouvons obtenir avec les calculs de

chimie, la définition du flux  $F_i$  comprend le gradient du potentiel électrique  $\nabla\psi$ , que nous pouvons relier aux concentrations locales à l'aide de la condition de courant électrique nul (équation 2.10) :

$$\nabla\psi = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} z_k D_k \nabla[S_k]}{\sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} z_k^2 [S_k] D_k}. \quad (2.38)$$

En substituant l'équation 2.38 dans l'équation 2.35, nous obtenons :

$$F_i^\dagger = D_i \nabla[S_i]^\dagger + \sum_{j=1}^{N_r} \epsilon_{\text{mob}j} \nu_{i,j} D_j \nabla[S_j]^\dagger - \left( z_i D_i [S_i]^\dagger + \sum_{j=1}^{N_r} \epsilon_{\text{mob}j} \nu_{i,j} z_j D_j [S_j]^\dagger \right) \frac{\sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} z_k D_k \nabla[S_k]^\dagger}{\sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} z_k^2 [S_k]^\dagger D_k}. \quad (2.39)$$

Nous pouvons approximer le flux à l'interface par :

$$\begin{aligned} F_{a,i}^\dagger &= D_i \frac{[S_i]_a - [S_i]_{a^\dagger}}{\delta} + \sum_{j=1}^{N_r} \epsilon_{\text{mob}j} \nu_{i,j} D_j \frac{[S_j]_a - [S_j]_{a^\dagger}}{\delta} \\ &\quad - \left( \sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} z_k D_k \frac{[S_k]_a - [S_k]_{a^\dagger}}{2\delta} \right) \frac{z_i D_i [S_i]_{a^\dagger} + \sum_{j=1}^{N_r} \epsilon_{\text{mob}j} \nu_{i,j} z_j D_j [S_j]_{a^\dagger}}{\sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} z_k^2 [S_k]_{a^\dagger} D_k} \\ &\quad - \left( \sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} z_k D_k \frac{[S_k]_a - [S_k]_{a^\dagger}}{2\delta} \right) \frac{z_i D_i [S_i]_a + \sum_{j=1}^{N_r} \epsilon_{\text{mob}j} \nu_{i,j} z_j D_j [S_j]_a}{\sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} z_k^2 [S_k]_a D_k}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Cette approximation correspond à un flux linéarisé à travers un film plan d'épaisseur  $\delta$ , évalué à  $\frac{\delta}{2}$ . Cette épaisseur de film est considérée commune à toutes les espèces et est estimée en suivant la méthode proposée par FRANZREB et collab. (1993), qui consiste à définir un coefficient de diffusion moyen et à utiliser une corrélation empirique reliant ce coefficient à l'épaisseur du film. A la différence de Franzreb, pour qui la somme dans l'équation 2.12 est sur tous les contre-ions, toutes les espèces mobiles sont prises en compte dans OPTIPUR (équation 2.41) car elles peuvent réagir à l'interface et dans ce cas leur flux n'est pas nul.

$$D_r = \frac{\sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} |F_k| \delta}{\sum_{k=1}^{N_{\text{mob}}} |[S_k]^\dagger - [S_k]|} \quad (2.41)$$

Nous pouvons maintenant calculer l'intégrale de surface, car  $F_i$  dépend uniquement du temps. La surface totale pour l'intégration est la somme des surfaces de toutes les billes de résine présentes dans une tranche de colonne. Le nombre de grains de résine peut être estimé à partir de la porosité  $\omega$  et du volume d'un grain :

$$\oint dS = N_g \pi d_p^2 = (1 - \omega) S_{\text{lit}} \Delta h \frac{6}{\pi d_p^3} \pi d_p^2, \quad (2.42)$$

d'où

$$1 - \omega = N_g \frac{\pi d_p^3}{6 S_{\text{lit}} \Delta h}. \quad (2.43)$$

Nous arrivons finalement au système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\tilde{C}_{a,i}(t)}{dt} = -\frac{U}{\omega\Delta h} (\tilde{C}_{a,i}(t) - \tilde{C}_{a-1,i}(t)) + \frac{D_{dd}}{\omega(\Delta h)^2} (\tilde{C}_{a+1,i}(t) - 2\tilde{C}_{a,i}(t) + \tilde{C}_{a-1,i}(t)) \\ \quad - \frac{6(1-\omega)}{d_p\omega} F_{a,i}^\dagger - \frac{d\bar{C}_{a,i}(t)}{dt} \\ \frac{d\tilde{C}_{a,i}^\dagger(t)}{dt} = \frac{6(1-\omega)}{d_p\omega^\dagger} F_{a,i}^\dagger - \frac{d\bar{C}_{a,i}^\dagger(t)}{dt} \end{array} \right. \quad (2.44)$$

Si nous avons mené le développement pour un lit simple de résines, nous pouvons facilement généraliser au cas d'un lit mélangé. Il faut alors définir la fraction en volume de chaque composant du lit, ainsi que sa surface d'échange. Deux zones interfaciales peuvent être définies pour la chimie, ainsi que les deux flux associés, en considérant que le transfert de masse direct entre les deux zones d'interface avec la résine est nul. Cela revient à considérer qu'une espèce doit passer dans la solution interstitielle pour aller d'une résine à l'autre. Cette généralisation ne présentant pas d'intérêt particulier, elle n'est pas exposée ici, mais est bien effective dans le code OPTIPUR.

#### 2.4.4 Formulation alternative des flux sans épaisseur de film commune

Nous avons précédemment approché les flux à l'interface résine/solution sur la base d'un film d'épaisseur commune à toutes les espèces, comme l'a fait FRANZREB et collab. (1993) et ceux qui l'ont suivi. Les travaux expérimentaux de MABROUK (2012), qui a mesuré les coefficients de transfert de masse apparents dans des systèmes ternaires, suggèrent que cette hypothèse conduit à un couplage des flux d'espèce trop important au travers de cette épaisseur de film. Nous allons voir qu'il est possible, tout en respectant la condition de courant nul, de se passer de la définition d'un coefficient de diffusion moyen et d'une épaisseur de film commune.

Admettons en effet que l'épaisseur de film  $\delta$  soit en fait spécifique à chaque espèce, ce qui revient à remplacer les trois  $\delta$  apparaissant dans l'équation 2.40 par respectivement  $\delta_i$ ,  $\delta_j$  et  $\delta_k$ . Nous pouvons vérifier que la somme des courants totaux  $z_i F_{a,i}^\dagger$  pour les espèces de bases est bien nulle, ce qui assure le respect de l'électroneutralité. Nous pouvons alors estimer  $\frac{D_i}{\delta_i}$  spécifiquement pour chaque espèce à l'aide d'une des corrélations disponibles.

Cette formulation alternative est aussi empirique que la précédente, mais évite d'avoir recours à un coefficient de diffusion moyen. Elle produit des résultats de simulations proches de ceux obtenus avec une épaisseur de film commune, comme le montre la figure 2.2. L'écart le plus marqué avec les données expérimentales concerne le césium, pour lequel le coefficient de transfert de masse semble largement surestimé par les calculs. Pour le nickel, les différences sont de l'ordre de la dispersion expérimentale des essais de Mabrouk, pour lesquels la température n'était pas systématiquement contrôlée, alors qu'elle a une influence notable sur les phénomènes de diffusion. Un écart important existe entre les mesures de Mabrouk en l'absence de nickel et les calculs OPTIPUR correspondants, ce qui suggère que nous n'avons pas affaire à un défaut de modélisation des échanges multicomposants, mais peut-être à un biais expérimental ou encore un phénomène réel non pris en compte dans le modèle, comme une éventuelle interaction du césium avec l'acide borique ou les (poly)borates présents. L'effet de ce phénomène serait de ralentir la diffusion du césium à travers la couche de Nernst, puisque les coefficients de transfert de masse expérimentaux sont nettement plus faibles que ceux prédits par les calculs. Quoi qu'il en soit, l'utilisation d'une épaisseur de film spécifique à chaque espèce présente l'avantage d'éviter les difficultés numériques générées par l'épaisseur de film moyenne. En effet, dans l'équation 2.12, le dénominateur s'annule à l'équilibre. Même si le numérateur tend simultanément vers zéro, le coefficient de diffusion représentatif varie fortement dans ces situations et apporte un bruit numérique important.

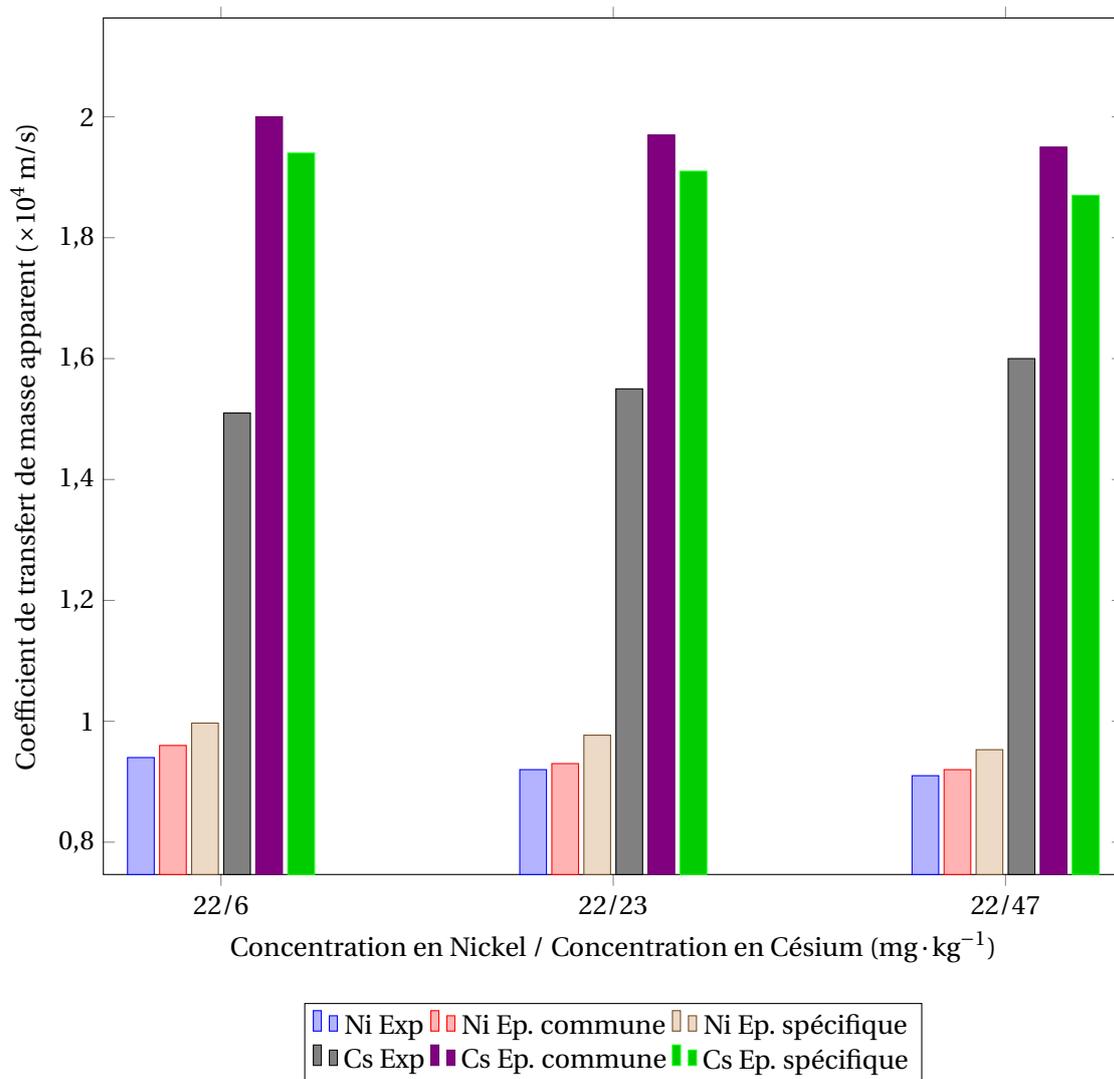


FIGURE 2.2 – Comparaison entre les coefficients de transfert de masse apparents mesurés par Mabrouk pour des échanges ternaires  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  dans des solutions d'acide borique et les calculs réalisés avec OPTIPUR, en utilisant une épaisseur de film commune pour toutes les espèces ou spécifique à chaque espèce.

### 2.4.5 Calcul des flux pour un coefficient de transfert de masse constant et commun à toutes les espèces

En approximant le coefficient de diffusion de chaque espèce par un coefficient moyen et commun à toutes les espèces, la condition de courant net nul revient à :

$$\sum_{k=1}^{N_s} z_k [S_k] - \sum_{k=1}^{N_s} z_k [S_k]^\dagger = 0, \quad (2.45)$$

ce qui est toujours vrai si l'électroneutralité est respectée dans chaque zone. Dans ce cas le gradient de potentiel électrique est nul et le flux  $F_{a,i}^\dagger$  peut être exprimé en fonction de la concentration totale mobile pour chaque espèce de base :

$$F_{a,i}^\dagger = \frac{D}{\delta} \left( \tilde{C}_{a,i}(t) - \tilde{C}_{a,i}^\dagger(t) \right). \quad (2.46)$$

En substituant 2.46 dans le système d'équations 2.44 nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\tilde{C}_{a,i}(t)}{dt} = -\frac{U}{\omega\Delta h} \left( \tilde{C}_{a,i}(t) - \tilde{C}_{a-1,i}(t) \right) + \frac{D_{dd}}{\omega(\Delta h)^2} \left( \tilde{C}_{a+1,i}(t) - 2\tilde{C}_{a,i}(t) + \tilde{C}_{a-1,i}(t) \right) \\ \quad - \frac{6(1-\omega)D}{d_p\omega} \frac{D}{\delta} \left( \tilde{C}_{a,i}(t) - \tilde{C}_{a,i}^\dagger(t) \right) - \frac{d\bar{C}_{a,i}(t)}{dt} \\ \frac{d\tilde{C}_{a,i}^\dagger(t)}{dt} = \frac{6(1-\omega)D}{d_p\omega^\dagger} \frac{D}{\delta} \left( \tilde{C}_{a,i}(t) - \tilde{C}_{a,i}^\dagger(t) \right) - \frac{d\bar{C}_{a,i}^\dagger(t)}{dt} \end{array} \right. \quad (2.47)$$

### 2.4.6 Discrétisation en temps et résolution

Pour résoudre les équations différentielles ordinaires 2.32 ou 2.44, nous appliquons un schéma d'Euler, ajustable par un paramètre  $\alpha$  qui peut varier continuellement entre 0 (Euler progressif) et 1 (Euler rétrograde). La valeur  $\alpha = 0,5$  correspond à la méthode de Crank-Nicholson.

Une fois discrétisé en temps, le système 2.44 devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\tilde{C}_{a,i}^{t^{\eta+1}} - \tilde{C}_{a,i}^{t^\eta}}{\Delta t} = -\alpha \frac{U}{\omega\Delta h} \left( \tilde{C}_{a,i}^{t^{\eta+1}} - \tilde{C}_{a-1,i}^{t^{\eta+1}} \right) - (1-\alpha) \frac{U}{\omega\Delta h} \left( \tilde{C}_{a,i}^{t^\eta} - \tilde{C}_{a-1,i}^{t^\eta} \right) \\ \quad + \alpha \frac{D_{dd}}{\omega(\Delta h)^2} \left( \tilde{C}_{a+1,i}^{t^{\eta+1}} - 2\tilde{C}_{a,i}^{t^{\eta+1}} + \tilde{C}_{a-1,i}^{t^{\eta+1}} \right) \\ \quad + (1-\alpha) \frac{D_{dd}}{\omega(\Delta h)^2} \left( \tilde{C}_{a+1,i}^{t^\eta} - 2\tilde{C}_{a,i}^{t^\eta} + \tilde{C}_{a-1,i}^{t^\eta} \right) \\ \quad - \alpha \frac{6(1-\omega)}{d_p\omega} F_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} - (1-\alpha) \frac{6(1-\omega)}{d_p\omega} F_{a,i}^{\dagger,t^\eta} - \frac{\bar{C}_{a,i}^{t^{\eta+1}} - \bar{C}_{a,i}^{t^\eta}}{\Delta t} \\ \frac{\tilde{C}_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} - \tilde{C}_{a,i}^{\dagger,t^\eta}}{\Delta t} = \alpha \frac{6(1-\omega)}{d_p\omega^\dagger} F_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} + (1-\alpha) \frac{6(1-\omega)}{d_p\omega^\dagger} F_{a,i}^{\dagger,t^\eta} - \frac{\bar{C}_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} - \bar{C}_{a,i}^{\dagger,t^\eta}}{\Delta t} \end{array} \right. \quad (2.48)$$

La condition limite en entrée 2.27 entraîne :

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{C}_{1,i}^{t^{\eta+1}} - \tilde{C}_{1,i}^{t^\eta}}{\Delta t} &= -\frac{\bar{C}_{1,i}^{t^{\eta+1}} - \bar{C}_{1,i}^{t^\eta}}{\Delta t} - \alpha \frac{U}{\omega\Delta h} \tilde{C}_{1,i}^{t^{\eta+1}} - (1-\alpha) \frac{U}{\omega\Delta h} \tilde{C}_{1,i}^{t^\eta} \\ &\quad + \alpha \frac{D_{dd}}{\omega(\Delta h)^2} \left( \tilde{C}_{2,i}^{t^{\eta+1}} - \tilde{C}_{2,i}^{t^{\eta+1}} \right) + (1-\alpha) \frac{D_{dd}}{\omega(\Delta h)^2} \left( \tilde{C}_{2,i}^{t^\eta} - \tilde{C}_{2,i}^{t^\eta} \right). \\ &\quad - \alpha \frac{6(1-\omega)}{d_p\omega} F_{1,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} - (1-\alpha) \frac{6(1-\omega)}{d_p\omega} F_{1,i}^{\dagger,t^\eta} + \frac{U\tilde{C}_{0,i}}{\omega\Delta h} \end{aligned} \quad (2.49)$$

La condition limite en sortie 2.28 implique  $\tilde{C}_{N+1,i} = \tilde{C}_{N,i}$ , d'où :

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{C}_{N,i}^{t^{\eta+1}} - \tilde{C}_{N,i}^{t^\eta}}{\Delta t} = & -\alpha \frac{U}{\omega \Delta h} \left( \tilde{C}_{N,i}^{t^{\eta+1}} - \tilde{C}_{N-1,i}^{t^{\eta+1}} \right) - (1-\alpha) \frac{U}{\omega \Delta h} \left( \tilde{C}_{N,i}^{t^\eta} - \tilde{C}_{N-1,i}^{t^\eta} \right) \\ & + \alpha \frac{D_{dd}}{\omega (\Delta h)^2} \left( -\tilde{C}_{N,i}^{t^{\eta+1}} + \tilde{C}_{N-1,i}^{t^{\eta+1}} \right) \\ & + (1-\alpha) \frac{D_{dd}}{\omega (\Delta h)^2} \left( -\tilde{C}_{N,i}^{t^\eta} + \tilde{C}_{N-1,i}^{t^\eta} \right) \\ & - \alpha \frac{6(1-\omega)}{d_p \omega} F_{N,i}^{\dagger, t^{\eta+1}} - (1-\alpha) \frac{6(1-\omega)}{d_p \omega} F_{N,i}^{\dagger, t^\eta} - \frac{\bar{C}_{N,i}^{t^{\eta+1}} - \bar{C}_{N,i}^{t^\eta}}{\Delta t} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Finalement, si nous introduisons les matrices  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{O}$  telles que

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} b+d & d & 0 & \cdots & 0 \\ a & b & d & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & a & b & d \\ 0 & \cdots & 0 & a & b+d \end{pmatrix}, \mathbf{O} = \begin{pmatrix} b'+d' & d' & 0 & \cdots & 0 \\ a' & b' & d' & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & a' & b' & d' \\ 0 & \cdots & 0 & a' & b'+d' \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

avec les notations suivantes :

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{\Delta t} + \alpha \frac{U}{\omega \Delta h} + 2\alpha \frac{D_{dd}}{\omega (\Delta h)^2} \\ d &= -\alpha \frac{D_{dd}}{\omega (\Delta h)^2} \\ a &= -\alpha \frac{U}{\omega \Delta h} - \alpha \frac{D_{dd}}{\omega (\Delta h)^2} \\ b' &= \frac{1}{\Delta t} - (1-\alpha) \frac{U}{\omega \Delta h} - 2(1-\alpha) \frac{D_{dd}}{\omega (\Delta h)^2} \\ d' &= (1-\alpha) \frac{D_{dd}}{\omega (\Delta h)^2} \\ a' &= (1-\alpha) \frac{U}{\omega \Delta h} + (1-\alpha) \frac{D_{dd}}{\omega (\Delta h)^2} \end{aligned} \quad (2.52)$$

ainsi qu'un vecteur  $\mathbf{R}_{\text{lim}}$  traduisant la condition limite à l'entrée de la colonne

$$\mathbf{R}_{\text{lim}} = \begin{pmatrix} \frac{U \bar{C}_{0,i}^{t^{\eta+1}}}{\omega \Delta h} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.53)$$

nous pouvons exprimer la première équation de 2.48 pour l'ensemble des nœuds de la colonne sous la forme :

$$\mathbf{P} \tilde{\mathbf{C}}_i^{t^{\eta+1}} = \mathbf{O} \tilde{\mathbf{C}}_i^{t^\eta} - \alpha \frac{6(1-\omega)}{d_p \omega} F_{i,\dagger}^{t^{\eta+1}} - (1-\alpha) \frac{6(1-\omega)}{d_p \omega} F_{i,\dagger}^{t^\eta} - \frac{\bar{C}_i^{t^{\eta+1}} - \bar{C}_i^{t^\eta}}{\Delta t} + \mathbf{R}_{\text{lim}}. \quad (2.54)$$

Comme nous avons, pour des raisons de simplification, interdit à CHESS la précipitation, l'avant-dernier terme de l'équation 2.54 est nul. Le calcul de transport pour la zone correspondant à l'eau interstitielle revient donc à résoudre ce système linéaire. La structure de la matrice  $\mathbf{P}$ , qui est tridiagonale, voire bidiagonale si  $D_{dd} = 0$ , rend cela aisé.

Dans le cas où aucune résistance au transfert de masse n'est prise en compte, nous obtenons

$$\mathbf{P} \tilde{\mathbf{C}}_i^{t^{\eta+1}} = \mathbf{O} \tilde{\mathbf{C}}_i^{t^\eta} - \frac{\bar{C}_{a,i}^{t^{\eta+1}} - \bar{C}_i^{t^\eta}}{\Delta t} + \mathbf{R}_{\text{lim}} \quad (2.55)$$

et cette fois-ci les concentrations fixées ne sont pas nulles car la résine est située dans la zone.

La stabilité numérique pour la résolution du transport peut imposer une limitation sur le pas de temps, pour  $\alpha < 0,5$ . En effet, une petite erreur sur la concentration  $\tilde{C}_i^{t^0}$  se voit multipliée à chaque pas de temps par  $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{O}$ . Pour éviter que cette erreur croisse et devienne infiniment grande, il est nécessaire et suffisant que le rayon spectral  $\rho(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{O})$  soit inférieur à 1. Cette condition permet d'établir la limitation sur le pas de temps.

Lorsque les limitations au transfert de masse sont modélisées par un coefficient constant, nous avons deux possibilités pour résoudre les équations de transport : nous pouvons rester dans le cas général du système 2.48, où les flux sont calculés avant le transport et sont considérés constants lors de la résolution, ou bien se baser sur le système 2.47 où la dépendance des flux aux concentrations est implicite. Cette dernière possibilité conduit à un système de la forme

$$\mathbf{P}'\tilde{\mathbf{C}}_i^{t^{n+1}} = \mathbf{O}'\tilde{\mathbf{C}}_i^{t^n} + \mathbf{R}_{\text{lim}}. \quad (2.56)$$

La condition de stabilité de ce système  $\rho(\mathbf{P}'^{-1}\mathbf{O}') \leq 1$  est particulièrement difficile à exprimer pour  $\alpha$  quelconque, ce qui rend difficile la garantie dans OPTIPUR que les instabilités numériques seront évitées. De plus, la variation des flux dans le transport, associée au décentrement vers l'amont du schéma pour l'advection, induit une dispersion numérique qui rend les concentrations en sortie de colonne fortement dépendantes du choix de  $\alpha$ . Il semble donc préférable de traiter le cas du coefficient de transfert de masse constant dans le cadre du cas général, les flux étant considérés constants lors de la résolution du transport. L'erreur ainsi engendrée est de toutes façons réduite par le processus d'itération de couplage chimie-transport, que nous allons détailler dans le chapitre 3.9.

#### 2.4.7 Cas d'une accumulation négligeable en phase liquide dans la zone de Nernst

Dans notre modèle, une certaine quantité de solution aqueuse non soumise à l'advection est supposée à l'équilibre avec les résines échangeuses d'ions. Elle occupe une fraction volumique  $\omega^\dagger$  dans chaque volume de contrôle que nous avons précédemment supposée constante et non nulle. D'un autre côté, pour l'utilisation des équations de Nernst-Planck, nous avons considéré un film d'épaisseur  $\delta$ , qu'il est tentant de relier à cette fraction volumique non soumise à l'advection. Cependant, le lien n'est pas si évident à établir, en particulier car les billes de résine se touchent et que les films qui les entourent ont donc des zones communes, dont il faudrait connaître le taux de recouvrement. De plus, certaines résines échangeuses d'ions, du type macroporeux, contiennent une porosité interne qui contient une solution aqueuse qu'on peut considérer non agitée et à l'équilibre avec la résine. Il est donc légitime de découpler l'épaisseur du film et la fraction volumique correspondant à la zone de Nernst. Finalement d'un point de vue numérique, il est plus simple de considérer  $\omega^\dagger$  constant.

Dans le cas d'une résine non macroporeuse, il y a tout lieu de penser que cette fraction volumique est faible et en tout cas doit être nettement inférieure à la porosité située entre les billes. Certains auteurs comme FRANZREB et collab. (1993) et ceux qui ont suivi son modèle (JIA et FOUTCH, 2004) négligent même l'accumulation en phase liquide à l'interface. Dans le modèle d'OPTIPUR, nous pouvons voir, dans le système d'équations discrétisées 2.48,  $\omega^\dagger$  apparaitre au numérateur, une telle approximation demande donc un traitement particulier.

Dans l'équation 2.34, négliger l'accumulation en phase liquide à l'interface revient à supposer  $\omega^\dagger = 0$ . Le membre de gauche est alors nul. Par contre, le dernier terme ne l'est pas, puisque rien n'interdit l'accumulation dans la phase résine. Cependant, pour conserver une accumulation finie, la concentration fixée  $\bar{C}_i^\dagger$  devrait tendre vers l'infini lorsque la porosité tend vers 0. D'un autre côté, le produit de ces deux valeurs est simplement la quantité fixée ramenée au volume total. La difficulté vient de ce que les concentrations en sites d'échange d'ions dans CHESS sont ramenées à une quantité de solution. Cependant, comme le fait de multiplier toutes les concentrations en sites par un même facteur arbitraire change les concentrations totales, mais pas les concentrations en solution (il s'agit d'une propriété essentielle de l'équilibre), il est tout à fait possible de calculer directement avec CHESS le produit  $\omega^\dagger \bar{C}_i^\dagger$ , à condition d'adapter la concentration totale en sites

d'échange. Ainsi, dans le cas classique, la capacité totale de la résine, habituellement donnée par rapport au volume total du lit est divisée par  $\omega^\dagger$  pour donner la quantité totale de sites pour la résolution de la chimie. Quand l'accumulation en phase liquide dans la zone de Nernst est négligée, ce n'est plus possible, mais l'on peut garder la capacité par rapport au volume total pour réaliser les calculs de chimie et considérer que la quantité fixée calculée est alors  $\omega^\dagger \bar{C}_i^\dagger$ . En complément, l'équation 2.34 devient :

$$0 = \nabla F_i - \frac{\partial \omega^\dagger \bar{C}_i^\dagger}{\partial t}. \quad (2.57)$$

Après discrétisation spatiale et temporelle, l'équivalent de la seconde équation de 2.48 est :

$$0 = \alpha \frac{6(1-\omega)}{d_p} F_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} + (1-\alpha) \frac{6(1-\omega)}{d_p} F_{a,i}^{\dagger,t^\eta} - \frac{\omega^\dagger \bar{C}_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} - \omega^\dagger \bar{C}_{a,i}^{\dagger,t^\eta}}{\Delta t}. \quad (2.58)$$

Nous pouvons noter que cette équation ne contient que des termes donnés par le calcul de chimie, ce qui signifie que la concentration totale n'est définie qu'implicitement, puisque justement les résultats de chimie en dépendent. Si la valeur de  $\alpha$  n'est pas nulle, il reste cependant possible de déterminer cette concentration totale en utilisant le processus de couplage itératif chimie-transport. Nous y reviendrons plus dans le détail dans le chapitre 3.9, mais pour l'instant, notons qu'il est possible d'ajouter de chaque côté de l'équation la concentration totale  $C_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}}$ . Nous obtenons ainsi une formule dans laquelle cette concentration totale intervient, qui peut être utilisée dans un processus itératif.

$$C_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} = C_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} + \alpha \frac{6(1-\omega)}{d_p} F_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} + (1-\alpha) \frac{6(1-\omega)}{d_p} F_{a,i}^{\dagger,t^\eta} - \frac{\omega^\dagger \bar{C}_{a,i}^{\dagger,t^{\eta+1}} - \omega^\dagger \bar{C}_{a,i}^{\dagger,t^\eta}}{\Delta t}. \quad (2.59)$$

## 2.5 Résumé du chapitre

Nous avons décrit dans ce chapitre les principales équations qui régissent le fonctionnement des résines échangeuses d'ions en colonne. Elles peuvent être séparées entre d'une part celles qui concernent les équilibres chimiques, se réduisant à un système algébrique d'équations non linéaires et d'autre part le transport dans la colonne. La méthode des composants principaux permet de limiter le nombre d'espèces pour lesquelles le transport doit être résolu. En plus du cas classique en transport réactif où la solution est à l'équilibre avec la phase immobile, nous avons proposé de prendre en compte un transfert de masse limité sous la forme d'une résistance entre deux zones homogènes. Cette résistance peut soit être basée sur un coefficient de transfert de masse commun à toutes les espèces, soit être estimée à l'aide des équations de Nernst-Planck, ce qui permet de prendre en compte la mobilité spécifique à chaque espèce chimique. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de définir une épaisseur de couche stagnante, à partir de corrélations issues de la littérature. Le chapitre suivant permet d'illustrer ces effets de transfert de masse, tout en comparant les prédictions issues des calculs à des résultats expérimentaux. Nous reviendrons ensuite sur le couplage entre chimie et transport.

## 2.6 Références

- APPELO, C. et D. POSTMA. 2005, *Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition*, Taylor & Francis, ISBN 978-0-415-36421-8. 15
- BETHKE, C. M. 2007, *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*, Cambridge University Press, ISBN 978-1-139-46832-9. 15
- BOYD, G. E., A. W. ADAMSON et L. S. MYERS. 1947, «The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 69, n° 11, doi:10.1021/ja01203a066, p. 2836–2848. 11

- CHOWDIAH, V. N., G. L. FOUTCH et G.-C. LEE. 2003, «Binary Liquid-Phase Mass Transport in Mixed-Bed Ion Exchange at Low Solute Concentration», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 7, p. 1485–1494. [11](#), [12](#), [13](#)
- DWIVEDI, P. N. et S. N. UPADHYAY. 1977, «Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds», *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 16, n° 2, doi : 10.1021/i260062a001, p. 157–165. [12](#)
- FRANZREB, M., W. H. HOELL et S. H. EBERLE. 1995, «Liquid-Phase Mass Transfer in Multicomponent Ion Exchange. 2. Systems with Irreversible Chemical Reactions in the Film», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, n° 8, p. 2670–2675. [13](#)
- FRANZREB, M., W. H. HÖLL et H. SONTHEIMER. 1993, «Liquid-phase mass transfer in multi-component ion exchange I. Systems without chemical reactions in the film», *Reactive Polymers*, vol. 21, n° 1-2, doi :10.1016/0923-1137(93)90059-O, p. 117–133, ISSN 0923-1137. [13](#), [19](#), [20](#), [24](#)
- GILLILAND, E. R. et R. F. BADDOUR. 1953, «Rate of Ion Exchange», *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 45, n° 2, doi :10.1021/ie50518a029, p. 330–337. [11](#)
- GRANT, S. A. et P. FLETCHER. 1993, «Chemical Thermodynamics of cation exchange reactions : Theoretical and practical considerations», *Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances*, vol. 11, p. 1–108. [11](#)
- GRESSIER, F. 2008, *Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression*, Ph. d. dissertation, Mines ParisTech, Paris. [15](#)
- HAUB, C. E. et G. L. FOUTCH. 1986, «Mixed-bed ion exchange at concentrations approaching the dissociation of water. 1. Model development», *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 25, n° 3, doi :10.1021/i100023a012, p. 373–381. [13](#)
- HELFFERICH, F. et M. S. PLESSET. 1958, «Ion Exchange Kinetics. A Nonlinear Diffusion Problem», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, n° 3, doi :10.1063/1.1744149, p. 418, ISSN 00219606. [12](#), [13](#)
- HELFFERICH, F. G. 1983, «Ion exchange kinetics-evolution of a theory», *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange*, vol. 71, p. 169–171. [14](#)
- HELFFERICH, F. G. 1995, *Ion Exchange*, Dover Publications, Mineola, New York, ISBN 0-486-68784-8. [11](#), [13](#)
- HÖLL, W. H., J. HORST et M. FRANZREB. 1993, «Application of the surface complex formation model to exchange equilibria on ion exchange resins Part III : Anion exchangers», *Reactive Polymers*, vol. 19, n° 1-2, doi :10.1016/0923-1137(93)90017-A, p. 123–136, ISSN 0923-1137. [15](#)
- HUSSEY, D. F. et G. L. FOUTCH. 2004, «Ion-Exchange Kinetics for Ultrapure Water», n° 16 dans *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marcel Dekker, New York, p. 339–373. [12](#)
- HWANG, Y.-L., F. G. HELFFERICH et R.-J. LEU. 1988, «Multicomponent equilibrium theory for ion-exchange columns involving reactions», *AIChE Journal*, vol. 34, n° 10, doi :10.1002/aic.690341005, p. 1615–1626, ISSN 1547-5905. [13](#)
- JIA, Y. et G. L. FOUTCH. 2004, «True multi-component mixed-bed ion-exchange modeling», *Reactive and Functional Polymers*, vol. 60, doi :10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.017, p. 121–135. [14](#), [24](#)
- KATAOKA, T., N. SATO et K. UHEYAMA. 1968, «EFFECTIVE LIQUID PHASE DIFFUSIVITY IN ION EXCHANGE», *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 1, n° 1, doi :10.1252/jcej.1.38, p. 38–42, ISSN 1881-1299. [13](#)

- KATAOKA, T. et H. YOSHIDA. 1976, «BREAKTHROUGH CURVE IN EQUAL VALENCE ION EXCHANGE», *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 9, n° 5, doi :10.1252/jcej.9.383, p. 383–387, ISSN 1881-1299. [12](#)
- KATAOKA, T., H. YOSHIDA et Y. SHIBAHARA. 1976, «LIQUID PHASE MASS TRANSFER IN ION EXCHANGE ACCOMPANIED BY CHEMICAL REACTION», *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 9, n° 2, doi :10.1252/jcej.9.130, p. 130–135, ISSN 1881-1299. [13](#)
- KATAOKA, T., H. YOSHIDA et T. UEMURA. 1987, «Liquid-side ion exchange mass transfer in a ternary system», *AIChE Journal*, vol. 33, n° 2, doi :10.1002/aic.690330205, p. 202–210. [13](#)
- KATAOKA, T., H. YOSHIDA et T. YAMADA. 1973, «LIQUID PHASE MASS TRANSFER IN ION EXCHANGE BASED ON THE HYDRAULIC RADIUS MODEL», *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 6, n° 2, doi :10.1252/jcej.6.172, p. 172–177, ISSN 1881-1299. [12](#)
- LE VAN, M. D., G. CARTA et C. M. YON. 2008, «Adsorption and ion exchange», dans *Perry's Chemical Engineer Handbook*, vol. 16, McGraw-Hill, ISBN 978-0-07-142294-9, p. 17. [12](#)
- LIBERTI, L. et F. G. HELFFERICH, éd.. 1983, *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange*, Springer Netherlands, Dordrecht, ISBN 978-94-009-6901-8 978-94-009-6899-8. [10](#), [11](#)
- MABROUK, A. 2012, *Caractérisation Des Résines Échangeuses D'ions D'intérêt Pour Les Réacteurs À Eau Sous Pression : Application et Validation D'un Modèle Dédié*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. [20](#)
- MOREL, F. 1983, *Principles of Aquatic Chemistry*, J. Wiley, ISBN 978-0-471-08683-3. [15](#)
- SCHLÖGL, R. et F. HELFFERICH. 1957, «Comment on the Significance of Diffusion Potentials in Ion Exchange Kinetics», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 26, n° 1, doi :10.1063/1.1743264, p. 5–7, ISSN 0021-9606, 1089-7690. [12](#)
- STEEFEL, C. I. et K. T. B. MACQUARRIE. 1996, «Approaches to modeling of reactive transport in porous media», *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 34, n° 1, p. 85–129, ISSN 1529-6466,. [15](#)
- VAN DER LEE, J. 2009, «Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS», cahier de recherche, Mines PARISTECH. [14](#), [15](#)
- WAKAO, N. et T. FUNAZKRI. 1978, «Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds : Correlation of sherwood numbers», *Chemical Engineering Science*, vol. 33, n° 10, doi :10.1016/0009-2509(78)85120-3, p. 1375–1384, ISSN 0009-2509. [12](#)
- YEH, G. T. et V. S. TRIPATHI. 1989, «A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components», *Water Resources Research*, vol. 25, n° 1, doi :10.1029/WR025i001p00093, p. 93–108, ISSN 1944-7973. [15](#)

## Chapitre 3

# Comparaison modèle - expérience

Le modèle décrit au chapitre précédent a été utilisé afin de comparer ses prédictions à des données expérimentales issues de travaux menés par le CEA et correspondant à une chimie proche de celle rencontrée dans le circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression lors du transitoire de mise à l'arrêt. Cette comparaison a fait l'objet d'un article paru dans *Industrial & Engineering Chemistry Research* (BACHET et collab., 2014) qui constitue ce chapitre.

### Résumé de l'article

Nous avons modélisé une série d'expériences en colonnes soumises à des débits élevés avec le code OPTIPUR, qui simule la purification de fluides par un lit mélangé de résines échangeuses d'ions. La chimie du fluide, typique du circuit primaire à la mise en arrêt d'un réacteur, est constituée d'un mélange d'acide borique, de lithine, ainsi que de métaux (nickel, cobalt, argent) à faibles concentrations. Une des difficultés de la modélisation est la capacité à reproduire à la fois les courbes de percée des métaux à proximité de la saturation, mais aussi la fuite observée plus tôt lors des expériences et associée aux facteurs de décontamination élevés. L'absence de valeurs de références pour certaines grandeurs nécessaires à la simulation (constantes d'équilibre, coefficients de diffusion à dilution infinie), dont nous avons bien noté qu'elle fait partie de la problématique scientifique au § 1.2, nous a conduit à estimer ces valeurs.

Les limitations au transfert de masse au travers d'un film stagnant entourant les billes de résine ont été envisagées suivant deux approches de complexité croissante précédemment décrites dans le chapitre 2. La première consiste à ajuster *a posteriori* un coefficient de transfert de masse sur les courbes expérimentales de percées. Ce coefficient est unique bien que le transfert de masse apparaisse expérimentalement spécifique à chaque espèce. La seconde méthode consiste à se baser sur les équations de Nernst-Planck pour modéliser *a priori* la diffusion des différentes espèces à travers le film. Le coefficient de diffusion est alors spécifique à chaque ion, les flux étant couplés entre eux par effet électrostatique. Cette complexité accrue entraîne une hausse d'un facteur dix des temps de calcul.

L'accord entre les résultats de simulation et l'expérience est assez bon dans tous les cas, notamment pour l'argent qui est élué par le nickel et en conséquence temporairement enrichi en sortie de colonne par rapport à l'entrée. Un enrichissement similaire est prédit pour le cobalt, en relation directe avec le coefficient de sélectivité cobalt/nickel, y compris lorsque la formation de complexes avec l'ion triborate est prise en compte, mais n'est pas observé expérimentalement. Cela peut être lié à une inversion de la sélectivité cobalt/nickel lorsque la résine est fortement chargée en nickel, non pris en compte dans le modèle. Lorsqu'un coefficient de transfert de masse commun à toutes les espèces est ajusté sur la fuite initiale de nickel, la courbe de percée de cet ion est correctement modélisée dans son ensemble. Cependant, le facteur de décontamination initial pour l'argent est probablement sous-estimé. La conductivité mesurée en sortie de colonne et présentée à la figure 3.6 est un paramètre global influencé par la concentration de plusieurs espèces, mais qui présente l'avantage d'avoir été mesuré en continu lors des expériences. La comparaison

entre calcul et mesure permet de valider que les concentrations en lithium en sortie de colonne, qui n'ont pas été mesurées, sont estimées correctement par le modèle.

L'analyse des effets de couplage électrostatique entre les différentes espèces qui diffusent montre que dans la simulation, la diffusion est parfois accélérée, puis ralentie, suivant les principes globaux que lorsque deux espèces sont échangées, la plus lente est accélérée et la plus rapide ralentie et que d'autre part, les espèces plus fortement concentrées sont plus affectées par le champ électrostatique. Des situations de diffusion en sens inverse du gradient de concentration sont prédites lors des calculs.

Nous avons étudié l'effet sur les résultats de simulation du diamètre des billes de résines, ainsi que de la corrélation utilisée pour estimer une épaisseur de film de diffusion. Pour cette série d'expériences, la corrélation de Wakao et Funazkri donne un meilleur accord avec les résultats expérimentaux que celle de Dwiweidi et Upadhyay, qui est recommandée par d'autres auteurs (CHOWDIAH et collab., 2003). Pour démontrer la supériorité d'une corrélation, il serait nécessaire de disposer d'essais dans des conditions particulièrement contrôlées (porosité, température, dispersion dans le lit de résines), qui n'ont pas été réunies ici, les essais n'étant pas destinés à une étude de ce type.

L'approche utilisant les équations de Nernst-Planck donne des résultats aussi satisfaisants ou meilleurs qu'un coefficient de transfert de masse constant, bien qu'aucun paramètre ajustable ne soit utilisé. Cette approche devrait donc être privilégiée pour modéliser l'échange d'ions soumis à des limitations de transfert de masse de type film.

# The comparison of mass transfer coefficient approach and Nernst-Planck formulation in the reactive transport modeling of Co, Ni and Ag removal by mixed-bed ion-exchange resins

Martin Bachet(1,2\*), Loïc Jauberty(2), Laurent De Windt(2), Etienne Tevissen(3), Caroline de Dieuleveult(2), Hélène Schneider(1)

(1) Dpt. Matériaux et Mécanique des Composants, EDF R&D, 77818 Moret sur Loing cedex (France).

(2) Centre de Géosciences, Mines-ParisTech, 77305 Fontainebleau cedex (France).

(3) DEN/CAD/STCP/LHC, CEA, 13108 Saint-Paul lez Durance cedex (France).

(\*) Corresponding author : Dpt. Matériaux et Mécanique des Composants, EDF, Avenue des Renardières - Ecuelles 77818 Moret sur Loing cedex (France) ; tel : +33-1-60.73.63.44 ; fax : +33-1-60.73.68.89 ; email : martin.bachet@edf.fr

## 3.1 Abstract

Experiments performed under chemical and flow conditions representative of pressurized water reactors (PWR) primary fluid purification by ion exchange resins (Amberlite IRN9882) are modeled with the OPTIPUR code, considering 1D reactive transport in the mixed-bed column with convective/dispersive transport between beads and electro-diffusive transport within the boundary film around the beads. The effectiveness of the purification in these dilute conditions is highly related to film mass transfer restrictions, which are accounted for by adjustment of a common mass transfer coefficient (MTC) on the experimental initial leakage or modeling of species diffusion through the bead film by the Nernst-Planck equation. A detailed analysis of the modeling against experimental data shows that the Nernst-Planck approach with no adjustable parameters performs as well as, or better, than the MTC approach, particularly to simulate the chromatographic elution of silver by nickel and the subsequent enrichment of the solution in the former metal.

*Keywords:* ion exchange resin, mass transfer coefficient, Nernst-Planck, nickel, reactive transport, ultrapure water.

Reprinted (adapted) with permission from (Bachet, M.; Jauberty, L.; De Windt, L.; Tevissen, E.; de Dieuleveult, C.; Schneider, H. Comparison of Mass Transfer Coefficient Approach and Nernst-Planck Formulation in the Reactive Transport Modeling of Co, Ni, and Ag Removal by Mixed-Bed Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53 (27), 11096.). Copyright (2014) American Chemical Society.

## 3.2 Introduction

All nuclear power plants require water treatment to remove corrosion products from the primary circuit. For instance, pressurized water reactors (PWR) change from reducing conditions in the primary coolant to oxidizing conditions during shutdown. This transient is associated with an important release of activated corrosion products (among others cobalt, nickel and silver), which have to be removed from the coolant by mixed-bed ion exchange resins. Mixed bed consists of a mixture of cation- and anion-exchange resins, resulting in simultaneous removal of cation and anion from the bulk solution. The resin purification contributes to radiation protection (dose rates due to radionuclides such as  $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{58}\text{Co}$  and  $^{60}\text{Co}$ ), to control feed system fouling, and to keep materials performance. Mixed-bed ion exchange is also extensively used to yield ultrapure water in microelectronics and pharmaceutical industries. In order to improve removal efficiency of the resin processes and to limit the amount of waste, mechanism of purification by resins has to be better understood and their lifespan predicted. With this respect, the reactive transport modeling of an operating resin is a useful tool coupling the hydrodynamics to the chemical reactions (multi-ionic exchanges but also aqueous acid/base reactions and complexation).

The conditions of low solute concentrations and high flow rates complicate the numerical implementation of such modeling approaches. Moreover, the requirement of ultra high purification means that the resin has to be changed well before its full saturation state. The modeling of the decontamination factor, which is a key issue in this study, needs for a fine simulation at the interface liquid/bead to simulate as accurately as possible the early leakage of metallic contaminants. As demonstrated in the literature (CHOWDIAH et collab., 2003; GILLILAND et BADDOUR, 1953; HELFERICH, 1995), the rate limiting step in ion exchange with ultrapure water is the film diffusion between the bulk of the column and the resin beads. Only a very few models able to tackle with both the kinetics of hydrodynamic as well as a multicomponent chemistry have been published so far (CHOWDIAH et collab., 2003; JIA et FOUTCH, 2004; ROTH, 1985).

This study deals with the modeling of a series of experiments designed for chemical and flow conditions representative of the purification process of a French PWR primary circuit, conditions that can be generalized to other types of reactors. The OPTIPUR code (DE DIEULEVEULT et LAGNEAU, 2013) is applied to simulate the 1D reactive transport in the mixed-bed column with convective/dispersive transport between the beads and electro-diffusive transport within the boundary layer around the beads. Two methods of progressive complexity are compared to model the film diffusion limitation: a single mass-transfer coefficient for all dissolved species and a Nernst-Planck formulation that considers the specific diffusion of each charged species as well as their electrical interactions within the Nernst film. A main novelty of the present study is to make a detailed comparison and analysis of the modeling approach against the experimental data.

## 3.3 Experimental set-up

### 3.3.1 Water chemistry

The fluid of the primary system in French pressurized water reactors is an aqueous solution consisting mainly of a mixture of boric acid ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) and lithium hydroxide ( $\text{LiOH}$ ), in varying proportions depending on the operational stage. Table 3.1 provides information on the chemistry of the synthetic primary fluid considered in this study, which is within the range typically observed during reactor shutdown, except for the sulfate ions that would typically be at ultra-trace levels in a primary circuit. The concentrations of boron and lithium used in the column tests were about  $2750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. The pH was in the range 5 – 5.5 at 25 °C. All tests were carried out on initially pure resins in the form  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  for the cationic and anionic components, respectively.

The injection solution was produced by online mixing of the primary solution with a concentrated solution of  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  salts, the nickel concentration being about 50 times higher than the cobalt and silver ones. The injection occurred upstream from the column

Table 3.1 – Experiments 1 and 2: Water Chemistry, Metal Concentrations, Duration, and Flow Rate.

test	exp. 1	exp. 2
pH	5.5	5.2
B (mg · L <sup>-1</sup> )	2645	2880
Li (mg · L <sup>-1</sup> )	1.2-2.2	0.75-1.4
Ni (mol · L <sup>-1</sup> )	1,4 × 10 <sup>-4</sup>	1,6 × 10 <sup>-5</sup>
Co (mol · L <sup>-1</sup> )	1,9 × 10 <sup>-6</sup>	2,5 × 10 <sup>-7</sup>
Ag (mol · L <sup>-1</sup> )	2,9 × 10 <sup>-6</sup>	3,1 × 10 <sup>-7</sup>
mean volumic flow rate (L · h <sup>-1</sup> )	25.8	27.5
duration (h)	54	330

by a micro-dosing pump. Two experiments were carried out with a 10-fold increase of metal concentrations, in order to cover the full range of operating conditions: Ni concentration from 10<sup>-4</sup> (experiment 1) to 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup> (experiment 2).

### 3.3.2 Column tests

The experimental setup is illustrated in Figure 3.1. The experimental setup consisted of a feed tank containing a boron/lithium solution with nitrogen sparging and a column filled with a mixed-bed ion-exchange resin (IRN9882, see below). The column dimensions were 2,6 cm in inner diameter for a 35 cm height of packed bed resins. Dissolved nickel, cobalt and silver were injected into the column in different concentrations. The column was fed from the top to the bottom by a stock solution contained in a tank with a capacity of 550 L. The average volumetric flow rate was within the range 25,5 to 27,5 L · h<sup>-1</sup>. The tests were performed at room temperature. The global volume of percolating fluid is about several cubic meters taking into account the mass of nickel required for saturating the resin, the amount of resin contained in the column and its exchange capacity. Therefore, the solutions that had percolated through the packed column of mixed bed resin were reconditioned by passing through a mixed-bed IRN160 resin, which was preconditioned in borate and lithium for the anionic and cationic components, respectively. This circulation system allowed:

- to remove metals from the circulating solution, and to prevent them from polluting the tank;
- to restore the solution concentrations in boron and lithium, which had been fixed in the packed resin column;
- to fix the H<sup>+</sup> ions, released in solution consequently to nickel exchange, by the IRN160 reconditioning resin;
- to remove the sulfate ions from the circulating solution. Conductivity monitoring and regular sampling for chemical analysis of the solutions at the column inlet led to the following observations:
  - the residual background concentrations in nickel, cobalt and silver at the tank output were low with respect to the concentrations injected into the column;
  - the boron concentration was stable and varied by less than 5% during a given test;
  - the stability of the injected lithium concentration was maintained as long as the significant nickel breakthrough was not reached. Afterwards, the lithium concentration progressively increased up to 2.5 ppm.

### 3.3.3 Mixed-bed ion-exchange resins

A mixed-bed of strong acid/strong base macroporous resins (IRN9882) provided by Rohm & Haas was packed into the column. This resin was of nuclear grade, that is to say, it had undergone

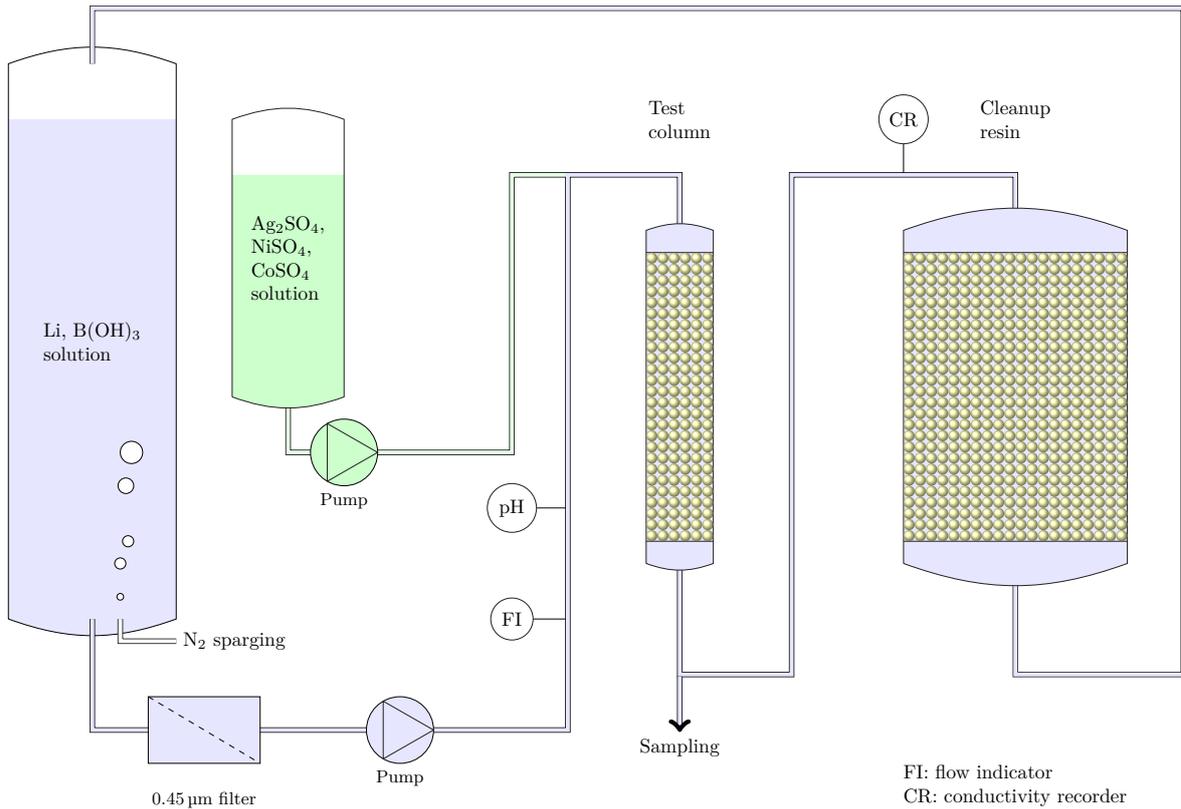


Figure 3.1 – Experimental set-up.

Table 3.2 – Properties of the mixed-bed ion exchange resin IRN 9882.

Matrix	Type	Shape	Apparent density (g · L <sup>-1</sup> )	$d_p$ (mm)	Functional groups	Ionic form	Volumetric proportion (%)
Polystyrene-	Macro-porous	Sphere	665-740	0.4-1	Cation:	H <sup>+</sup>	40
DVB					Anion:	OH <sup>-</sup>	60
					N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH		

several washes in order to reduce the content of impurities. Table 3.2 summarizes the properties of the mixed-bed resin.

### 3.4 Multi-component reactive transport

#### 3.4.1 Modeling of hydrodynamics and transport

OPTIPUR is a numerical tool for simulating the purification of aqueous solutions in the cooling systems of nuclear power plants by ionic exchange in packed bed resins. A packed bed of ion exchange resins can be decomposed in different zones: the advection dominated bulk solution, the Nernst film where mass transfer takes place mostly by diffusion and migration, and finally the resin beads, bearing the functional sites. This section summarizes the main equations implemented in the OPTIPUR code that govern the transfer of dissolved species into the packed bed resin column (DE DIEULEVEULT et LAGNEAU, 2013). These equations are presented here with increasing complexity, taking into account more and more correctly the diffusion of ions in the Nernst layer adhering to the resin beads. The simplest mode of transport in OPTIPUR was derived from the

HYTEC (VAN DER LEE et collab., 2003) code and corresponds to the classical reactive transport equation based on advective/dispersive mass transfer. The exchange resin beads are assumed to be directly accessible to the ions flowing through the column:

$$\omega \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial t} = -U \text{grad}(\tilde{C}_i) + \text{grad}(D_{dd} \text{div}(\tilde{C}_i)) - \frac{\partial \omega \bar{C}_i}{\partial t}, \quad (3.1)$$

where  $\omega$  represents the porosity of the resin bed,  $\tilde{C}_i$  the total concentration of an element in solution ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  or  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $U$  the flow velocity ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $D_{dd}$  the dispersive/diffusive coefficient in the bulk (common to all ions, in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $D_{dd} = D_e + \alpha_d U$  with  $D_e$  the effective diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), negligible at fast flows, and  $\alpha_d$  is the dispersivity (m). The resin volume and porosity are assumed to be constant: any swelling or shrinking due to ion exchange is neglected. The last term  $-(\partial \omega \bar{C}_i)/\partial t$  is the reaction-term induced by the (de)sorption of ions at chemical equilibrium with the resin(s).

Numerically, Equation 3.1 is solved for the column with a 1D finite volume approach. This equation is discretized in space by a first-order upstream spatial scheme for advection and by a second order centered spatial scheme for dispersion. The time discretization is a one-step implicit scheme. The reactive transport is based on a sequential iterative operator splitting method that allows a partial decoupling of the chemistry and transport equations. Within a single time-step, there is a cycle of iterations between transport and chemistry until convergence is reached. While Equation 3.1 holds for all solutes (with an additional reaction term), it is only solved for the total concentrations of the basis components, as usual in reactive transport modeling (VAN DER LEE et collab., 2003).

However, the hypothesis of equilibrium between the resins and the bulk solution is not realistic in the present case, and leads to extremely sharp exchange fronts for divalent ions. The second and third transport modes explicitly take into account the difference in solution composition in the column void volume (bulk solution) and at the resin interface (where only negligible accumulation takes place in the aqueous phase):

$$\omega \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial t} = -U \text{grad}(\tilde{C}_i) + \text{grad}(D_{dd} \text{div}(\tilde{C}_i)) + a_{sp}(1 - \omega)F_{\tilde{C}_i} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \omega^\dagger \bar{C}_i}{\partial t} = -a_{sp}(1 - \omega)F_{\tilde{C}_i}, \quad (3.3)$$

where  $F_{\tilde{C}_i}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$ ) represents the exchange flux between the bulk and the close neighborhood of the resin particle, it allows to take into account the film kinetics. The specific surface area as ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) is the ratio between the surface and the volume of the resin particle. As resin particles are supposed to be spherical of diameter  $d_p$ ,  $a_{sp} = 6/d_p$ .

The second mode, hereinafter denoted as "mass transfer coefficient" or MTC, greatly simplifies this flux by setting it proportional to the concentration difference:

$$F_{\tilde{C}_i} = \kappa(\tilde{C}_i^\dagger - \tilde{C}_i), \quad (3.4)$$

where  $\kappa$  is a mass transfer coefficient common to all ions (expressed as a velocity dimension in  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

The third mode, hereinafter denoted as "Nernst-Planck", takes into account different diffusion coefficients at infinite dilution  $D_i^\infty$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) for each solute  $i$  (exchangeable ions, co-ions and neutral molecules) in the Nernst layer as well as an electric potential field gradient to maintain the electroneutrality balance within the Nernst layer, namely:

$$F_i = -D_i^\infty(\text{grad}[\tilde{C}_i] + (z_i[\tilde{C}_i]F)/RT \text{grad}\Psi). \quad (3.5)$$

The term  $z_i$  is the ion charge,  $F$  and  $R$  are the Faraday and ideal gas constants,  $\Psi$  stands for the electric potential (V). In all cases, the ions in contact with the outer surface of the resin beads are considered to instantly penetrate inside the bead without any internal transport kinetics. With the

hypothesis that concentration profiles are linear within the Nernst film of thickness  $\delta$  (m), we can define an effective diffusion coefficient for each solute:

$$D_i = \frac{F_i \delta}{\bar{C}_i^\dagger - \bar{C}_i} \quad (3.6)$$

Several limiting behaviors can be derived from Equation 3.6. In the absence of electric field,  $D_i$  is equal to  $D_i^\infty$ , the infinite dilution diffusion coefficient, and the transport across the Nernst film is purely diffusive. When the transport is pure migration, the effective diffusion coefficient diverges because the denominator collapses. The electric field can cause the flux to be against the concentration gradient. In such a case,  $D_i$  takes negative values. Finally, when there is no transport across the Nernst film, the effective diffusion coefficient is equal to zero.

The thickness of the Nernst film is considered to be the same of all species and is estimated from correlations between the dimensionless Reynolds, Schmidt and Sherwood numbers. Following the approach described by FRANZREB et collab. (1993) and JIA et FOUTCH (2004), OPTIPUR estimates, in the general case of multi-component diffusion, a mean diffusion coefficient:

$$D_r = \frac{\sum_{k \in \text{mobile}} |F_k| \delta}{\sum_{k \in \text{mobile}} |[S_k]^\dagger - [S_k]|} \quad (3.7)$$

The summation is over all mobile species in solution,  $D_r$  is the overall diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\delta$  is the average thickness of the Nernst layer (m),  $[S_k]$  and  $[S_k]^\dagger$  are respectively the concentrations of each mobile species in the bulk solution or at the resin interface. In other words,  $D_r$  is the harmonic mean of the absolute value of effective diffusion coefficients, weighted by the absolute value of the flux.

The Nernst film thickness is finally estimated through the correlations of WAKAO et FUNAZKRI (1978), Equation 3.8, or DWIVEDI et UPADHYAY (1977), rewritten in the form of Equation 3.9.

$$\frac{d_p}{\delta} = 2 + 1.1 \text{Sc}^{1/3} \text{Re}^{0.6}, \quad (3.8)$$

$$\kappa = \frac{D_r}{\delta} = \frac{D_r}{d_p} \text{Sc}^{1/3} \text{Re} \left[ \frac{0.765}{(\omega \text{Re})^{0.82}} + \frac{0.365}{(\omega \text{Re})^{0.386}} \right] \quad (3.9)$$

Here,  $d_p$  is the average diameter of the resin beads (m), Sc and Re are the Schmidt and particle Reynolds numbers, respectively. Since mixed beds are considered in this study, two resin interfaces are handled and a representative diffusion and Nernst film thickness is calculated for each.

### 3.4.2 Modeling of water chemistry

The local thermodynamic equilibrium is solved according to mass balance equation of total concentration and the methods of basis components based on the law of mass action:

$$K = \frac{(C)^{\nu_c} (D)^{\nu_d}}{(A)^{\nu_a} (B)^{\nu_b}} = e^{-\Delta_r G^\ominus / RT}, \quad (3.10)$$

where the brackets correspond to the activity of the species, K and  $\Delta_r G^\ominus$  are respectively the equilibrium constant and the standard free energy (1 atm, 25 °C) characteristic of the chemical reaction. In the basis component formalism (VAN DER LEE et collab., 2003), chemically independent basis species are chosen, in such way that all the derivative species, aqueous complexes or sorption sites, can be expressed with these basis species.

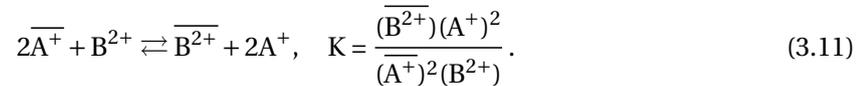
The empirical formula of the truncated Davies model, derived from the physico-chemical Debye-Huckel model, was considered in this study. It is applicable for low to moderately mineralized solutions (i.e. ionic strength less than 0.5).

Table 3.3 – Column properties.

Diameter (m)	$2,6 \times 10^{-2}$
Length (m)	$3,5 \times 10^{-1}$
Diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1 \times 10^{-9}$
Dispersivity (m)	$1 \times 10^{-3}$
Porosity	0.35 (exp. 1)/0.3 (exp. 2)

### 3.4.3 Modeling of ionic exchange

In the present conditions of pollutants at low concentrations and resins with strong exchange capacity, the limiting step is the diffusion through the Nernst film and not the kinetics of the exchange reactions or the diffusion of ions in the resin beads. The exchange reaction, between an ion  $B^{2+}$  (e.g.  $\text{Co}^{2+}$ ) from the injection solution and two exchangeable ions  $A^+$  (e.g.  $\text{H}^+$ ) from the resin, is also described by a law of mass action at thermodynamic equilibrium as follows:



OPTIPUR deals with different formalisms of ion activity fixed into the resin. This study uses Vanselow's formalism where the activity of an ion bound to the resin is calculated on the mole fraction scale. In the case of Equation 3.11, the activity of the  $B^{2+}$  ion in the resin phase is considered to be equal to the mole fraction of  $B^{2+}$ ,  $Y_{B^{2+}}$ , which can be written in case of a binary exchange as:

$$Y_{B^{2+}} = \frac{\overline{[B^{2+}]}}{\overline{[B^{2+}]} + \overline{[A^+]}} \quad (3.12)$$

where the square brackets represent concentrations in mole per liter of solution or mole per gram of resin. Non idealities in the resin phase were not taken into account in this study.

### 3.4.4 Modeling parameters

The geometrical and hydrodynamic parameters used in the modeling are reported in Table 3.3. Both the anionic (60% by volume) and cationic (40%) resins of the mixed-bed column were considered in the modeling. The solution chemistry (acid/base and complexation processes) was calculated at equilibrium according to the EQ3/6 thermodynamic database (WOLERY, 1992) at 25°C. In order to account for the formation of polyborates in the bulk solution, the formation constants of PALMER et collab. (2000) for the mono, di and tri-borate ions at 25°C were added to the database in place of  $\text{BO}_2^-$  ion from EQ3/6. The formation constant of complexes of nickel and cobalt with boric acid were estimated from the measurements of SHCHIGOL (1961), but following the review of GAMSJÄGER et collab. (2005) that suggests the formation of neutral borato complexes.

Ion exchange resins are characterized by several parameters like exchange capacity and selectivity coefficient. Exchange capacity is defined as the number of functional groups within the resin, i.e. the number of counter-ions in a specified amount of the materials. Selectivity coefficient gives an assessment of resins relative affinity. Table 3.4 gives the ion exchange capacity and selectivity coefficients used in modeling the ion exchange equilibrium according to Equation 3.11 for the cationic and anionic components. BONNER et SMITH (1957) have published selectivity constants for synthetic resins with DVB percentage between 10% and 16% (the cationic part of IRN9882 consisting of 12% DVB). GRESSIER (2008) has derived from specific experiments the selectivity coefficients of the resin IRN9882. Lou et al. LOU et collab. (1999) have proposed a model for the sorption capacity of boron on an anionic exchange resin. However, this model is not compatible with the framework of reactive transport modeling used here. Selectivity coefficients for (poly)-borates were therefore

Table 3.4 – Parameters of the mixed-bed resins used for the modeling (in italics).

Resin IRN9882	Exchange reaction	K
Cationic IRN9654(H)	$R-H + Li^+ \rightleftharpoons R-Li + H^+$	$0.81^1$
Exch capacity		$0.61^2$
0.71 <sup>3</sup> eq/L	$R-H + \frac{1}{2}Co^{2+} \rightleftharpoons R-Co_{\frac{1}{2}} + H^+$	$2.90^1$
	$2R-H + Co^{2+} \rightleftharpoons R-Co + 2H^+$	$6.55^2$
	$R-H + \frac{1}{2}Ni^{2+} \rightleftharpoons R-Ni_{\frac{1}{2}} + H^+$	$3.10^1$
	$2R-H + Co^{2+} \rightleftharpoons R-Co + 2H^+$	$9.12^2$
	$R-H + Ag^+ \rightleftharpoons R-Ag + H^+$	$10^1$
Anionic IRN9766(OH)	$R-OH + B(OH)_4^- \rightleftharpoons R-B(OH)_4 + OH^-$	$5.23$
Exch capacity	$R-OH + 2B(OH)_3 \rightleftharpoons R-B_2(OH)_7$	$10^{7.1}$
0.56 <sup>3</sup> eq/L	$R-OH + 3B(OH)_3 \rightleftharpoons R-B_3(OH)_{10}$	$10^{8.0}$
	$R-OH + 4B(OH)_3 \rightleftharpoons R-B_4(OH)_{13}$	$10^{8.9}$
	$2R-OH + SO_4^{2-} \rightleftharpoons R-SO_4 + 2OH^-$	$10$

1. (BONNER et SMITH, 1957)
2. (GRESSIER, 2008)
3. Resin manufacturer

estimated empirically to reproduce the observed apparent capacity (more than one boron atom per exchange site). As a literature value could not be found, the selectivity coefficient for sulfate was arbitrarily set to 10. However, because divalent sulfate easily remove monovalent anions from the resin, this value should not have a large impact on the results. The resin exchange capacities are assumed to be constant in time. The diffusion coefficients  $D_i^\infty$  used in the Nernst-Planck modeling (Equation 3.5) and the formation constant of derived species are given in Table 3.5 for the all species in solution. The correlation of Wakao and Funazkri was used unless otherwise specified to estimate the film thickness.

Table 3.5 – Diffusion coefficients D (Nernst-Planck mode, Eq. 3.5) and formation constants used in the modeling. Values without references were estimated.

Basis species	D (m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> )		
Ag <sup>+</sup>	1,65 × 10 <sup>-9</sup> <sup>1</sup>		
Co <sup>2+</sup>	7,3 × 10 <sup>-10</sup> <sup>1</sup>		
Ni <sup>2+</sup>	6,6 × 10 <sup>-10</sup> <sup>1</sup>		
H <sup>+</sup>	9,3 × 10 <sup>-9</sup> <sup>1</sup>		
Li <sup>+</sup>	1,0 × 10 <sup>-9</sup> <sup>1</sup>		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,06 × 10 <sup>-9</sup> <sup>1</sup>		
B(OH) <sub>3</sub>	1,0 × 10 <sup>-9</sup>		
Derived species	D (m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> )	Formation reaction	logK
OH <sup>-</sup>	5,3 × 10 <sup>-9</sup> <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O ⇌ H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	-14.001 <sup>2</sup>
B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9,4 × 10 <sup>-10</sup> <sup>3</sup>	B(OH) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sup>+</sup> + B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-9.235 <sup>4</sup>
B <sub>2</sub> (OH) <sub>7</sub> <sup>-</sup>	6,1 × 10 <sup>-10</sup>	2B(OH) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sup>+</sup> + B <sub>2</sub> (OH) <sub>7</sub> <sup>-</sup>	-9.61 <sup>4</sup>
B <sub>3</sub> (OH) <sub>10</sub> <sup>-</sup>	6,1 × 10 <sup>-10</sup>	3B(OH) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sup>+</sup> + B <sub>3</sub> (OH) <sub>10</sub> <sup>-</sup>	-7.34 <sup>4</sup>
LiOH <sub>(aq)</sub>	1 × 10 <sup>-9</sup>	Li <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sup>+</sup> + LiOH <sub>(aq)</sub>	-13.64 <sup>2</sup>
LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1 × 10 <sup>-9</sup>	Li <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.77 <sup>4</sup>
CoSO <sub>4</sub> (aq)	1 × 10 <sup>-9</sup>	Co <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ CoSO <sub>4</sub> (aq)	-0.04 <sup>4</sup>
NiSO <sub>4</sub> (aq)	1 × 10 <sup>-9</sup>	Ni <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ NiSO <sub>4</sub> (aq)	2.35 <sup>5</sup>
NiB <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub> (aq)	6,1 × 10 <sup>-10</sup>	Ni <sup>2+</sup> + 3B(OH) <sub>3</sub> ⇌ NiB <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub> (aq) + 2H <sub>2</sub> O + 2H <sup>+</sup>	-11.5
CoB <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (aq)	6,1 × 10 <sup>-10</sup>	Co <sup>2+</sup> + 4B(OH) <sub>3</sub> ⇌ CoB <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (aq) + 3H <sub>2</sub> O + 2H <sup>+</sup>	-10.9

1. (LIDE, 2004)

2. (WOLERY, 1992)

3. (CORTI et collab., 1980)

4. (PALMER et collab., 2000)

5. (GAMSJÄGER et collab., 2005)

## 3.5 Preliminary modeling results

### 3.5.1 Profile of exchangeable species inside the column

OPTIPUR calculates the chemical equilibrium between the mobile and stationary phases but also the elution fronts for each ion at any time. The ability to analyze the chemistry evolution inside the column is an advantage of the modeling approach, compared to experiment where it is often difficult to get such an observation.

Under the chemical conditions inside the column (in particular a pH around 6), the free species Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> and Ag<sup>+</sup> account for more than 99% of the total metal concentrations, even when complexes with sulfate or borate anions are taken into account. This suggests that the water chemistry can be simplified by neglecting these complexes. However, since the computational cost of including them in the calculation is negligible thanks to the reactive transport approach where only basis species are transported, they were generally considered, unless otherwise specified. The chromatographic fronts of the monovalent cations Ag<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> are sharp, as shown in Figure 3.2(a) after 10 hours for experiment 1. These elements are pushed forward by the divalent cations Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> of higher affinity for the resin, thereby resulting downstream in breakthrough concentrations of monovalent cations above their initial concentrations (Figure 3.3).

In the case of anions, there is a progressive but complete exchange between B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (and poly-borates) and the sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Figure 3.2(b)). It is worth mentioning that calculations made with and without anion exchange have demonstrated that the elution of cations was little influenced by anion exchange, probably because sulfate and borate are exchanged downstream from the cation exchange fronts. Therefore, in the following, the paper will focus on the mobility of the metallic cations only.

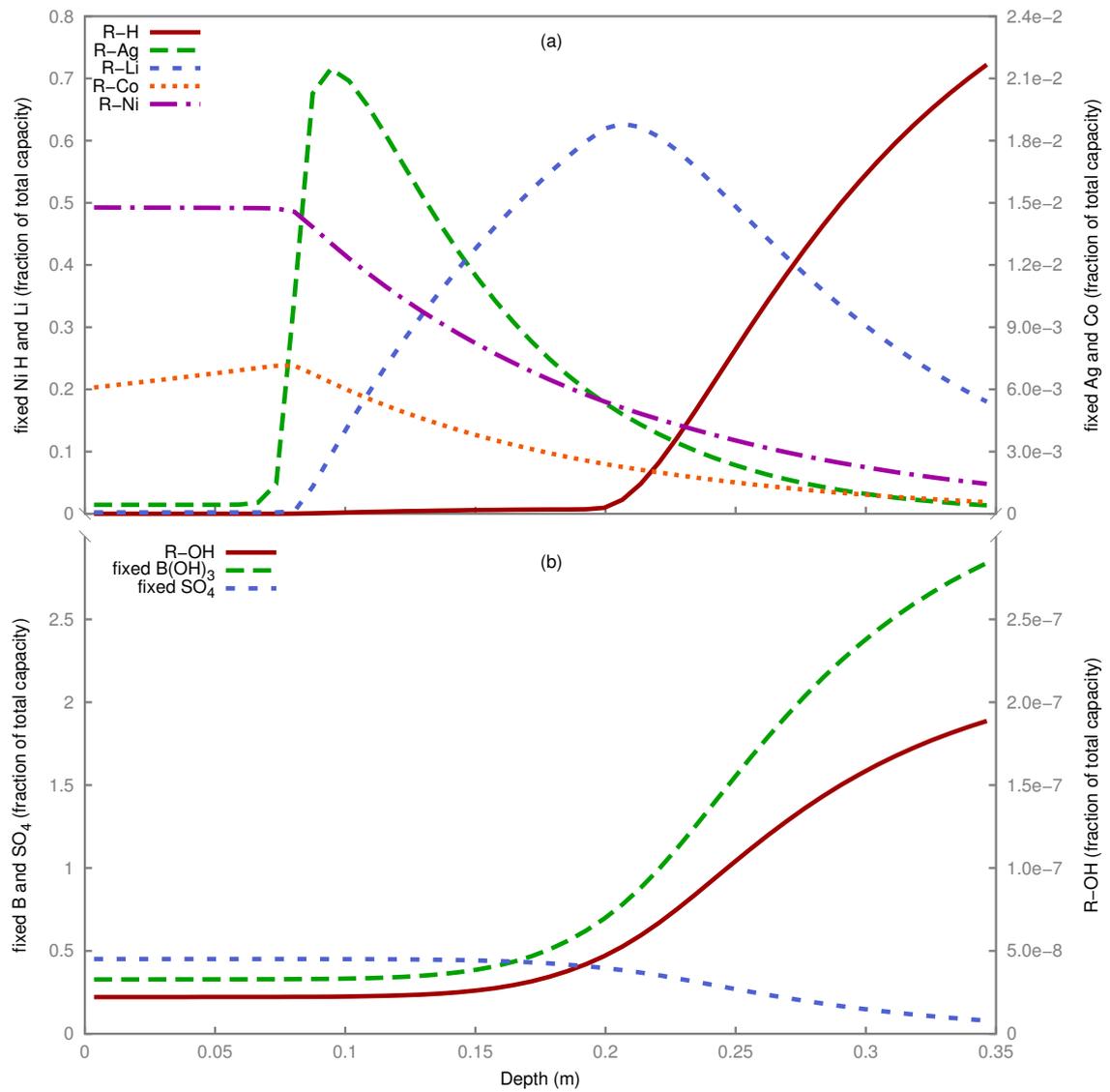


Figure 3.2 – Experiment 1: calculated profiles of exchangeable cation (a) and anion (b) concentrations along the column after 10 h.

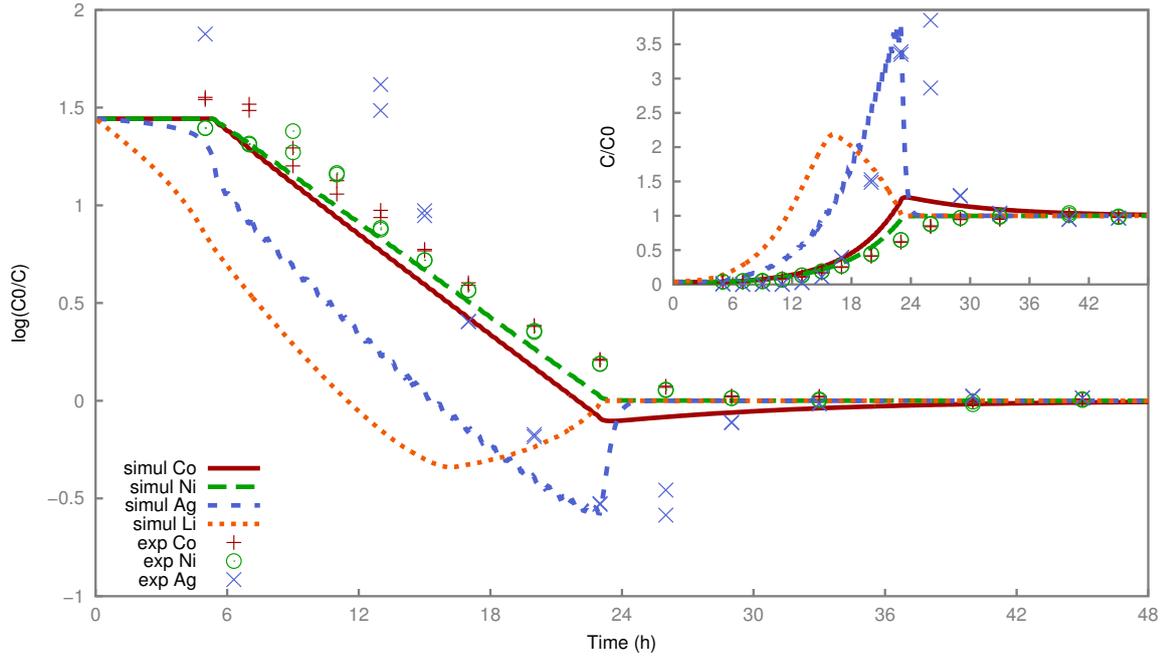


Figure 3.3 – Experiment 1, comparison between experiment and modeling in the mass transfer coefficient (MTC) approach: decontamination factor and normalized breakthrough curve (inset).

## 3.6 Experiment 1, the base case

### 3.6.1 Constant mass-transfer coefficient modeling

Two types of simulations were performed with OPTIPUR. The first ones used the mass transfer mode by which the mass transfer coefficient (MTC) is fitted from the experiments according to the formula given by HUSSEY et FOUTCH (2004):

$$\kappa = - \left( \frac{1}{6(1-\omega)p^\dagger} \right) \frac{U}{H_{lit}d_p} \ln \left( \frac{\tilde{C}_{out}}{\tilde{C}_{in}} \right), \quad (3.13)$$

where  $p^\dagger$  is ratio of the volume of cationic resin to the total volume of resin in the mixed bed ( $p^\dagger = 1$  for an unmixed bed),  $U$  is the filter velocity ( $m \cdot s^{-1}$ ),  $H_{lit}$  is the depth of the resin bed (m),  $d_p$  is the mean diameter of the resin beads (m),  $\tilde{C}_{out}$  is the outlet concentration and  $\tilde{C}_{in}$  is the inlet concentration (injection solution).

In the case of experiment 1, the MTC value was adjusted to  $6 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$  to fit the initial nickel leakage. The breakthrough curves of nickel, cobalt and silver calculated accordingly are shown in Figure 3.3(inset). The modeling/experiment agreement is globally good for nickel since the adjustment has been made for this metal, although saturation is reached sooner in the modeling. The agreement is fair for silver, in particular regarding the maximum concentration peak. However, the outlet silver concentration increases earlier in the calculations than in the experiment. The agreement is only fair for cobalt. The hierarchy of the chromatographic processes is globally well reproduced by the modeling. Silver is pushed forward (eluted) by the nickel front leading to a maximum concentration three times higher than the injection concentration. Divalent ions generally present a higher affinity for the resin than monovalent ions. Indeed, mathematically, though the absolute value of the selectivity constant of silver ( $K_{H^+}^{Ag^+} = 10.0$ , Table 3.4) is greater than the constant for nickel ( $K_{H^+}^{Ni^{2+}} = 3.0$ ), the aqueous and fixed concentrations of silver are squared in Equation 3.11 for the nickel/silver exchange. The selectivity constant of cobalt ( $K_{H^+}^{Co^{2+}} = 2.6$ ) is slightly lower than the nickel one, which also results in the modeling in a breakthrough concentration of cobalt higher than the injected one (though more moderately than for silver). This process is more

pronounced in the modeling than in the experiment where no significant enrichment in cobalt is observed.

Beside the breakthrough curves, one way to emphasize the processes at an early stage when the released concentrations are low is to draw the decontamination factor,  $DF = \log(\tilde{C}_{in}/\tilde{C}_{out})$ . A high factor means a strong retention of the metals by the resin. A factor tending to zero means that the resin has reached saturation with respect to a given metal. The decontamination factors, both experimental and calculated with the mass transfer mode, of the first experiment are shown in Figure 3.3. Despite the fact that the mass transfer coefficient was adjusted upon the initial leakage of nickel, the quality of modeling is also clearly good with respect to the decontamination factor of nickel and cobalt over the whole experiment. Modeling underestimates the decontamination factor of silver, by up to one order of magnitude, until 18 hours.

### 3.6.2 Nernst-Planck modeling

The experimental data for mass transfer fitting are not always available. In that case, the Nernst-diffusion model allows running simulations in a more mechanistic manner. Because of the increased complexity, the computation time was about 7 times higher than in the MTC case. Figure 3.4 shows the corresponding breakthrough curves and decontamination factors. The calculated evolutions for cobalt and nickel are very similar to those obtained with the mass transfer mode. The silver peak is higher with the Nernst-Planck modeling than it was with the MTC modeling since silver, which is allowed to diffuse faster than nickel and cobalt, is more enriched. The decontamination factor for silver is closer to the experimental one, and is different from the nickel and cobalt ones. The agreement between modeling results and experimental values is remarkable, since no adjustable parameter was used in the model. The biggest differences between the experiment and Nernst-Planck modeling are when the resin gets saturated in nickel. The code again predicts an enrichment in cobalt, which is not seen in the measured concentrations, and a saturation that takes place earlier. The latter could be explained by an ion exchange capacity that is effectively higher than the manufacturer specification which was used in the modeling. But the absence of cobalt enrichment suggests a decrease in the resin affinity for nickel while saturation is approached, which would lead to both an increase in the time to reach saturation and the absence of cobalt enrichment.

The decrease in resin affinity could be caused by the formation of complexes of nickel in the bulk solution when the nickel concentration is high. The available complexation constants for nickel and sulfate were included in the reaction database, but no significant complex formation is predicted to take place. Soluble nickel borate and cobalt borate complexes can also be formed, but the recent review (GAMSJÄGER et collab., 2005) pointed out that the dissociation constant reported in the literature may not be correct due to misinterpretation of experimental data. However, the experiments of SHCHIGOL (1961) suggest that no significant complexation of nickel and cobalt should take place at the relatively low concentration of nickel used in this study. Including complexes of nickel and cobalt with borates that fit Shchigol's experimental data into the calculation did not lead to any significant modification of the breakthrough curves. Another explanation of the decrease in affinity could be the variation of selectivity coefficients with the loading of the resin, which is firmly established (GRESSIER, 2008), but unfortunately not quantified in the experimental conditions used here.

Figure 3.5(a) plots the average mass transfer coefficient calculated at the outlet of the column from the Nernst-Planck modeling according to the empirical correlation of Wakao and Funazkri (Equation 3.8), for the cation-exchange resin, with complexes of nickel and cobalt with sulfate and borate ions excluded for simplicity. The value of the coefficient is calculated from Equations 3.7 and 3.8 and is dependent on the evolution of the column chemistry, more specifically on which exchange takes place. The value of the average mass transfer coefficient at the beginning of the experiment is totally consistent with the value used for the MTC modeling. Figure 3.5(b) plots the ratio of the effective diffusion coefficients as defined by Equation 3.6 to the infinite dilution diffusion coefficient for different ions, as a function of time, at the interface between the bulk

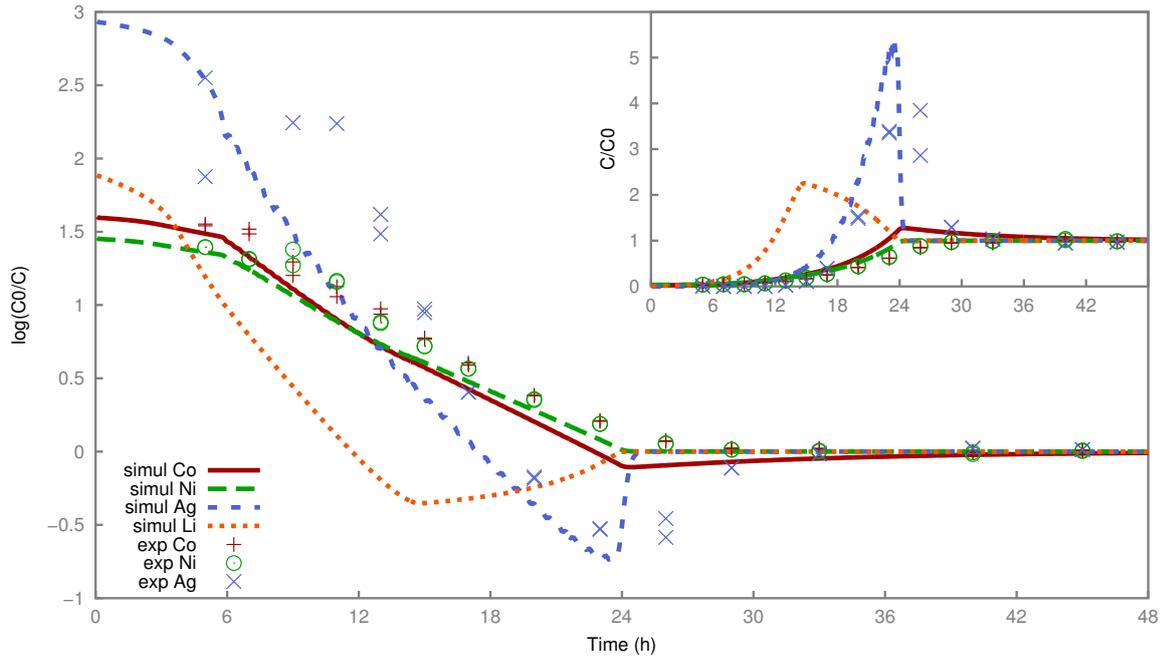


Figure 3.4 – Experiment 1, comparison between experiment and modeling in the Nernst-Planck approach: decontamination factor and normalized breakthrough curve (inset).

solution and the cation exchange resin at the column outlet.

After a few minutes of experiment, the anion exchange resin is saturated with boron and the bulk aqueous solution at the column outlet is composed of boric acid at the inlet concentration and traces of the other elements. At the resin interface, the concentrations of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  are at equilibrium with the resin and much lower than in the bulk solution. Thus  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  are transported at small concentrations towards the resin, and  $\text{H}^+$  in the other direction. The different mobility of these cations are compensated by the concentration of co-ions, mainly  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , since the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  is very low. As described by HELFFERICH (1995), with the faster ion initially in the ion exchange, the concentration of co-ions will be lower at the bulk interface than in the bulk solution and the ions coming into the resin will be accelerated, while the protons will be slowed down. This is apparent from figure 5b, since the plotted ratios at the beginning of the experiment are slightly above 1, indicating a small acceleration for  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ , while much lower than 1 for  $\text{H}^+$  ions. The ratio is equal to 0 for sulfate ions, which indicates that the diffusion is exactly compensated by the migration and is consistent with the exclusion of co-ions from the exchanger phase. However, the ratio for borates is not zero, and is almost equal to the ratio for  $\text{H}^+$  ions. This is because the two fluxes are coupled by the dissociation of boric acid, which bears no electrical charge and diffuses without being affected by the electric field. In fact, the more concentrated species are more affected by the electric field. As ion exchange takes place, the concentration of first sulfate and later lithium at the column outlet increases, and as a result the intensity of the electric field increases, up to a maximum around 9 h and decreases to almost zero at 14 h. When the concentration difference for  $\text{Li}^+$  across the interface vanishes, the apparent diffusion coefficient of lithium diverges, since the denominator tends to zero and changes sign. After that, lithium ions electro-diffusing out of the resin are slowed down by the effect of the electric field and their diffusion coefficient becomes lower than its infinite dilution value. The same behavior as lithium is predicted for the diffusion coefficient of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions, which both have a peak in their breakthrough curves. Finally, after 25 h, the main remaining ion exchange reaction is the exchange of  $\text{Co}^{2+}$  ions at trace levels for  $\text{Ni}^{2+}$  ions. Since cobalt is slightly slower than nickel, the electric field is in the opposite direction, slowing down nickel ions. The diffusion coefficient of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  is very close to the infinite dilution value, while that of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions is higher than the infinite dilution value, indicating in this situation that the difference in mobility of the exchanging

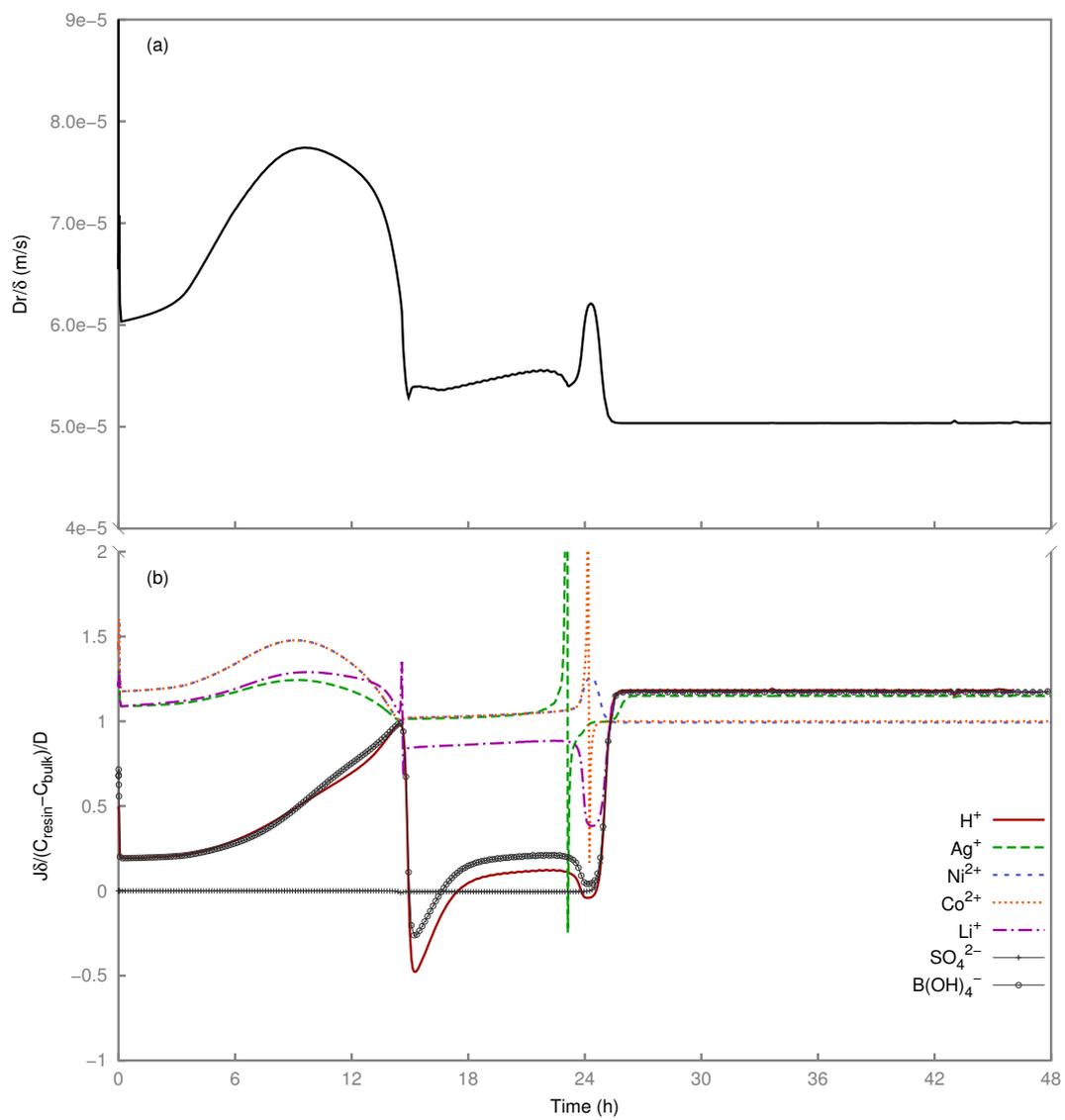


Figure 3.5 – Experiment 1, modeling in the Nernst-Planck approach: evolution of the calculated average mass transfer coefficient (a) and effective diffusion coefficient for different ions (b).

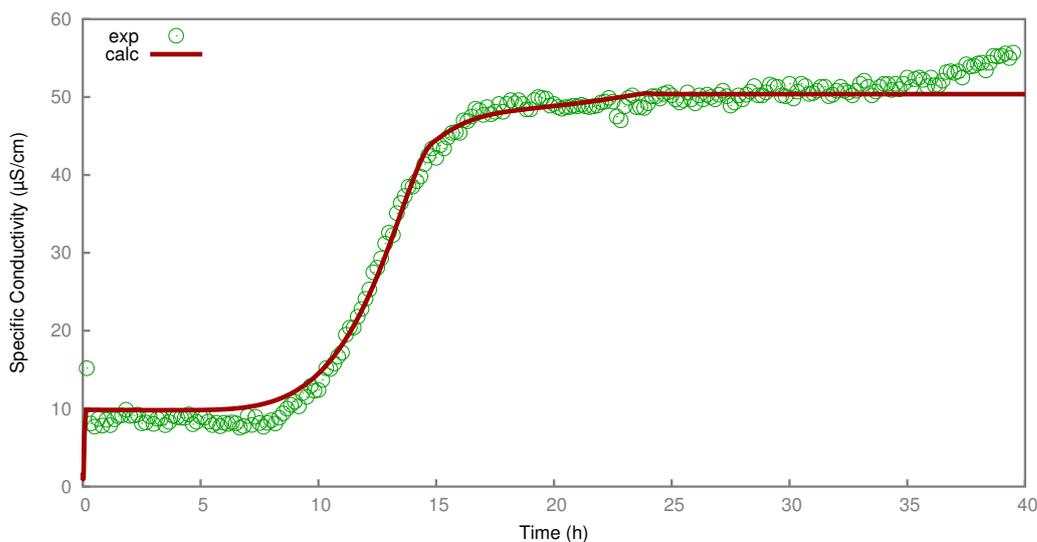


Figure 3.6 – Experiment 1, comparison between experiment and modeling in the Nernst-Planck approach: electrical conductivity.

cations is compensated by a net flux of co-ions.

### 3.6.3 Specific conductivity

The evolution of the specific conductivity as a function of time can be calculated by the code. This value that is easily measured experimentally allows for quick assessment of the experiment/modeling agreement. Figure 3.6 shows the experimental and calculated conductivity for the first experiment. The agreement is good, but the specific conductivity before 10 hours may be slightly overestimated. However, since the temperature of the experiment was not carefully controlled, such a difference remains within the estimated experimental uncertainty. The poor knowledge of the contribution of polyborates to conductivity may also explain this difference.

The slight but constant increase in the experimental conductivity after 30 hours is due to the contamination of the stock solution by lithium as discussed above. The closed loop and its later experimental artifact were not introduced in the modeling.

### 3.6.4 Sensitivity of breakthrough curves vs. bead diameters and correlation

The size of the resin beads may have an influence on the contact surface and mass transfer between the bead and the flowing fluid, but also on fluid flow through the column. The IRN9882 resin shows a distribution of particle size between 0.4 and 1.0 mm. OPTIPUR can only take into account a single particle size. Figure 3.7 shows the effect of the cation exchange resin bead diameter on the breakthrough curve of silver with the Nernst-Planck modeling. The bead diameter has an influence on both the silver peak height and time, and also on the initial decontamination factor. Different correlations can be used to estimate the Nernst film thickness. Figure 3.8 shows the effect of the correlation used on the breakthrough curves of nickel and silver. The correlation of Dwivedi and Upadhyay leads to a silver peak that is high, comes early and produces high decontamination factors. The correlation of Wakao and Funazkri leads to results in better agreement with the experimental data. However, the present experiment with resin beads of non uniform diameter may not lead to definitive conclusions on which correlation should be used.

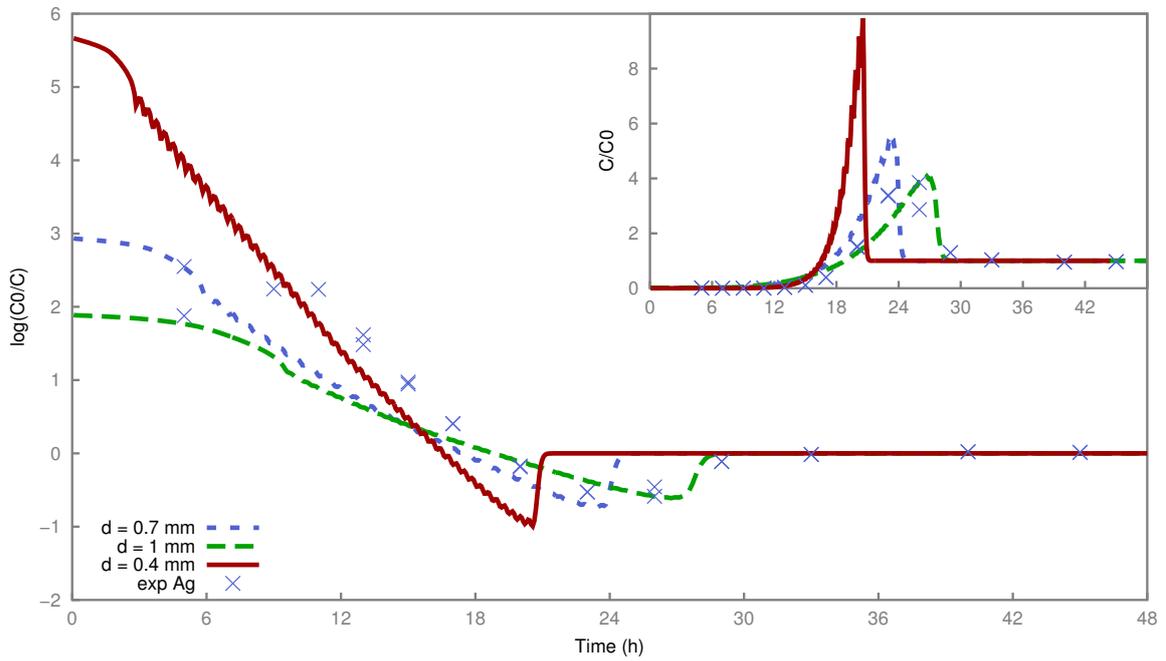


Figure 3.7 – Experiment 1: modeling sensitivity of bead diameter effect on the decontamination factor of silver and normalized breakthrough curve (inset).

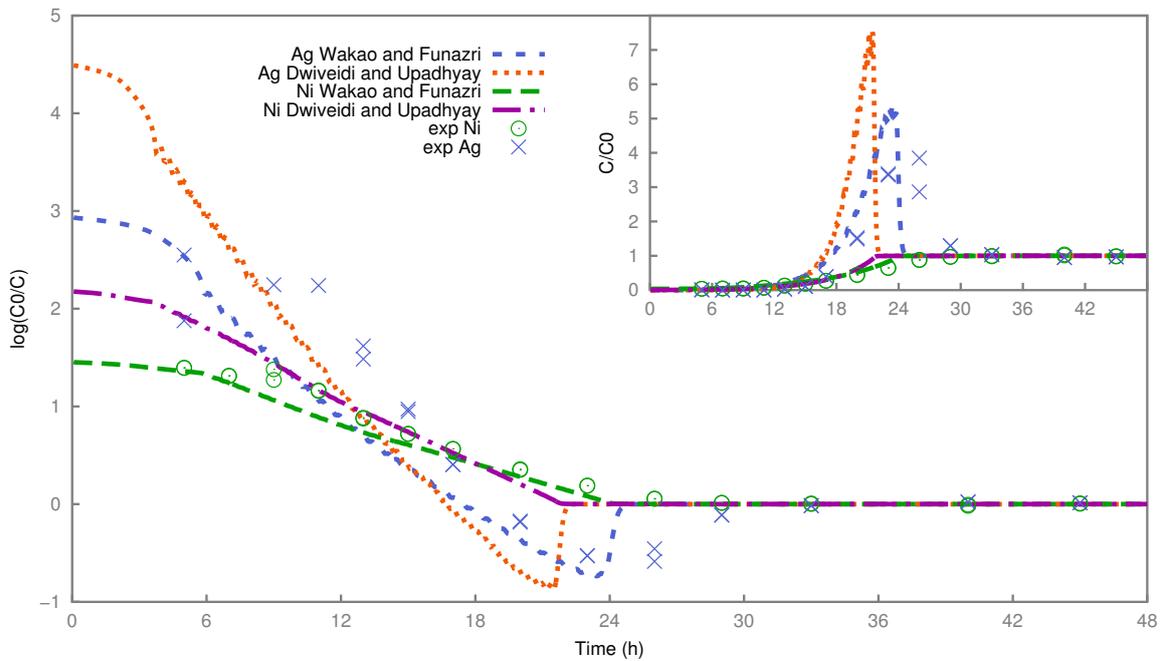


Figure 3.8 – Experiment 1, sensitivity of the model to the correlation used to estimate the Nernst film thickness: decontamination factor for nickel and silver and normalized breakthrough curve (inset).

## 3.7 Experiment 2, a factor 10 decrease in metal concentrations

### 3.7.1 Constant mass-transfer coefficient modeling

Compared to the first experiment, the time required to saturate the resin in experiment 2 should be increased proportionally to the factor 10 decrease in metal concentrations. This is not totally the case here since the saturation times for nickel are about 24 hours versus 220 hours in experiment 1 (Figure 3.3) and experiment 2 (Figure 3.9), respectively. The earlier saturation in experiment 2 is due to the higher mean value of the volumetric flow rate, that is to say  $27,5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  in experiment 2 versus  $25,8 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  during experiment 1. The experimental data of cobalt and silver before 100 hours were below the detection limit ( $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Fitting of the mass transfer factor on the breakthrough curve of nickel according to Equation 3.13 gives a mass transfer coefficient of  $6 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , similar with the factor derived from experience 1.

Figure 3.9 shows the results of the calculation with a constant mass transfer coefficient. The agreement of the simulated concentrations with the measured ones is very good for nickel, cobalt and silver. Like in experiment 1, a temporary enrichment in cobalt is predicted, but not observed. The decontamination factor of nickel during the whole experiment is well modeled, even though the mass transfer coefficient was fitted only to the initial nickel leakage. The silver concentration is predicted to be higher than the detection limit after about 1 day, whereas it was the case only after 100 h. The decontamination factor for silver is thus probably underestimated by the MTC modeling.

### 3.7.2 Nernst-Planck modeling

The computation time was increased tenfold compared to the MTC case. The direct calculation of the diffusion of the ions in the Nernst layer gives modeling results that are globally in good agreement with the experimental data, without any parameter fitting. The experiment/modeling agreement is reasonably good for cobalt and nickel, both for the breakthrough curve and the decontamination factor (Figure 3.10). The silver concentration is predicted to reach the detection limit after 3 days, which is closer to the experimental value. The decontamination factor for silver in the beginning of the experiment may still be slightly underestimated.

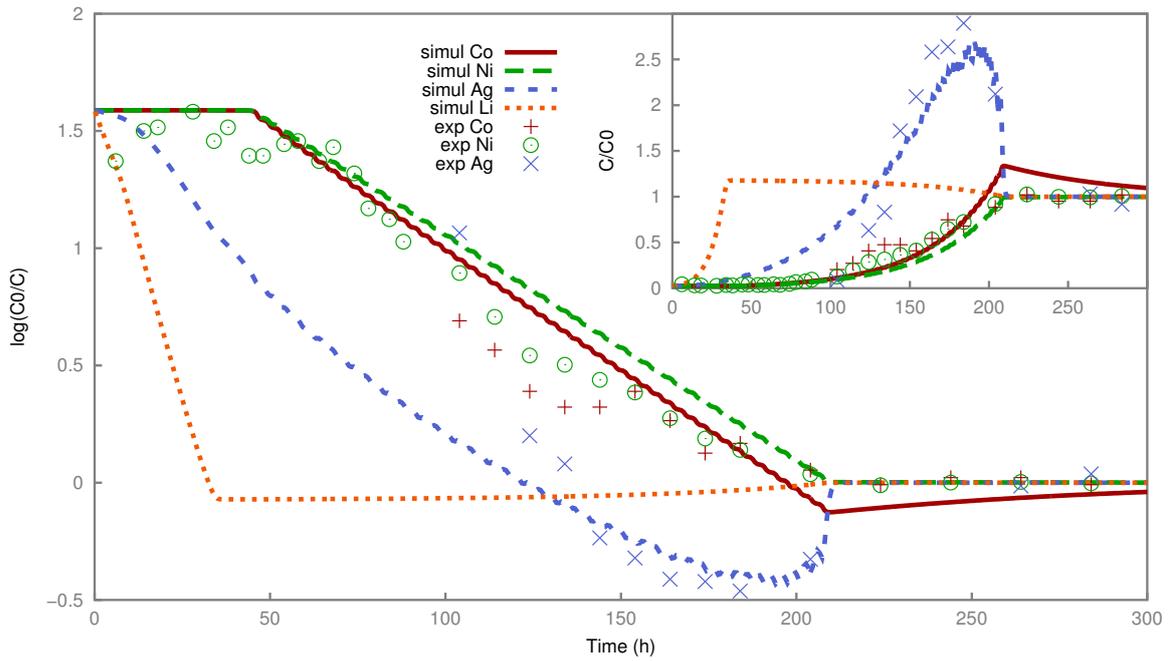


Figure 3.9 – Experiment 2, comparison between experiment and modeling in the mass transfer coefficient (MTC) approach: decontamination factor and normalized breakthrough curve (inset).

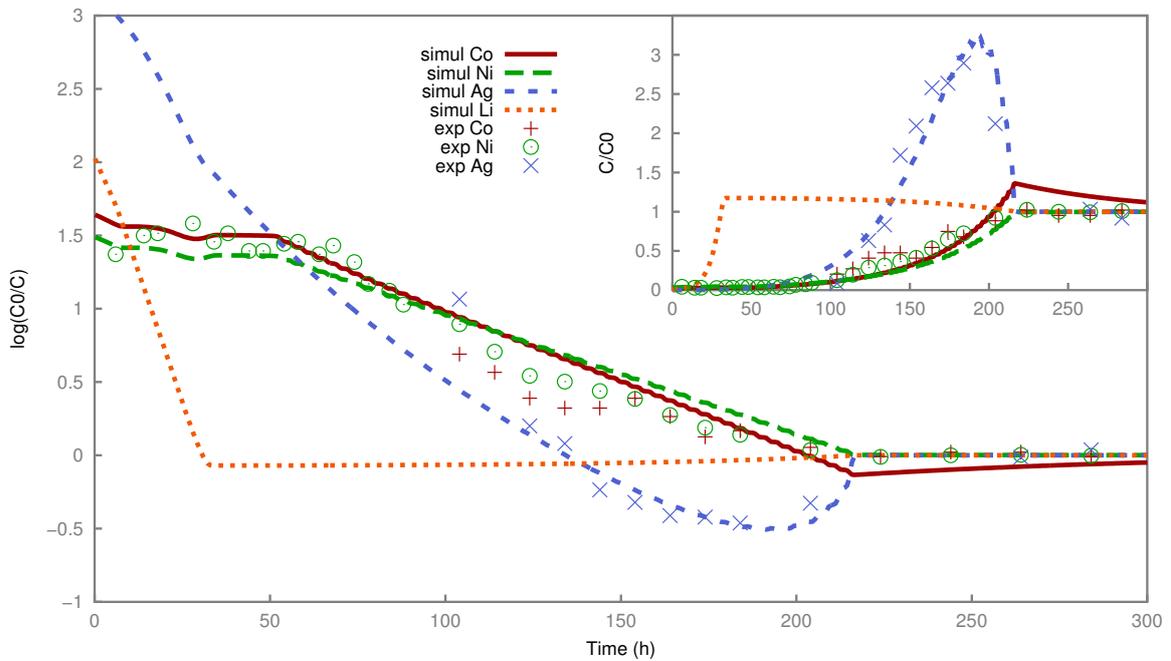


Figure 3.10 – Experiment 2, comparison between experiment and modeling in the Nernst-Planck approach: decontamination factor and normalized breakthrough curve (inset).

### 3.8 Conclusion

A series of experiments in columns submitted to high flow rates have been modeled with the OPTIPUR code that simulates the ultra-purification of fluids by mixed-bed ion exchange resin. The chemistry of the fluid is composed of a mixture boron and lithium hydroxides with an addition of metal contaminant at low concentrations. One of the challenges of the modeling is its ability to capture both the breakthrough curves of the metal close to saturation as well as the early leakage related to the greatest decontamination factors. Two methods of progressive complexity have been compared to model the film diffusion limitation. The first one needs to adjust a posteriori the mass transfer coefficient on the experimental breakthrough curves. Furthermore, a single common coefficient has to be assigned to the whole set of metals although the transfer may be metal specific. The second method is based on a priori mechanistic modeling of the species diffusion through the bead film by the Nernst-Planck equation, at the cost of a tenfold increase in computation time. The diffusion coefficient is ion specific, albeit the species fluxes are coupled to each other through electrostatic potentials.

The agreement between the experimental and modeling results is fairly good in all cases, in particular the chromatographic elution of silver by nickel and the subsequent enrichment of the solution in the former metal. A similar but much lower enrichment is forecast for cobalt in direct relation with the relative affinity (selectivity coefficient) of nickel and cobalt. This has not been observed in the experiments. The mass transfer approach was calibrated on the initial leakage of nickel and correctly reproduces the complete elution curve for nickel, but probably underestimates significantly the decontamination factor for silver. The Nernst-Planck approach produces results that are as good as the constant mass transfer approach or better, even though no fitting parameter was used. The latter approach should therefore be preferred in modeling film mass transfer limited ion exchange.

### 3.9 Acknowledgements

The constructive and detailed comments of three anonymous reviewers are greatly acknowledged.

### 3.10 Références

- BACHET, M., L. JAUBERTY, L. DE WINDT, E. TEVISSSEN, C. DE DIEULEVEULT et H. SCHNEIDER. 2014, «Comparison of Mass Transfer Coefficient Approach and Nernst-Planck Formulation in the Reactive Transport Modeling of Co, Ni, and Ag Removal by Mixed-Bed Ion-Exchange Resins», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, n° 27, doi:10.1021/ie5009663, p. 11 096–11 106, ISSN 0888-5885. [28](#)
- BONNER, O. D. et L. L. SMITH. 1957, «A Selectivity Scale for Some Divalent Cations on Dowex 50», *Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, n° 3, doi:10.1021/j150549a011, p. 326–329, ISSN 0022-3654. [36](#), [37](#)
- CHOWDIAH, V. N., G. L. FOUTCH et G.-C. LEE. 2003, «Binary Liquid-Phase Mass Transport in Mixed-Bed Ion Exchange at Low Solute Concentration», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n° 7, p. 1485–1494. [29](#), [31](#)
- CORTI, H., R. CROVETTO et R. FERNÁNDEZ-PRINI. 1980, «Mobilities and ion-pairing in LiB(OH)<sub>4</sub> and NaB(OH)<sub>4</sub> aqueous solutions. A conductivity study», *Journal of Solution Chemistry*, vol. 9, n° 8, doi:10.1007/BF00649035, p. 617–625, ISSN 0095-9782, 1572-8927. [38](#)
- DE DIEULEVEULT, C. et V. LAGNEAU. 2013, «OPTIPUR logiciel de simulation de circuit d'épuration d'eaux - Documentation Technique», Rapport technique R120825CDIE, MINES Paristech - ARMINES, Fontainebleau. [31](#), [33](#)

- DWIVEDI, P. N. et S. N. UPADHYAY. 1977, «Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds», *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 16, n° 2, doi: 10.1021/i260062a001, p. 157–165. 35
- FRANZREB, M., W. H. HÖLL et H. SONTHEIMER. 1993, «Liquid-phase mass transfer in multi-component ion exchange I. Systems without chemical reactions in the film», *Reactive Polymers*, vol. 21, n° 1-2, doi:10.1016/0923-1137(93)90059-O, p. 117–133, ISSN 0923-1137. 35
- GAMSJÄGER, H., J. BUGAJSKI, T. GAJDA, R. J. LEMIRE et W. PREIS. 2005, *Chemical Thermodynamics of Nickel*, n° 6 dans *Chemical thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam. 36, 38, 41
- GILLILAND, E. R. et R. F. BADDOUR. 1953, «Rate of Ion Exchange», *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 45, n° 2, doi:10.1021/ie50518a029, p. 330–337. 31
- GRESSIER, F. 2008, *Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression*, Ph. d. dissertation, Mines ParisTech, Paris. 36, 37, 41
- HELFFERICH, F. G. 1995, *Ion Exchange*, Dover Publications, Mineola, New York, ISBN 0-486-68784-8. 31, 42
- HUSSEY, D. F. et G. L. FOUTCH. 2004, «Ion-Exchange Kinetics for Ultrapure Water», n° 16 dans *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marcel Dekker, New York, p. 339–373. 40
- JIA, Y. et G. L. FOUTCH. 2004, «True multi-component mixed-bed ion-exchange modeling», *Reactive and Functional Polymers*, vol. 60, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.017, p. 121–135. 31, 35
- LIDE, D. R. 2004, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, CRC Press, Boca Raton, ISBN 978-0-8493-0485-9. 38
- LOU, J., G. L. FOUTCH et J. W. NA. 1999, «The Sorption Capacity of Boron on Anionic-Exchange Resin», *Separation Science and Technology*, vol. 34, n° 15, p. 2923 – 2941. 36
- PALMER, D. A., P. BENEZETH et D. J. WESOLOWSKI. 2000, «Boric acid hydrolysis: A new look at the available data», *Power Plant Chemistry*, vol. 2, n° 5, p. 261–264. 36, 38
- ROTH, D. W. H. 1985, *Ternary Ion Exchange in Fixed Beds: Equilibrium and Dynamics*, Ph. d. dissertation, New Jersey Institute of Technology, Newark, NJ. 31
- SHCHIGOL, M. 1961, «Properties of cobalt and nickel borates», *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 6, p. 1361–1366, ISSN 0036-0236. 36, 41
- VAN DER LEE, J., L. DE WINDT, V. LAGNEAU et P. GOBLET. 2003, «Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC», *Computers & Geosciences*, vol. 29, n° 3, doi:10.1016/S0098-3004(03)00004-9, p. 265–275. 34, 35
- WAKAO, N. et T. FUNAZKRI. 1978, «Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers», *Chemical Engineering Science*, vol. 33, n° 10, doi:10.1016/0009-2509(78)85120-3, p. 1375–1384, ISSN 0009-2509. 35
- WOLERY, T. J. 1992, «EQ3/6: A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (version 7.0)», cahier de recherche UCRL-MA-110662 PT I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. 36, 38

## Chapitre 4

# Amélioration du couplage chimie-transport avec la méthode d'Anderson

Nous avons, dans le chapitre 3.9, présenté les équations à résoudre pour modéliser les espèces transitant dans les résines échangeuses d'ions. Nous allons dans ce chapitre revenir d'une façon plus approfondie sur la méthode utilisée pour leur résolution.

### 4.1 Formalismes de résolution du problème couplé chimie-transport

La méthode des composants principaux, exposée au paragraphe 2.3.2, permet de réduire le nombre d'équations et est généralement retenue pour les problèmes de transport réactif, mais plusieurs approches permettent de résoudre le système d'équations non linéaires qui en résulte. Il est possible d'attaquer le problème de front, en considérant simultanément le transport et la chimie, ce qui constitue l'approche globale implicite. Il s'agit alors de trouver la solution d'un système d'équations non linéaires avec pour inconnues les concentrations des composants principaux dans les différents volumes de contrôle. Pour un problème où les composants principaux sont nombreux et la discrétisation fine, cela correspond à un système de grande dimension, qui semblait il y a quelques années hors de portée des capacités de calcul (YEH et TRIPATHI, 1989), mais pose désormais moins de difficultés. D'un autre côté, il est possible de tirer profit de la différence de nature des équations de chimie qui sont non linéaires alors que celles de transport le sont. L'approche de séparation des opérateurs de chimie et de transport consiste à résoudre séparément de nombreux sous-problèmes de chimie à partir d'une estimation du transport, ainsi que le transport à partir d'une estimation de la chimie. Cependant, cette séparation des opérateurs introduit une erreur dans le résultat (CARRAYROU et collab., 2004). L'amplitude de cette erreur dépend du pas de temps et de la vitesse de variation des différentes concentrations. En choisissant un pas de temps suffisamment petit, l'erreur est donc faible et peut être acceptée. L'approche séquentielle non itérative consiste ainsi, pour un pas de temps donné, à un calcul de chimie dans chaque volume et un calcul de transport global. Il est également possible d'améliorer la solution en recommençant plusieurs fois les calculs de chimie et de transport pour un même pas de temps, ce qui constitue l'approche séquentielle itérative.

Les critères utiles pour déterminer l'efficacité d'une méthode par rapport à une autre sont le temps de calcul, l'erreur introduite par rapport à une solution exacte, qui doit rester petite, ainsi que la capacité à traiter des problèmes divers (nombre et concentrations des espèces chimiques considérées très variables) (KANNEY et collab., 2003). Actuellement, la majorité des codes de chimie-transport utilise l'approche de séparation d'opérateurs (STEEFEL et collab., 2014), mais l'approche globale implicite continue de faire l'objet de développements et de démonstrations de son intérêt (DE DIEULEVEULT et collab., 2009; SABIT, 2014). Dans le cadre de ce travail, nous allons nous limiter à l'approche itérative séquentielle précédemment adoptée pour OPTIPUR, en lui apportant un

complément qui ne demande pas de modifications lourdes du code comme le ferait un changement d'approche.

## 4.2 Le couplage chimie-transport dans OPTIPUR

Le couplage entre chimie et transport dans OPTIPUR est du type séquentiel itératif. A chaque nouveau pas de temps, un premier calcul de chimie est effectué en utilisant les concentrations totales en espèces de base extrapolées depuis le pas de temps précédent. Ensuite, le transport est résolu, en considérant les parties immobiles déterminées dans l'étape de chimie précédente, ce qui permet d'obtenir des concentrations totales mises à jour. Finalement, un calcul de chimie est effectué et la variation par rapport à l'itération précédente est estimée. Si elle est inférieure pour tous les nœuds au(x) critère(s) de convergence définis, la solution est considérée comme acceptable. Sinon, il faut ré-itérer les étapes de transport et de chimie jusqu'à atteindre la convergence ou que le nombre d'itérations dépasse un seuil prédéfini, auquel cas le pas de temps est réduit.

Ce type de couplage, qui repose sur la méthode du point fixe, a pour avantage sa simplicité et sa robustesse, mais pour inconvénient principal sa lenteur : la convergence vers la solution demande un grand nombre d'itérations donc de calculs de transport et de chimie, ce qui se traduit par des temps de calcul importants. De plus, il peut arriver qu'à l'issue de l'étape de transport, les concentrations totales soient négatives pour des espèces de base pour lesquelles cela n'est pas acceptable par le module de chimie. Lorsque cela se produit avec le schéma séquentiel itératif, la solution est de recommencer le calcul avec un pas de temps réduit, mais cela ne fonctionne pas systématiquement. Enfin, la convergence de la méthode du point fixe n'est pas systématique. En particulier, lorsque les limitations au transfert de masse sont prises en compte, il peut arriver que les itérations divergent.

Nous proposons ici une amélioration destinée à réduire le nombre d'itérations pour atteindre la convergence, ainsi qu'à éviter la production de concentrations totales négatives non justifiées et à permettre la convergence dans certains cas particuliers. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux propriétés des itérations de point fixe.

### 4.2.1 Les itérations de point fixe

Il existe de nombreuses méthodes numériques itératives (KELLEY, 1995) pour résoudre une équation du type

$$g(x) = x, \quad (4.1)$$

$x$  étant ici un vecteur. La solution  $x^\diamond$  à cette équation est appelée point fixe. Parmi les méthodes disponibles, on peut citer la méthode de Picard, la méthode de Newton, qui nécessite de connaître la dérivée (ou le jacobien si  $x$  est un vecteur) de la fonction

$$f(x) = g(x) - x, \quad (4.2)$$

ainsi que les méthodes dites quasi-Newton, souvent basées sur une estimation de la dérivée (ou du jacobien  $\mathbf{J}$ ) de  $f$ . Avec la méthode de point fixe, seul le résultat de l'itération précédente est utilisé, ce qui a pour avantage de limiter la quantité de données à stocker. Le théorème du point fixe de Picard garantit la convergence (en précision infinie) de la séquence itérative définie par

$$x^{n+1} = g(x^n) \quad (4.3)$$

vers un unique point fixe de l'ensemble  $\Omega$  si la fonction  $g$  est telle que

$$\|g(y) - g(x)\| < \|y - x\| \quad (4.4)$$

pour tout  $x$  et  $y$  dans  $\Omega$ , en d'autres termes si  $g$  est une contraction de  $\Omega$  sur  $\Omega$ . En pratique, il est souvent nécessaire que le premier itéré  $x^0$  soit suffisamment proche du point fixe  $x^\diamond$  pour que  $g$

soit une contraction sur un ensemble qui inclue à la fois  $x^0$  et  $x^\diamond$ . De plus, si la fonction  $g$  n'est pas une contraction, la séquence itérative divergera.

Il existe une infinité de fonctions ayant le même point fixe que  $g$ , dont certaines peuvent avoir des propriétés de convergence plus intéressantes que cette dernière. Ainsi, la méthode de Newton est également une itération de point fixe, mais pour la fonction

$$g_{\text{New}}(x) = x - \mathbf{J}^{-1}(x)f(x), \quad (4.5)$$

qui admet le même point fixe que  $g$  si le Jacobien  $\mathbf{J}$  n'est pas singulier. L'itéré  $n + 1$  pour la méthode de Newton est défini par

$$x^{n+1} = g_{\text{New}}(x^n) = x^n - \mathbf{J}^{-1}(x^n)f(x^n). \quad (4.6)$$

Avec cette méthode, il n'est plus nécessaire que  $g$  soit une contraction pour obtenir une convergence (DENNIS et SCHNABEL, 1996), mais il faut que  $g_{\text{New}}$  le soit. Par contre, il reste indispensable que le premier itéré soit suffisamment proche du point fixe. Pour comparer la vitesse de convergence d'itérations, il est utile d'introduire quelques définitions : si pour  $n$  suffisamment grand, il existe une constante  $M$  strictement comprise entre 0 et 1 telle que

$$\|x^{n+1} - x^\diamond\| < M\|x^n - x^\diamond\|, \quad (4.7)$$

alors la convergence est dite q-linéaire. Si

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\|x^{n+1} - x^\diamond\|}{\|x^n - x^\diamond\|} = 0, \quad (4.8)$$

la convergence est qualifiée de q-superlinéaire. Enfin, si la séquence de  $x^n$  converge vers  $x^\diamond$  et qu'il existe une constante  $M$  strictement positive telle que

$$\|x^{n+1} - x^\diamond\| < M\|x^n - x^\diamond\|^2, \quad (4.9)$$

nous avons affaire à une convergence q-quadratique. Lorsqu'elle converge, l'itération de Picard le fait de manière q-linéaire. La méthode de Newton converge localement de façon quadratique, c'est à dire nettement plus rapidement, mais demande d'évaluer  $\mathbf{J}^{-1}(x^n)f(x^n)$  à chaque itération, ce qui peut être fort coûteux en temps de calcul.

En particulier, dans le contexte qui nous intéresse ici, la fonction  $g$  est elle-même le résultat d'un processus itératif (la résolution de la chimie dans chaque unité chimique), son Jacobien n'est pas disponible analytiquement et devrait donc être évalué numériquement, ce qui représente autant d'évaluations de  $g$  que  $x$  a de composants, ce qui s'avère prohibitif. Il peut donc être intéressant d'approximer  $\mathbf{J}^{-1}(x^n)f(x^n)$  plutôt que de le calculer. On peut noter au passage que l'itération de point fixe classique correspond à l'approximation

$$\mathbf{J}^{-1}(x^n)f(x^n) \approx -f(x^n), \quad (4.10)$$

ce qui illustre le fait que l'utilisation d'une approximation du Jacobien dégrade les propriétés de convergence.

#### 4.2.2 Les itérations de couplage chimie-transport dans OPTIPUR

La résolution du problème de transport réactif dans OPTIPUR est basée sur une séparation des opérateurs de chimie et de transport. Cette séparation engendre une erreur, qui est ensuite réduite par amélioration itérative. L'opérateur  $g$  peut donc être défini comme la composée d'un opérateur de transport  $\mathcal{T}$  et d'un opérateur de chimie, qui correspond au calcul de la fraction mobile  $\mathcal{C}_{\text{mob}}$  et éventuellement des flux entre zones  $\mathcal{F}^\dagger$  et  $\mathcal{F}^\ddagger$  si les limitations au transfert de masse sont prises en compte.

L'opérateur de transport est une fonction linéaire de  $x$ ,  $\mathcal{C}_{\text{mob}}(x)$ ,  $\mathcal{F}^\dagger(x)$  et  $\mathcal{F}^\ddagger(x)$ . Pour des raisons pratiques, les flux ne contenant pas le même nombre d'éléments que le vecteur  $x$ , nous définissons une fonction  $\mathcal{F}$  telle que

$$\mathcal{F} = \begin{pmatrix} \mathcal{F}^\dagger \\ \mathcal{F}^\ddagger \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

pour un lit simple, ou

$$\mathcal{F} = \begin{pmatrix} \frac{a_{\text{sp}}^\dagger}{a_{\text{sp}}^\dagger + a_{\text{sp}}^\ddagger} \mathcal{F}^\dagger + \frac{a_{\text{sp}}^\ddagger}{a_{\text{sp}}^\dagger + a_{\text{sp}}^\ddagger} \mathcal{F}^\ddagger \\ \mathcal{F}^\dagger \\ \mathcal{F}^\ddagger \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

pour un lit mélangé. Dans le cas particulier d'un transfert de masse à coefficient constant, nous avons

$$\mathcal{F}(x) = \begin{pmatrix} -\kappa^\dagger & \kappa^\dagger \\ -\kappa^\dagger & \kappa^\dagger \end{pmatrix} \mathcal{C}_{\text{mob}}(x) \quad (4.13)$$

pour un lit simple et

$$\mathcal{F}(x) = \begin{pmatrix} \frac{-a_{\text{sp}}^\dagger \kappa^\dagger + a_{\text{sp}}^\ddagger \kappa^\ddagger}{a_{\text{sp}}^\dagger + a_{\text{sp}}^\ddagger} & \frac{a_{\text{sp}}^\dagger}{a_{\text{sp}}^\dagger + a_{\text{sp}}^\ddagger} \kappa^\dagger & \frac{a_{\text{sp}}^\ddagger}{a_{\text{sp}}^\dagger + a_{\text{sp}}^\ddagger} \kappa^\ddagger \\ -\kappa^\dagger & \kappa^\dagger & 0 \\ -\kappa^\ddagger & 0 & \kappa^\ddagger \end{pmatrix} \mathcal{C}_{\text{mob}}(x) \quad (4.14)$$

pour un lit mélangé. L'opérateur complet  $g$  peut être écrit, dans le cas où le calcul de chimie est effectué avant celui de transport, sous la forme

$$g(x) = \mathcal{T}_1 x + \mathcal{T}_2 \mathcal{C}_{\text{mob}}(x) + \mathcal{T}_3 \mathcal{F}(x) + B, \quad (4.15)$$

où  $\mathcal{T}_1$  et  $\mathcal{T}_2$  et  $\mathcal{T}_3$  sont des matrices qui dépendent du modèle choisi comme décrit dans le tableau 4.1 et  $B$  regroupe tous les termes indépendants de  $x$ . Notons bien que nous avons pris en compte l'absence de précipitation dans CHESS pour établir ce tableau et que les zéros sur la première ligne des matrices  $\mathcal{T}_1$  et  $\mathcal{T}_2$  dans les cas avec limitation au transfert de masse sont liés à cela. Les conditions de stabilité que nous allons dériver par la suite sont donc dépendantes de cette simplification. L'opérateur de chimie qui correspond au calcul d'une concentration mobile à partir d'une concentration totale est supposé continu au sens de Lipschitz :

$$\|\mathcal{C}_{\text{mob}}(x) - \mathcal{C}_{\text{mob}}(y)\| \leq M_{\text{mob}} \|x - y\|. \quad (4.16)$$

Nous noterons que pour un traceur soluble inerte ou tout simplement une espèce chimique totalement mobile, les concentrations mobiles et totales sont identiques. Nous allons considérer dans la suite que de telles espèces sont potentiellement présentes, ce qui implique  $M_{\text{mob}} \geq 1$ .

De même, l'opérateur de chimie qui correspond au calcul d'une concentration immobile totale vérifie

$$\|x - \mathcal{C}_{\text{mob}}(x) - (y - \mathcal{C}_{\text{mob}}(y))\| \leq M_{\text{immob}} \|x - y\|. \quad (4.17)$$

Le calcul de flux est réalisé à l'issue d'un calcul d'équilibre. Dans le cas d'un coefficient de transfert de masse constant et commun à toutes les espèces, le flux est proportionnel à la différence de concentration mobile entre la zone interface de la résine et la zone d'eau interstitielle. Dans le cas d'un calcul basé sur les équations de Nernst-Planck, la relation est plus complexe (voir 2.4.3). Dans les deux cas, nous considérerons que le flux est une fonction continue au sens de Lipschitz, qui vérifie :

$$\|\mathcal{F}(x) - \mathcal{F}(y)\| \leq M_{\mathcal{F}} \|x - y\|, \quad (4.18)$$

où  $M_{\mathcal{F}}$  est une constante positive. Dans le cas particulier d'un lit simple avec coefficient de transfert de masse constant, la relation 4.13 conduit à

$$M_{\mathcal{F}} = 2\kappa^\dagger M_{\text{mob}}. \quad (4.19)$$

TABLÉAU 4.1 – Matrices constituant l'opérateur de transport.

Mode de transport	$\mathcal{G}_1$	$\mathcal{G}_2$	$\mathcal{G}_3$
Pas de limitation au transfert de masse	$\mathbf{I} - (\Delta t \mathcal{D})^{-1}$	$-\mathbf{I} + (\Delta t \mathcal{D})^{-1}$	$\mathbf{0}$
Lit simple, porosité non nulle pour la zone de Nernst	$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -(\Delta t \mathcal{D})^{-1} \alpha_{\omega}^{a_s^+} \Delta t & 0 \\ 0 & \alpha_{\omega^{\ddagger}}^{a_s^+} \Delta t \end{pmatrix}$
Lit simple, porosité nulle pour la zone de Nernst	$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -(\Delta t \mathcal{D})^{-1} \alpha_{\omega}^{a_s^+} \Delta t & 0 \\ 0 & \alpha_{a_s^+} \Delta t \end{pmatrix}$
Lit mélangé, porosité non nulle pour les zones de Nernst	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -(\Delta t \mathcal{D})^{-1} \alpha_{\omega}^{a_s^+ + a_{sp}^+} \Delta t & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\omega^{\ddagger}}^{a_s^+} \Delta t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\omega^{\ddagger}}^{a_s^+} \Delta t \end{pmatrix}$
Lit mélangé, porosité nulle pour les zones de Nernst	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -(\Delta t \mathcal{D})^{-1} \alpha_{\omega}^{a_s^+ + a_{sp}^+} \Delta t & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{a_s^+} \Delta t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{a_s^+} \Delta t \end{pmatrix}$

Nous allons déterminer la constante de Lipschitz pour l'opérateur  $g$ . A partir de la relation 4.15, nous déduisons :

$$\|g(x) - g(y)\| = \|\mathcal{T}_1(x - y) + \mathcal{T}_2(\mathcal{C}_{\text{mob}}(x) - \mathcal{C}_{\text{mob}}(y)) + \mathcal{T}_3(\mathcal{F}(x) - \mathcal{F}(y))\|. \quad (4.20)$$

Dans le cas d'un transport sans limitation au transfert de masse, en remarquant que  $\mathcal{T}_1 = -\mathcal{T}_2$ , nous pouvons écrire :

$$\|g(x) - g(y)\| \leq \|\mathbf{I} - (\Delta t \mathcal{P})^{-1}\| M_{\text{immob}} \|x - y\|. \quad (4.21)$$

En comparant avec la condition 4.4, la condition suffisante à la convergence de l'itération de Picard peut s'écrire :

$$\|\mathbf{I} - (\Delta t \mathcal{P})^{-1}\| \leq \frac{1}{M_{\text{immob}}}. \quad (4.22)$$

La matrice  $\mathcal{P}$  issue des équations de transport est diagonale par blocs et constituée par des sous-matrices  $\mathbf{P}$  telles que décrites au 2.4.6, équation 2.54. Les valeurs propres de  $\mathcal{P}$  seront en conséquence des valeurs propres de  $\mathbf{P}$ , à la multiplicité près. Comme  $\mathbf{P}$  est une matrice bidiagonale quand le coefficient de diffusion-dispersion est nul, ses valeurs propres sont les valeurs situées sur sa diagonale. Nous avons donc dans ce cas :

$$\lambda_{\Delta t \mathbf{P}} = 1 + \frac{\alpha U \Delta t}{\omega \Delta h}. \quad (4.23)$$

Les valeurs propres de  $\mathbf{I} - (\Delta t \mathcal{P})^{-1}$  sont alors déduites :

$$\lambda_{\mathbf{I} - (\Delta t \mathcal{P})^{-1}} = \frac{\frac{\alpha U \Delta t}{\omega \Delta h}}{1 + \frac{\alpha U \Delta t}{\omega \Delta h}} \quad (4.24)$$

Le rayon spectral  $\rho(\mathbf{I} - (\Delta t \mathcal{P})^{-1})$ , qui est égal à la valeur propre la plus grande en valeur absolue, a la propriété d'être inférieur à toute norme (induite) de cette matrice. En conséquence, la moins contraignante des conditions suffisantes est

$$\rho(\mathbf{I} - (\Delta t \mathcal{P})^{-1}) = \frac{\frac{\alpha U \Delta t}{\omega \Delta h}}{1 + \frac{\alpha U \Delta t}{\omega \Delta h}} \leq \frac{1}{M_{\text{immob}}}. \quad (4.25)$$

Même si la valeur de  $M_{\text{immob}}$  n'est pas connue, il sera a priori possible de trouver un  $\Delta t$  assez petit pour que l'itération de Picard puisse converger. Si  $M_{\text{immob}} \leq 1$ , la condition nécessaire est toujours vérifiée et l'itération de Picard convergera indépendamment de la valeur du pas de temps.

Dans les modes de transport qui prennent en compte une restriction au transfert de masse, nous pouvons remarquer que la matrice  $\mathcal{T}_1$  est nulle et l'équation 4.20 implique alors

$$\|g(x) - g(y)\| \leq \|\mathcal{T}_2(\mathcal{C}_{\text{mob}}(x) - \mathcal{C}_{\text{mob}}(y))\| + \|\mathcal{T}_3(\mathcal{F}(x) - \mathcal{F}(y))\|. \quad (4.26)$$

Pour une norme sub-multiplicative,

$$\|g(x) - g(y)\| \leq \|\mathcal{T}_2\| \|\mathcal{C}_{\text{mob}}(x) - \mathcal{C}_{\text{mob}}(y)\| + \|\mathcal{T}_3\| \|\mathcal{F}(x) - \mathcal{F}(y)\|. \quad (4.27)$$

En utilisant les propriétés 4.16 et 4.18, nous obtenons

$$\|g(x) - g(y)\| \leq \|\mathcal{T}_2\| M_{\text{mob}} \|x - y\| + \|\mathcal{T}_3\| M_{\mathcal{F}} \|x - y\|, \quad (4.28)$$

d'où

$$\|g(x) - g(y)\| \leq (\|\mathcal{T}_2\| M_{\text{mob}} + \|\mathcal{T}_3\| M_{\mathcal{F}}) \|x - y\|. \quad (4.29)$$

Finalement, lorsque la porosité dans les zones de Nernst n'est pas nulle, nous avons  $\mathcal{T}_2 = 0$  et la condition

$$\|\mathcal{T}_3\| M_{\mathcal{F}} \leq 1 \quad (4.30)$$

est suffisante pour la convergence des itérations de Picard. Dans le cas où  $\omega^\dagger = \omega^\ddagger = 0$ , il suffit d'avoir

$$\|\mathcal{T}_2\|M_{\text{mob}} + \|\mathcal{T}_3\|M_{\mathcal{F}} \leq 1. \quad (4.31)$$

La norme de  $\mathcal{T}_3$  apparaît dans les conditions 4.30 et 4.31. Comme cette matrice est diagonale par blocs (grâce à la définition judicieuse de  $\mathcal{F}$ ), ses valeurs propres sont celles des sous-matrices situées sur sa diagonale. Ceci permet de calculer le rayon spectral de  $\mathcal{T}_3$  et d'en déduire les conditions suffisantes de convergence dans chaque cas. Pour cela, nous avons besoin du rayon spectral de  $(\Delta t \mathcal{P})^{-1}$ , que nous pouvons obtenir directement dans le cas sans diffusion-dispersion, qui amène

$$\rho((\Delta t \mathcal{P})^{-1}) = \frac{1}{1 + \frac{\alpha U \Delta t}{\omega \Delta h}}. \quad (4.32)$$

Les conditions suffisantes pour la convergence dans les différentes configurations en sont alors déduites et reportées dans le tableau 4.2.

Nous pouvons constater que la condition suffisante n'est jamais satisfaite lorsque la porosité est nulle dans une zone de Nernst, indépendamment de la valeur de la constante  $M_{\mathcal{F}}$ , puisque nous devons considérer  $M_{\text{mob}} \geq 1$ . En pratique, nous observons des cas où même avec un pas de temps prenant des valeurs extrêmement faibles, les itérations de couplage avec la méthode de Picard divergent. Il s'avère nécessaire pour traiter ces cas d'utiliser une méthode alternative qui ait de meilleures propriétés de convergence.

En résumé, OPTIPUR résout séparément la chimie et le transport et itère pour réduire l'erreur créée par cette séparation. Les itérations de couplage suivant la méthode de Picard convergent dans la plupart des configurations, moyennant une éventuelle limitation sur le pas de temps. Cependant, d'une part un nombre élevé d'itérations peut être nécessaire pour réduire suffisamment cette erreur et d'autre part certaines configurations interdisent l'utilisation de la méthode de Picard car elle diverge systématiquement. Nous allons voir que la méthode d'Anderson permet de remédier à ces inconvénients, mais commençons par présenter cette méthode et son positionnement par rapport aux méthodes de Picard et de Newton.

TABLEAU 4.2 – Conditions nécessaires à la convergence des itérations de Picard.

Mode de transport	Condition suffisante à la convergence de la méthode de Picard	$D_{td} = 0$
Pas de limitation au transfert de masse	$\rho(\mathbf{I} - (\Delta t \mathbf{P})^{-1}) \leq \frac{1}{M_{\text{immob}}}$	si $\frac{M_{\text{immob}}}{\omega \Delta h} > 1$ , $\Delta t \leq \frac{\alpha U (M_{\text{immob}} - 1)}{\alpha a_s^{\dagger} M_{\mathcal{F}}}$
Lit simple, porosité non nulle pour la zone de Nernst	$\max\left(\alpha \frac{a_s^{\dagger}}{\omega} \Delta t \rho((\Delta t \mathbf{P})^{-1}), \alpha \frac{a_s^{\dagger}}{\omega^{\dagger}} \Delta t\right) \leq \frac{1}{M_{\mathcal{F}}}$	$\Delta t \leq \frac{\omega^{\dagger}}{\alpha a_s^{\dagger} M_{\mathcal{F}}}$ et si $a_s^{\dagger} M_{\mathcal{F}} - \frac{U}{\Delta h} \geq 0$ $\Delta t \leq \frac{\omega \Delta h}{\alpha (a_s^{\dagger} M_{\mathcal{F}} \Delta h - U)}$
Lit simple, porosité nulle pour la zone de Nernst	$M_{\text{mob}} + M_{\mathcal{F}} \max\left(\alpha \frac{a_s^{\dagger}}{\omega} \Delta t \rho((\Delta t \mathbf{P})^{-1}), \alpha a_s^{\dagger} \Delta t\right) \leq 1$	Instable
Lit mélangé, porosité non nulle pour les zones de Nernst	$\max\left(\alpha \frac{a_s^{\dagger} + a_s^{\ddagger}}{\omega} \Delta t \rho((\Delta t \mathbf{P})^{-1}), \alpha \frac{a_s^{\dagger}}{\omega^{\dagger}} \Delta t, \alpha \frac{a_s^{\ddagger}}{\omega^{\dagger}} \Delta t\right) \leq \frac{1}{M_{\mathcal{F}}}$	$\Delta t \leq \frac{\omega^{\dagger}}{\alpha a_s^{\dagger} M_{\mathcal{F}}}$ et $\Delta t \leq \frac{\alpha a_s^{\ddagger} M_{\mathcal{F}}}{\omega^{\dagger}}$ et si $a_s^{\dagger} M_{\mathcal{F}} - \frac{U}{\Delta h} \geq 0$ $\Delta t \leq \frac{\omega \Delta h}{\alpha ((a_s^{\dagger} + a_s^{\ddagger}) M_{\mathcal{F}} \Delta h - U)}$
Lit mélangé, porosité non nulle pour les zones de Nernst	$M_{\text{mob}} + M_{\mathcal{F}} \max\left(\alpha \frac{a_s^{\dagger} + a_s^{\ddagger}}{\omega} \Delta t \rho((\Delta t \mathbf{P})^{-1}), \alpha a_s^{\dagger} \Delta t, \alpha a_s^{\ddagger} \Delta t\right) \leq 1$	Instable

### 4.3 Présentation de la méthode d'Anderson

La méthode proposée par Anderson (ANDERSON, 1965) s'applique aux itérations de point fixe  $g(x) = x$  et consiste à utiliser les résultats de  $m$  itérations précédentes, pour déterminer une valeur  $x^{n+1}$  telle que  $g(x^{n+1})$  soit plus proche de la solution que  $g(x^n)$ . Cette méthode est appliquée depuis longtemps dans les calculs de structure électronique, et a récemment trouvé de nombreuses applications dans un domaine plus vaste, y compris des problèmes d'advection-diffusion (LIPNIKOV et collab., 2013) ou de transport en milieu insaturé (LOTT et collab., 2012).

Anderson définit

$$u^n = x^n + \sum_{i=1}^m \theta_i (x^{n-i} - x^n) \quad (4.33)$$

$$v^n = g(x^n) + \sum_{i=1}^m \theta_i (g(x^{n-i}) - g(x^n)), \quad (4.34)$$

ainsi que le produit interne pondéré de deux vecteurs  $u$  et  $v$  de longueur  $N$

$$\langle u, v \rangle = \sum_{i=1}^N u_i v_i w_i, \quad (4.35)$$

où les poids  $w_i$  sont positifs et finalement un résiduel linéarisé

$$\mathfrak{R}^n = \frac{1}{2} \langle v^n - u^n, v^n - u^n \rangle. \quad (4.36)$$

La méthode d'Anderson consiste à déterminer les  $\theta_i$  tels que  $\mathfrak{R}^n$  soit minimal, ce qui correspond à résoudre un problème d'optimisation. En admettant que  $u^n$  et  $v^n$  sont assez proches du point fixe  $x^\diamond$  et vérifient donc

$$g(u^n) \approx u^n, \quad (4.37)$$

et

$$g(v^n) - g(u^n) \propto v^n - u^n \quad (4.38)$$

d'où

$$g(v^n) - v^n \propto v^n - u^n. \quad (4.39)$$

Ainsi, en minimisant la distance entre  $v^n$  et  $u^n$ , nous minimisons la distance extrapolée entre  $g(v^n)$  et  $v^n$ . Il s'agit donc de résoudre un problème de moindres carrés : trouver les  $\theta_i$  tels que

$$\sum_{i=1}^N w_i \left( (g(x^n) - x^n + \sum_{i=1}^m \theta_i (g(x^{n-i}) - x^{n-i})) \right)_i^2 \quad (4.40)$$

soit minimal. L'idée sous-jacente à la méthode d'Anderson est donc particulièrement simple.

La valeur  $x^{n+1}$  à utiliser pour l'itération suivante est finalement obtenue en incorporant un paramètre de relaxation  $\beta_A$  compris entre 0 et 1.

$$x^{n+1} = u^n + \beta_A (v^n - u^n). \quad (4.41)$$

Dans le calcul de l'erreur linéarisée, les résultats de  $m$  itérations précédentes sont pris en compte. Pour  $m = 0$ , la méthode d'Anderson se réduit à une itération de Krasnoselskij (BERINDE, 2007). Si en plus  $\beta_A = 1$ , nous retrouvons l'itération de Picard. Nous noterons que seules les itérations passées peuvent être prises en considération, ce qui implique  $m \leq n - 1$ . Ainsi, les informations issues des  $m$  itérations précédentes sont utilisées pour déterminer une combinaison linéaire optimale des informations issues des itérations précédentes. D'après Anderson,  $\beta_A = 0$  est un choix à éviter. En effet, dans ce cas  $x^{n+1}$  est une simple combinaison linéaire des itérés précédents et reste donc confinée dans le sous-espace défini par ces vecteurs, qui ne contient pas forcément la

solution exacte. En pratique,  $\beta_A = 1$  est la valeur recommandée par Anderson, à moins que des tests empiriques ne montrent de meilleures performances pour une valeur plus faible.

Les poids  $w_i$  qui apparaissent dans l'équation 4.35 peuvent être utilisés quand les vecteurs  $x$  contiennent des valeurs d'ordres de grandeur très différents. Sans pondération, c'est à dire avec  $w_i = 1$ , le résiduel linéarisé correspond à une erreur absolue. Pour minimiser une erreur relative, il faut choisir  $w_i$  de façon à donner plus de poids aux composants dont l'ordre de grandeur est petit.

Anderson mentionne clairement que le problème à optimiser peut devenir mal conditionné au fil des itérations. En effet, si le processus itératif converge, les vecteurs successifs  $x^n$  seront de plus en plus proches et les différences  $x^{n-i} - x^n$  tendront vers 0 pour  $i$  petit, alors qu'elles peuvent être beaucoup plus importantes pour  $i$  proche du nombre d'itérations déjà effectué. Il est cependant possible de ne prendre en compte dans le problème d'optimisation que les itérations les plus récentes ( $m$  faible et inférieur au nombre d'itérations déjà effectuées) pour maintenir un conditionnement acceptable.

#### 4.4 Reformulation de la méthode d'Anderson et stratégie de résolution

La formulation d'Anderson présente l'inconvénient de devoir recalculer les différences  $x^{n-i} - x^n$  et  $g(x^{n-i}) - g(x^n)$  à chaque itération, c'est pourquoi il est plus pratique d'utiliser une formulation équivalente proposée par EYERT (1996) et adoptée systématiquement depuis (FANG et SAAD, 2009 ; TOOTH et KELLEY, 2015 ; WALKER et NI, 2011) :

$$u^n = x^n - \sum_{j=0}^{m-1} \vartheta_j (x^{n-j} - x^{n-j-1}) \quad (4.42)$$

$$v^n = g(x^n) - \sum_{j=0}^{m-1} \vartheta_j (g(x^{n-j}) - g(x^{n-j-1})). \quad (4.43)$$

Les coefficients  $\vartheta_j$  sont reliés aux  $\theta_i$  par

$$\vartheta_j = \sum_{i=j+1}^m \theta_i. \quad (4.44)$$

Introduisons quelques notations :

$$E^j = g(x^j) - x^j \quad (4.45)$$

$$\Delta X^j = x^j - x^{j-1} \quad (4.46)$$

$$\Delta E^j = E^j - E^{j-1} \quad (4.47)$$

$$\Delta E = [\Delta E^{n-m+1} \dots \Delta E^n] \quad (4.48)$$

$$\Delta X = [\Delta X^{n-m+1} \dots \Delta X^n] \quad (4.49)$$

$$\vartheta = (\vartheta_1 \dots \vartheta_m)^T. \quad (4.50)$$

Nous obtenons alors

$$v^n - u^n = g(x^n) - x^n - \sum_{j=0}^{m-1} \vartheta_j \left( (g(x^{n-j}) - x^{n-j}) - (g(x^{n-j-1}) - x^{n-j-1}) \right) \quad (4.51)$$

$$= E^n - \Delta E \vartheta. \quad (4.52)$$

Ainsi, il suffit à chaque itération d'ajouter une colonne à droite dans les matrices  $\Delta E$  et  $\Delta X$ . Le résiduel linéarisé défini par Anderson devient

$$\mathfrak{R}^n = \frac{1}{2} \langle E^n - \Delta E \vartheta, E^n - \Delta E \vartheta \rangle. \quad (4.53)$$

En définissant une matrice diagonale  $\mathbf{W}$  qui contient les poids  $w_i^{\frac{1}{2}}$ , on peut exprimer le problème de minimisation équivalent à 4.40 sous la forme

$$\min_{\vartheta} \|\mathbf{W}\mathbf{E}^n - \mathbf{W}\Delta\mathbf{E}\vartheta\|_2^2. \quad (4.54)$$

Une fois déterminée la combinaison optimale issue des itérations précédentes, l'itéré suivant est obtenu par

$$x^{n+1} = x^n + \beta_A \mathbf{E}^n - (\Delta\mathbf{X} + \beta_A \Delta\mathbf{E}) \vartheta. \quad (4.55)$$

Comme la matrice  $\Delta\mathbf{E}$  contient par conception des colonnes dont la norme sera de plus en plus petite au fur et à mesure des itérations (dans la mesure où la distance au point fixe diminue), il faut minimiser le résiduel linéarisé  $\mathfrak{R}^n$  avec une méthode numérique susceptible de gérer un problème mal conditionné (BJÖRCK, 1996). FANG et SAAD (2009), ainsi que WALKER et NI (2011) ont discuté les différentes méthodes de résolution possibles. Dans le cas particulier d'OPTIPUR, les lignes de  $\Delta\mathbf{E}$  et  $\Delta\mathbf{X}$ , qui correspondent à différentes espèces chimiques dans différents volumes, sont susceptibles d'avoir des normes très différentes car les concentrations varient typiquement de plusieurs ordres de grandeur dans les problèmes traités par OPTIPUR. Nous avons ici opté pour une décomposition  $\mathbf{QR}$  avec permutation de colonnes permettant de déterminer le rang et tri des lignes par norme décroissante préalable à la décomposition, qui est aussi performante qu'une permutation complète (HIGHAM, 2000). Une décomposition en valeurs singulières (SVD), bien que plus précise, est plus coûteuse en temps de calcul et les quelques essais menés n'ont pas montré de gain. Une simple décomposition  $\mathbf{QR}$  présente le risque d'une précision insuffisante mais permettrait probablement d'utiliser une stratégie de mise à jour de la décomposition à chaque ajout de colonne qui serait bien plus rapide que le calcul de la décomposition complète à chaque itération. Un autre avantage de la décomposition  $\mathbf{QR}$  est qu'il est pratique d'y ajouter une ou des contraintes de positivité sur les concentrations comme nous le verrons plus loin 4.6.2. Pour tester l'accélération d'Anderson dans OPTIPUR, c'est la librairie eigen (GUENNEBAUD, JACOB et OTHERS, 2010) qui a été utilisée.

Il s'agit donc de déterminer une décomposition de la forme

$$\Pi_{pL} \mathbf{W} \Delta \mathbf{E} \Pi_{pC} = \mathbf{QR}, \quad (4.56)$$

où  $\Pi_{pC}$  est une matrice de permutation de colonnes,  $\Pi_{pL}$  est une matrice de permutation de lignes,  $\mathbf{Q}$  est une matrice orthogonale et  $\mathbf{R}$  est une matrice triangulaire supérieure. La solution du problème d'optimisation, dans le cas où  $\mathbf{W}\Delta\mathbf{E}$  est de rang plein, est alors obtenue par

$$\vartheta = \Pi_{pC} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{Q}^T \Pi_{pL} \mathbf{W} \mathbf{E}^n. \quad (4.57)$$

Dans le cas où la matrice  $\mathbf{W}\Delta\mathbf{E}$  est de rang déficient ou plus probablement très proche d'une telle matrice, cela peut être détecté lors du calcul de la décomposition  $\mathbf{QR}$  et il est possible de supprimer la colonne la plus à gauche de  $\mathbf{W}\Delta\mathbf{E}$ , qui correspond à l'itération la plus ancienne prise en compte pour l'accélération d'Anderson, jusqu'à obtenir une matrice de rang plein. La solution au problème d'optimisation est alors obtenue comme précédemment.

Les poids  $w_i$  doivent être choisis de façon à limiter la raideur du système à optimiser. Un choix simple consiste à prendre  $w_i$  égal à l'inverse du carré de la concentration totale au pas de temps précédent. En considérant que les concentrations totales varient peu sur un pas de temps, cela permet de travailler avec des concentrations relatives. Une autre alternative consiste à utiliser les concentrations totales obtenues à l'itération précédente.

EYERT (1996) a mis en évidence le lien de cette méthode avec d'autres approches de type quasi-Newton et en particulier la méthode de Broyden (GRIEWANK, 2012). Pour FANG et SAAD (2009), la méthode d'Anderson est un membre particulier de la famille des méthodes de Broyden. En effet, celles-ci consistent en une mise à jour de rang  $m$  du jacobien estimé ou de son inverse à chaque itération, suivant  $m$  conditions de sécante et une non variation le long des directions orthogonales aux sécantes. Ainsi, dans le cas d'une mise à jour de l'inverse du Jacobien  $\mathbf{G}^{n-m}$ , le nouvel itéré est obtenu par la formule

$$x^{n+1} = x^n - \mathbf{G}^{n-m} \mathbf{E}^n - (\Delta\mathbf{X} - \mathbf{G}^{n-m} \Delta\mathbf{E}) \vartheta. \quad (4.58)$$

En choisissant  $\mathbf{G}^{n-m} = -\beta_A \mathbf{I}$ , où  $\mathbf{I}$  est la matrice identité, les équations 4.55 et 4.58 sont identiques. L'approximation de l'inverse du Jacobien est alors :

$$\mathbf{G}^n = -\beta_A \mathbf{I} + (\Delta \mathbf{X} + \beta_A \Delta \mathbf{E}) \Pi_{pC} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{Q}^T \Pi_{pL} \mathbf{W}. \quad (4.59)$$

Il est important de noter que si la matrice  $\mathbf{G}^{n-m}$  n'est pas choisie proportionnelle à  $\mathbf{I}$ , le nouvel itéré n'est plus une simple combinaison linéaire des  $x_i$  et  $g(x_i)$  précédents et n'est donc pas assuré de vérifier les relations de conservation.

TOTH et KELLEY (2015) ont récemment démontré la convergence locale de la méthode d'Anderson avec un nombre arbitraire d'itérations précédentes prises en compte lorsque l'application de point fixe est contractante et que les coefficients  $\vartheta$  sont bornés. La première condition garantit également la convergence de l'itération de point fixe. La convergence de la méthode d'Anderson pour une application non contractante n'a à notre connaissance pas été démontrée, même si elle a été constatée sur certains exemples (WALKER et NI, 2011).

## 4.5 Application à OPTIPUR

L'itération à accélérer dans OPTIPUR avec la méthode d'Anderson est celle qui consiste à réduire l'erreur due à la séparation des opérateurs de chimie et de transport. La figure 4.1 donne le schéma de principe de l'itération de couplage sans accélération, c'est à dire suivant la méthode itérative de Picard. Pour chaque espèce de base et dans chaque volume, l'opérateur de chimie a pour entrée la concentration totale de chaque espèce et pour sortie la fraction mobile et/ou le flux dans le cas d'une limitation du transfert de masse. L'opérateur de transport a pour entrées les concentrations totales, les fractions mobiles ou les flux et pour sortie une concentration totale.

Comme l'opérateur de chimie ne modifie pas les concentrations totales, en pratique l'opérateur de transport n'a besoin des concentrations totales que lors de la première itération d'un pas de temps. Il apparaît donc *a priori* possible de situer l'accélération d'Anderson à deux emplacements différents. Le premier se situe entre le calcul de transport et le calcul de chimie, le vecteur  $x$  contenant les concentrations totales dans chaque volume et pour chaque espèce de base. La fonction  $g$  correspond alors à l'application successive d'un calcul de chimie et d'un calcul de transport. Cette configuration est présentée sur la figure 4.2.

La seconde possibilité est d'accélérer la séquence de vecteurs constituée des concentrations mobiles ou des flux, c'est à dire d'appliquer la méthode d'Anderson après le calcul de chimie et avant le transport, comme indiqué sur la figure 4.3. Pour un transport sans limitation au transfert de masse, le vecteur à accélérer, que l'on désigne par  $\underline{x}$  pour éviter la confusion avec les concentrations totales, contiendra les concentrations mobiles issues du calcul de chimie. En cas de limitation au transfert de masse avec  $\omega^\dagger$  et  $\omega^\ddagger$  non nuls,  $\underline{x}$  sera constitué par les flux  $\mathcal{F}$ , alors que si  $\omega^\dagger$  et  $\omega^\ddagger$  sont nuls,  $\underline{x}$  devra contenir à la fois les flux et les concentrations mobiles, puisque le transport dépend des deux.

Que la méthode soit appliquée aux concentrations totales, aux fractions mobiles ou au flux, il est indispensable que les nouveaux itérés produits conservent la masse et la charge. Il s'agit donc de déterminer une combinaison linéaire  $x^{n+1}$  des  $x^{n-i}$  et  $g(x^{n-i})$  précédents, sensée être plus proche du point fixe  $x^\diamond$  que  $g(x^n)$ . Il est important de noter qu'une telle combinaison linéaire conserve à la fois la masse et l'électroneutralité, qu'il est indispensable de ne pas dégrader. Cela n'est toutefois valable que si l'ensemble des concentrations totales dans tous les volumes sont incluses dans le vecteur  $x$ . En effet, si le calcul d'accélération ne concerne que certains volumes, la conservation de la masse dans l'ensemble du système sera perdue. De même, si les concentrations totales des différentes espèces de base sont accélérées séparément, l'électroneutralité n'est pas maintenue. La longueur du vecteur  $x$  sera donc égale au produit du nombre de nœuds dans le système par le nombre de composants de base, donc typiquement plusieurs centaines d'éléments.

Utiliser la méthode d'Anderson pour accélérer les flux plutôt que les concentrations totales présente l'avantage de réduire significativement le nombre de lignes de la matrice  $\Delta \mathbf{E}$ , de moitié pour un lit simple et d'un tiers pour un lit mélangé, si  $\omega^\dagger$  et  $\omega^\ddagger$  ne sont pas nuls. Dans le cas contraire,

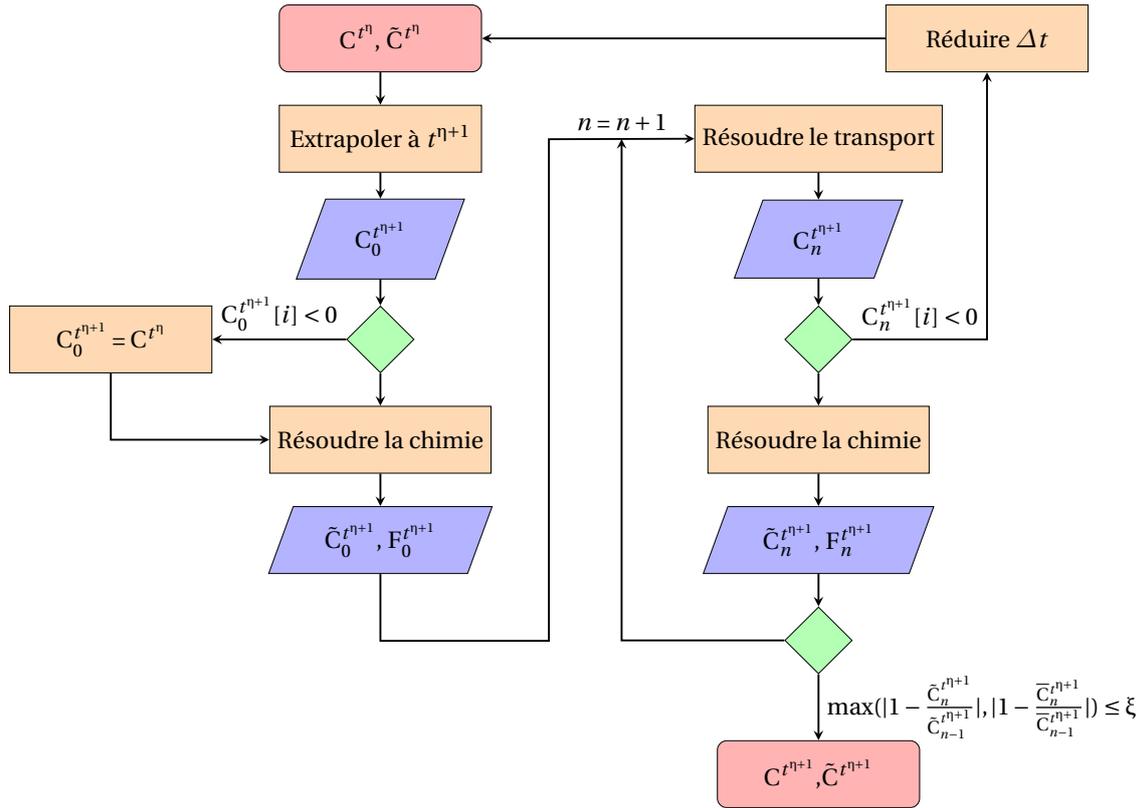


FIGURE 4.1 – Schéma de principe du couplage chimie-transport classique.

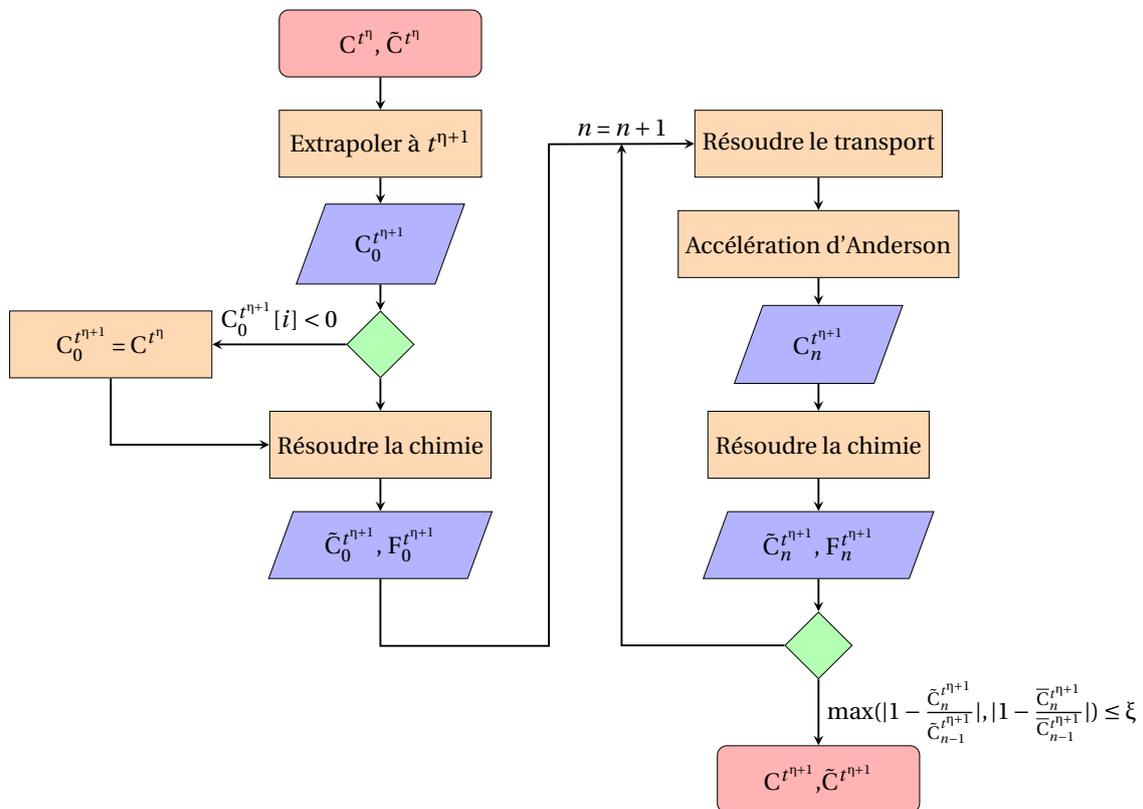


FIGURE 4.2 – Schéma de principe du couplage chimie-transport avec l'accélération d'Anderson agissant sur les concentrations totales.

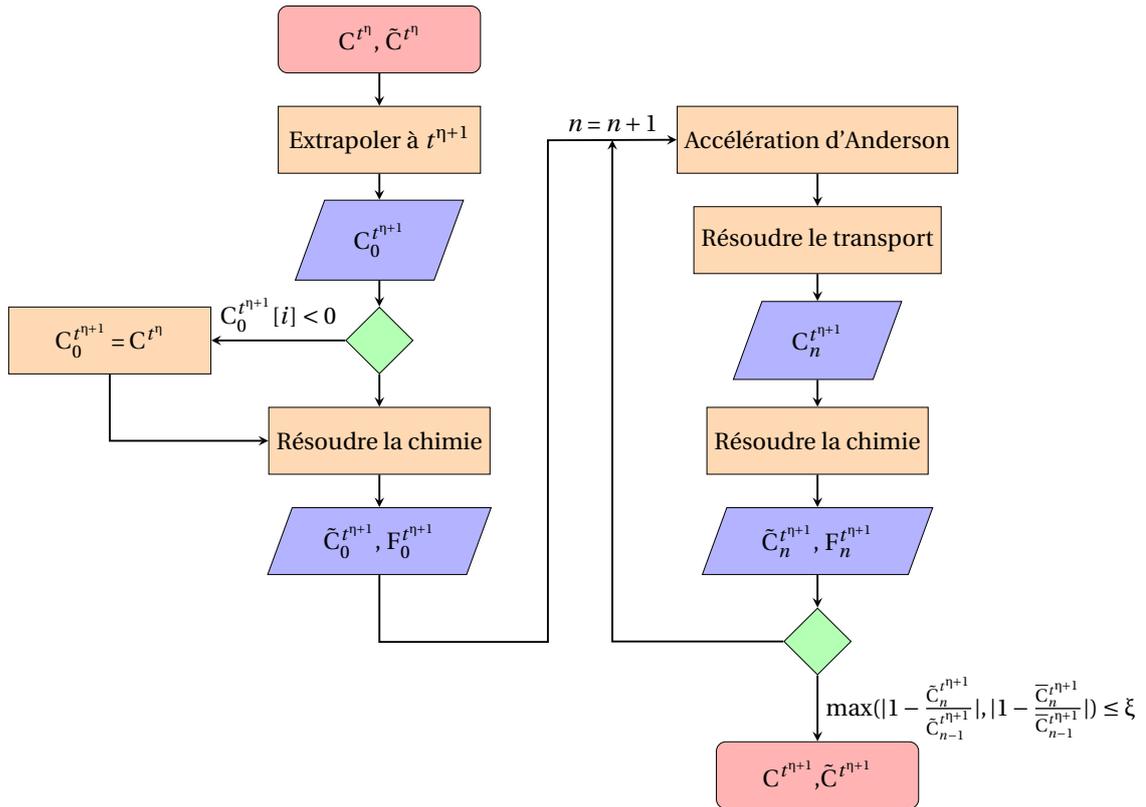


FIGURE 4.3 – Schéma de principe du couplage chimie-transport avec l'accélération d'Anderson située après le calcul de chimie.

le nombre de lignes est augmenté. Il n'est pas *a priori* évident que les ordres de grandeur des flux soient moins dispersés que ceux des concentrations totales et que le problème soit numériquement plus favorable. Par contre, la méthode d'Anderson appliquée aux concentrations totales présente l'avantage d'une intégration plus aisée des contraintes de positivité sur les concentrations, comme nous allons le voir par la suite. A titre expérimental, les deux possibilités ont été intégrées dans OPTIPUR, afin de pouvoir comparer leurs performances.

Il pourrait être tentant d'appliquer l'accélération d'Anderson simultanément aux deux emplacements cités plus haut, en espérant obtenir une meilleure accélération de la convergence. Cela reviendrait cependant à une fonction  $g$  qui serait bien plus compliquée, avec des résultats difficiles à prévoir. Nous n'allons donc pas explorer cette possibilité.

## 4.6 Ajout de contraintes pour éviter les concentrations négatives

Un inconvénient important du découplage des opérateurs de chimie et de transport est le risque de générer à l'issue du calcul de transport des concentrations totales négatives non physiques et inacceptables pour le calcul de chimie. Ainsi, le vecteur  $x$  contient les concentrations totales en espèces de base aux différents nœuds, dont seule une fraction est autorisée à prendre des valeurs négatives. On peut ainsi définir un vecteur  $\epsilon_{\text{neg}}$  de même longueur que  $x$  et dont les valeurs  $\epsilon_{\text{neg}i}$  sont égales à 0 si la concentration totale peut être négative et à 1 dans le cas contraire. La contrainte sur les concentrations totales peut s'écrire

$$\epsilon_{\text{neg}} \cdot x_{n+1} \geq 0. \quad (4.60)$$

Nous allons dans un premier temps présenter l'origine de ces concentrations négatives, ainsi que les moyens de les éviter dans le cas général, puis dans le cadre de l'accélération d'Anderson.

#### 4.6.1 Origine des concentrations négatives

Les concentrations totales des espèces de base ne peuvent pas dans tous les cas prendre des valeurs négatives. Or, dans certaines situations, le résultat de l'étape de transport comprend de telles concentrations négatives. En effet, en raison de la séparation des opérateurs de transport et de chimie, le transport est résolu à chimie constante, et il peut arriver que la concentration fixée conduise à des concentrations négatives. En guise d'exemple, considérons la situation initiale où la résine est dans l'eau pure et la circulation du fluide commence. Lors de la première étape de transport, les parties fixées sont nulles sauf pour l'espèce fixée initialement dans la résine. En conséquence, le transport par advection est maximal, comme si la résine n'était pas réactive. Lors de l'étape de chimie, prenons l'hypothèse d'une fixation forte des espèces qui arrivent. La concentration totale restera inchangée, mais la concentration fixée deviendra cette fois importante. Lors de la seconde itération, la partie fixée sera non nulle et le transport par advection sera moins efficace, car les parties mobiles seront moins élevées. Il y aura donc moins de transport advectif d'espèces qui peuvent se fixer. Pour les volumes de contrôle situés à une certaine profondeur dans le lit de résine, il est possible que la nouvelle concentration totale devienne inférieure à la concentration immobile, dans ce cas des concentrations mobiles négatives apparaissent. Elles ne posent pas de problème tant que la concentration totale reste positive, puisque seule cette dernière est utilisée comme grandeur d'entrée dans le calcul de chimie. Par contre, une concentration totale négative n'est (hors exceptions) pas acceptable par le module de chimie.

Comme ces concentrations négatives indues ne sont pas toujours évitables, en particulier en raison d'erreurs d'arrondi, le module de chimie, plutôt que d'arrêter le calcul, multiplie ces concentrations négatives par  $-0,1$ , ce qui les rend positives. Ce traitement permet au calcul de se réaliser, mais si l'espèce de base concernée est chargée, l'électroneutralité est temporairement perdue. Normalement, la poursuite du couplage chimie-transport permet de rétablir l'électroneutralité, qui doit être vérifiée par la solution. Cependant, en fonction du critère choisi pour l'arrêt des itérations de couplage chimie-transport, un résiduel d'écart à la neutralité peut subsister, comme illustré dans les exemples suivants. L'électroneutralité est dans ce cas moins strictement respectée que si les concentrations négatives avaient été évitées. Ces dernières peuvent être évitées d'une façon simple, en cherchant leur présence à chaque itération. En cas de détection, le pas de temps  $\Delta t$  peut être réduit et l'itération de couplage redémarrée à partir des résultats au pas de temps précédent. Cette méthode est relativement efficace et applicable avec la méthode de Picard, mais conduit en pratique à des pas de temps très faibles qui pénalisent le temps de calcul, voire même à un échec du calcul si  $\Delta t$  devient inférieur à la microseconde. Nous allons voir comment les contraintes de positivité des concentrations s'intègrent élégamment à l'accélération d'Anderson.

#### 4.6.2 Intégration des contraintes de positivité dans l'accélération d'Anderson

Pour éviter des concentrations totales négatives, il est tout à fait possible d'ajouter des contraintes au problème d'optimisation de l'accélération d'Anderson appliquée aux concentrations totales. Ainsi, le problème devient

$$\min_{\vartheta} \|\mathbf{W}\mathbf{E}^n - \mathbf{W}\Delta\mathbf{E}\vartheta\|_2^2 : \epsilon_{\text{neg}} \cdot (x^n + \beta_A \mathbf{E}^n) - \epsilon_{\text{neg}} \cdot (\Delta\mathbf{X} + \beta_A \Delta\mathbf{E}) \vartheta \geq 0. \quad (4.61)$$

Il s'agit là d'un problème de programmation quadratique avec contraintes d'inégalité. Ces dernières définissent l'espace des solutions admissibles et peuvent chacune être active si  $x_i^{n+1} = 0$  ou inactive si  $x_i^{n+1} > 0$ . De nombreuses méthodes sont disponibles pour résoudre les problèmes de programmation quadratique. Nous avons ici choisi d'utiliser la méthode de [GOLDFARB et IDNANI \(1983\)](#), qui tolère des contraintes linéairement dépendantes ([POWELL, 1985](#)). Cependant, en raison de la précision finie des calculs numériques, les contraintes actives ne sont pas strictement respectées :  $x_i^{n+1} = e_i$ , où  $e_i$  représente l'erreur numérique, qui est petite en valeur absolue, mais dont le signe n'est pas déterminé. Pour s'assurer de la positivité des  $x_i^{n+1}$ , il faudrait ainsi borner l'erreur numérique, ce qui risque d'augmenter la complexité des calculs. Nous avons plutôt décidé de restreindre la diminution des concentrations totales à un facteur  $10^6$  entre deux itérations, ce

qui permet en pratique d'éviter les concentrations négatives, tout en ne ralentissant pas trop les calculs. Le problème d'optimisation à résoudre dans OPTIPUR devient finalement

$$\min_{\vartheta} \|\mathbf{W}\mathbf{E}^n - \mathbf{W}\Delta\mathbf{E}\vartheta\|_2^2 : \epsilon_{\text{neg}} \cdot (x^n + \beta_A \mathbf{E}^n) - \epsilon_{\text{neg}} \cdot (\Delta\mathbf{X} + \beta_A \Delta\mathbf{E}) \vartheta \geq 10^{-6} \epsilon_{\text{neg}} \cdot x^n. \quad (4.62)$$

Dans le cas où l'accélération d'Anderson est appliquée aux concentrations mobiles ou aux flux, il s'agit d'obtenir des concentrations totales non négatives après l'application de l'opérateur transport. Pour éviter de la confusion dans les notations, nous allons désigner le vecteur auquel l'accélération d'Anderson est appliquée par  $\underline{x}$  et l'erreur associée par  $\underline{E}$ . En fonction des cas, ce vecteur peut contenir les concentrations mobiles ou les flux. Les matrices équivalentes à  $\Delta\mathbf{X}$  et  $\Delta\mathbf{E}$  sont respectivement  $\underline{\Delta\mathbf{X}}$  et  $\underline{\Delta\mathbf{E}}$ . La contrainte de positivité peut s'écrire sous la forme :

$$\epsilon_{\text{neg}} \cdot \mathcal{T}(\underline{x}^{n+1}) \geq 0. \quad (4.63)$$

Il est pratique de définir  $\underline{y}$  comme étant le vecteur des concentrations totales qui sont obtenues en utilisant le résultat de l'itération précédente avec un facteur d'amortissement  $\beta_A$

$$\underline{y}^n = \mathcal{T}(\underline{x}^n + \beta_A \underline{E}^n). \quad (4.64)$$

En utilisant l'équation 4.55 adaptée aux notations courantes et le fait que l'opérateur de transport est linéaire, on obtient :

$$\epsilon_{\text{neg}} \cdot (\mathcal{T}(\underline{x}^n + \beta_A \underline{E}^n) - \mathcal{T}(\underline{\Delta\mathbf{X}} + \beta_A \underline{\Delta\mathbf{E}}) \vartheta) \geq 0, \quad (4.65)$$

ce qui revient à

$$\epsilon_{\text{neg}} \cdot (\underline{y} - \underline{\Delta\mathbf{Y}} \vartheta) > 0, \quad (4.66)$$

la matrice  $\underline{\Delta\mathbf{Y}}$  étant construite de façon similaire à  $\underline{\Delta\mathbf{E}}$ , par ajout d'une colonne à droite à chaque itération (et suppression d'une colonne à gauche si le nombre d'itérations à garder en mémoire pour l'accélération est atteint ou si la matrice  $\Delta\mathbf{E}$  est trop mal conditionnée).

Toujours dans le cas où l'accélération est appliquée aux flux, il est possible de rencontrer des concentrations négatives non physiques à l'issue du calcul de transport lors de la seconde itération, c'est à dire alors qu'aucune itération passée n'a été mémorisée. La procédure d'Anderson revient à ce stade à utiliser un simple facteur d'amortissement, qu'il faudra alors ajuster pour éviter les concentrations négatives. Comme ce facteur d'amortissement ajusté entre dans le calcul de  $\underline{y}$ , il convient de le garder constant jusqu'à la convergence.

Finalement, les deux possibilités d'application de l'accélération d'Anderson conduisent à des contraintes de non négativité qui peuvent s'exprimer sous une forme similaire. Si l'accélération est appliquée aux flux, il est nécessaire de réaliser un calcul de transport supplémentaire pour obtenir  $\underline{y}$ . Cela n'est pas spécialement pénalisant, car ce calcul est très rapide par rapport aux calculs de chimie.

### 4.6.3 Limites de l'approche

L'approche consistant à ajouter des contraintes au problème d'optimisation dans la méthode d'accélération d'Anderson a une limite indépassable : elle ne peut être couronnée de succès que si le système de contraintes a une solution. Dans les essais que nous avons menés, les cas de système insoluble correspondent à un nombre d'itérations précédentes mémorisées trop faible, qui limite le nombre de contraintes actives. La "mémoire" dans la méthode d'Anderson peut être limitée soit par l'utilisateur puisqu'elle est traitée dans OPTIPUR comme un paramètre d'entrée, soit pour maintenir un conditionnement acceptable du problème d'optimisation. Mémoriser de trop nombreuses itérations précédentes conduit à augmenter le temps de calcul de la décomposition  $\mathbf{QR}$ , c'est pourquoi l'utilisateur peut vouloir en limiter le nombre. Nous avons de plus vu plus haut que la méthode d'Anderson conduit à des erreurs  $E$  de plus en plus faibles et donc à une matrice  $\Delta\mathbf{E}$  dont les colonnes situées à gauche qui correspondent aux itérations les plus anciennes ont

une norme bien plus élevée que les colonnes de droite qui correspondent aux itérations récentes. Dans les cas les plus prononcés, la matrice  $\Delta E$  est proche d'être numériquement singulière, ce qui implique que la solution au problème d'optimisation avec contraintes sera entachée d'erreurs numériques importantes : les contraintes ne seront pas respectées strictement et la solution pourra être éloignée de l'optimum réel. C'est pour éviter cette situation qui conduirait à une efficacité dégradée de l'accélération d'Anderson que, si nécessaire, une ou des colonnes à gauche de  $\Delta E$  sont supprimées, ce qui correspond à "oublier" les itérations les plus anciennes.

Il peut donc arriver que la stratégie d'ajout de contraintes soit vouée à l'échec, mais cette situation s'avère en pratique assez rare, sauf bien évidemment si le nombre d'itérations mémorisées est très faible.

## 4.7 Risque de stagnation des itérations

La méthode d'Anderson cherche à extrapoler le résiduel à la prochaine itération à partir des résultats des itérations précédentes et à le minimiser. Elle est appliquée ici sur des concentrations ou des flux qui sont couplés et peuvent varier de nombreux ordres de grandeur. De plus, les calculs de transport et surtout de chimie n'ont pas une précision infinie. En pratique, la performance de la méthode d'Anderson se dégrade très fortement lorsque les variations de concentration générées deviennent du même ordre de grandeur que la précision du calcul. Dans ce cas, l'extrapolation de l'erreur à l'itération suivante n'est plus fiable, ce qui ralentit très fortement la convergence. Comme c'est une erreur totale qui est minimisée, l'erreur relative la plus faible est généralement obtenue pour les concentrations ou flux les plus importants. Or une faible erreur relative sur les éléments les plus importants peut masquer une erreur relative beaucoup plus élevée sur les éléments plus petits.

Pour éviter que la stagnation d'un élément du vecteur ne ralentisse ou n'empêche l'amélioration des autres, il est possible, en admettant qu'on sache détecter ce phénomène, d'ajouter une contrainte au système à optimiser pour imposer une variation faible ou nulle de cet élément dans le prochain itéré (d'une façon similaire à ce qui est décrit plus haut pour éviter les concentrations négatives), ce qui devrait limiter son influence sur les autres éléments. Si cette contrainte est maintenue lors des itérations suivantes et que d'autres éléments se mettent à stagner, le système formé par les différentes contraintes ajoutées risque de ne pas avoir de solution. Ainsi, le nombre de contraintes qui peuvent être ajoutées sous formes d'égalités est limité par le nombre d'itérations mémorisées. En utilisant des contraintes d'inégalité, il est possible d'en ajouter plus, mais le système risque d'être impossible à résoudre (contraintes incompatibles). L'ajout d'une contrainte de faible variation pour les éléments ayant déjà atteint une erreur relative très faible ne semble donc pas une piste viable.

Cette stagnation de la méthode d'Anderson peut être analysée dans le cadre des connaissances sur les erreurs générées par la méthode de Newton (HIGHAM, 2002 ; TISSEUR, 2001). Tisseur a ainsi considéré que l'itéré  $n + 1$  dans la méthode de Newton est en fait donné, en tenant compte des erreurs numériques, par

$$x^{n+1} = x^n - (\mathbf{J}(x^n) + \mathcal{E}^n)^{-1} (f(x^n) + e^n) + \varepsilon^n, \quad (4.67)$$

où  $e^n$  est l'erreur effectuée lors de l'évaluation de  $f(x^n)$ ,  $\mathcal{E}^n$  est l'erreur correspondant à l'évaluation de  $\mathbf{J}(x^n)$  et la résolution du système linéaire associé et  $\varepsilon^n$  est l'erreur lors du calcul final de  $x^{n+1}$ . Tisseur a démontré sous certaines conditions, que nous détaillerons par la suite, l'existence d'une précision limite, c'est à dire une erreur relative sur  $x$  en-dessous de laquelle la méthode de Newton n'est plus garantie de progresser. Cette précision limite dépend de la précision avec laquelle le résiduel  $f(x^n)$  est évalué, ainsi que de la norme de l'inverse du Jacobien exact  $\|\mathbf{J}^{-1}\|$ , mais pas de l'erreur correspondant à l'évaluation ou l'approximation du Jacobien, qui elle joue essentiellement sur la vitesse de convergence mais pas sur la précision. Les conditions énoncées par Tisseur sont les suivantes :

- il existe un point fixe  $x^\diamond$  tel que  $f(x^\diamond) = 0$ ,

- le Jacobien de  $f$  en  $x^\diamond$  n'est pas singulier et respecte  $u\|\mathbf{J}(x^\diamond)\|\|\mathbf{J}^{-1}(x^\diamond)\| \leq \frac{1}{8}$ ,  
où  $u$  est l'erreur d'arrondi des calculs en virgule flottante,
- il existe une fonction  $\mathcal{Y}(f, x^n, u)$  telle que  $\|\mathcal{E}^n\| \leq u\mathcal{Y}(f, x^n, u)$  et  $u\|\mathbf{J}^{-1}(x^\diamond)\|\mathcal{Y}(f, x^n, n, u) \leq \frac{1}{8}$   
pour tout  $n$ ,
- $\mathbf{J}$  est continue au sens de Lipschitz avec une constante  $\beta_A$  et le premier itéré  $x^0$  vérifie  $\beta_A\|\mathbf{J}^{-1}(x^\diamond)\|\|x^0 - x^\diamond\| \leq \frac{1}{8}$ .

Les deux dernières conditions reviennent à affirmer que l'approximation de l'inverse du Jacobien ne doit pas être trop mauvaise et que le point de départ de l'itération doit être suffisamment proche du point fixe. Lorsque toutes les conditions sont vérifiées, la séquence de  $x^n$  générée par la méthode de Newton a une erreur relative sur sa norme qui décroît jusqu'à la première itération pour laquelle

$$\frac{\|x^{n+1} - x^\diamond\|}{\|x^\diamond\|} \approx \frac{\|\mathbf{J}^{-1}(x^\diamond)\|}{\|x^\diamond\|} \Xi(f, x^\diamond, \bar{u}) + u, \quad (4.68)$$

où  $\Xi$  est une fonction (correspondant à l'erreur lors du calcul de  $f$ ) qui vérifie  $\|e^n\| \leq u\|f(x^n)\| + \Xi(f, x^n, \bar{u})$  et  $\bar{u}$  est l'erreur d'arrondi lors de l'évaluation de  $f$ , qu'on peut envisager distincte de  $u$  dans le cas de calculs en précision étendue.

Comme la méthode d'Anderson revient à une méthode de Newton avec un inverse du Jacobien approximé, le résultat de Tisseur pourrait lui être appliqué et les deux méthodes auraient au final la même précision limite, à condition que l'approximation ne soit pas trop mauvaise. Une conséquence immédiate serait que la précision limite n'est pas affectée par la pondération dans la méthode d'Anderson. Ainsi, l'utilisation de poids peut avoir un effet sur l'approximation du Jacobien, la fonction  $\mathcal{Y}$  et donc potentiellement sur une des conditions nécessaires à l'atteinte de la précision limite. Il est donc possible que la pondération conduise à l'échec de la méthode d'Anderson, sans pour autant améliorer ses performances en termes de précision. Nous noterons tout de même que comme la précision limite donnée par Tisseur est sur la norme de  $x$ , elle sera affectée par l'erreur relative sur les composants les plus grands en ordre de grandeur de  $x$ . La pondération pourrait quand même permettre de réduire l'erreur relative sur les petits composants de  $x$ .

Nous allons illustrer cette possibilité par un exemple, en partie tiré des travaux de Tisseur. Nous choisissons une fonction  $f$  qui va donner lieu à des erreurs d'arrondi lors de son évaluation et présente des composants qui diffèrent fortement en termes d'ordre de grandeur

$$f(x, y) = (x^{10} - 10x^9 + 45x^8 - 120x^7 + 210x^6 - 252x^5 + 210x^4 - 120x^3 + 45x^2 - 10x + 1 - 10^{-8}, 10^{-12}x - 0.5y + 10^{-12}) \quad (4.69)$$

Le point fixe de cette fonction est le couple  $(x^\diamond, y^\diamond) = (1 - 10^{-0.8}, 4.10^{-12} - 2.10^{-12.8})$ . Nous choisissons comme point de départ des itérations  $(0.84, 2.10^{-12})$ . Le Jacobien de  $f$  est

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 10(x-1)^9 & 0 \\ 10^{-12} & -0,5 \end{pmatrix} \quad (4.70)$$

et la norme de son inverse au point fixe  $\|\mathbf{J}(x^\diamond, y^\diamond)^{-1}\| \approx 1,6.10^6$ . Pour des calculs en précision double, la fonction  $\Xi$  vaut environ  $10^{-13}$  et la précision limite attendue d'après l'équation 4.68 est d'environ  $2,1 \times 10^{-7}$ . La méthode de Newton appliquée à cette fonction donne les résultats attendus : une convergence très rapide, puis une stagnation. L'erreur relative sur chaque composant lors des itérations avec la méthode de Newton est représentée sur la figure 4.4. L'erreur relative globale n'est pas représentée mais elle est confondue sur le graphique avec l'erreur sur  $x$ .

Avec la méthode d'Anderson, nous choisissons arbitrairement de ne prendre en compte qu'une seule itération passée et fixons le facteur d'amortissement  $\beta_A = 1$ . Les erreurs relatives à chaque itération sont présentées à la figure 4.5 pour une itération d'Anderson non pondérée. Nous pouvons

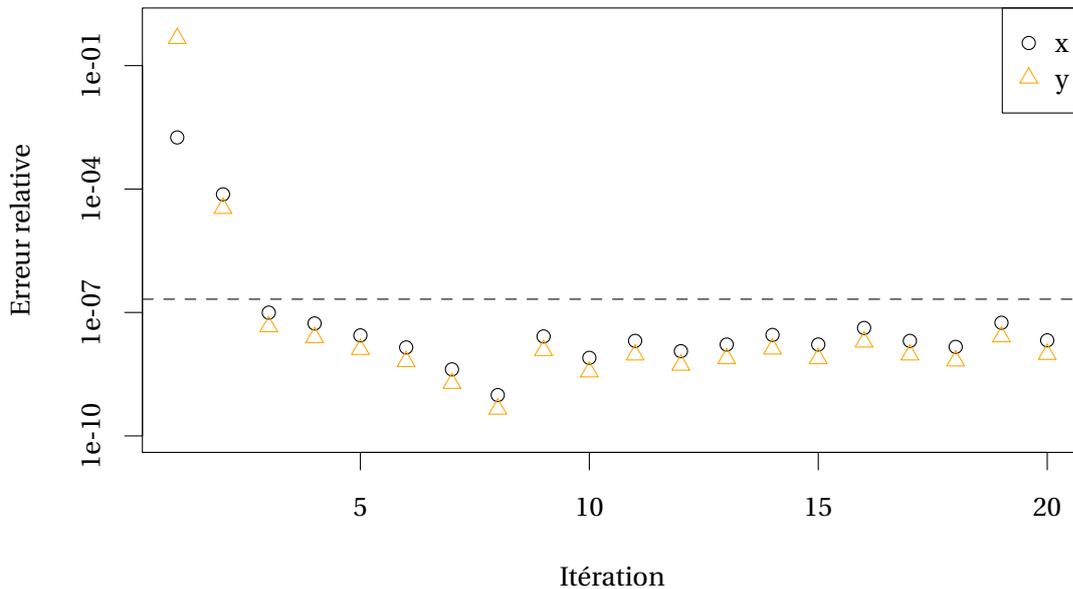


FIGURE 4.4 – Erreurs relatives produites lors de l'itération de Newton.

constater que les erreurs relatives sur  $x$  et  $y$  se comportent de façon distincte. En particulier, l'erreur sur  $y$  reste élevée pendant de nombreuses itérations, car elle contribue peu à l'erreur globale que la méthode d'Anderson cherche à minimiser. Il est important de noter au passage que des erreurs numériques d'annulation sont susceptibles de se produire lors du calcul du nouvel itéré avec l'équation 4.55. La fonction  $f$  choisie ici ne vérifie pas les conditions pour lesquelles [TOTH et KELLEY \(2015\)](#) ont démontré la convergence q-linéaire des résiduels de la méthode d'Anderson avec une itération mémorisée. Le fait d'observer une augmentation de l'erreur sur certaines itérations, alors que la précision limite n'est pas atteinte, n'est donc pas incompatible avec leurs résultats qui, de plus, sont valables en précision infinie. De même, la condition nécessaire de Tisseur sur la qualité de l'approximation du Jacobien n'est pas respectée. En pratique, cela n'empêche pas l'itération d'Anderson de progresser vers une erreur relative sur chaque composant comparable à celle obtenue par la méthode de Newton.

L'utilisation d'une pondération des composants de  $x$  en fonction de leur ordre de grandeur dans la méthode d'Anderson amène une convergence nettement plus rapide. Ainsi en utilisant une matrice de poids

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 10^{12} \end{pmatrix} \quad (4.71)$$

les deux composantes convergent plus rapidement, comme nous pouvons le constater sur la figure 4.6. L'erreur relative sur chaque composant stagne ensuite en-dessous de la précision limite des itérations de Newton. Cet exemple illustre bien l'intérêt de la pondération, qui était déjà souligné par [ANDERSON \(1965\)](#).

A titre de comparaison, les résultats d'une itération de Picard sont présentés sur la figure 4.7. Plusieurs millions d'itérations sont nécessaires à la convergence, notons tout de même que cet exemple est assez caricatural et que les itérations de Picard peuvent converger plus vite. Les erreurs relatives diminuent et passent légèrement en-dessous de la précision limite théorique des itérations de Newton, mais finissent par stagner à des valeurs supérieures à celles obtenues par les itérations de Newton et d'Anderson.

L'itération de point fixe n'a en effet pas une précision limite meilleure que la méthode de Newton

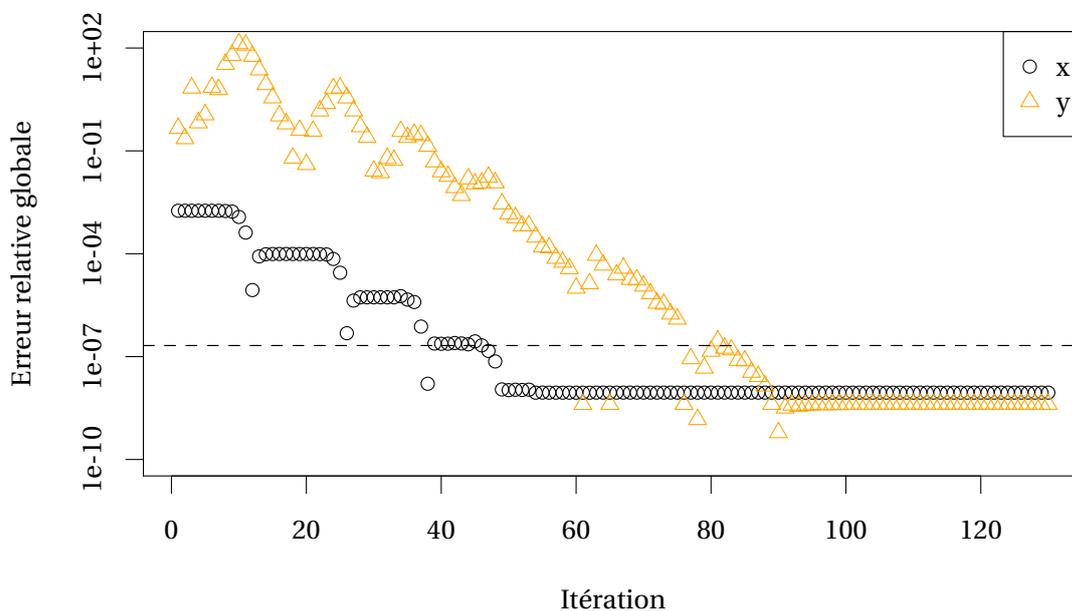


FIGURE 4.5 – Erreurs relatives produites lors de l'itération de Anderson.

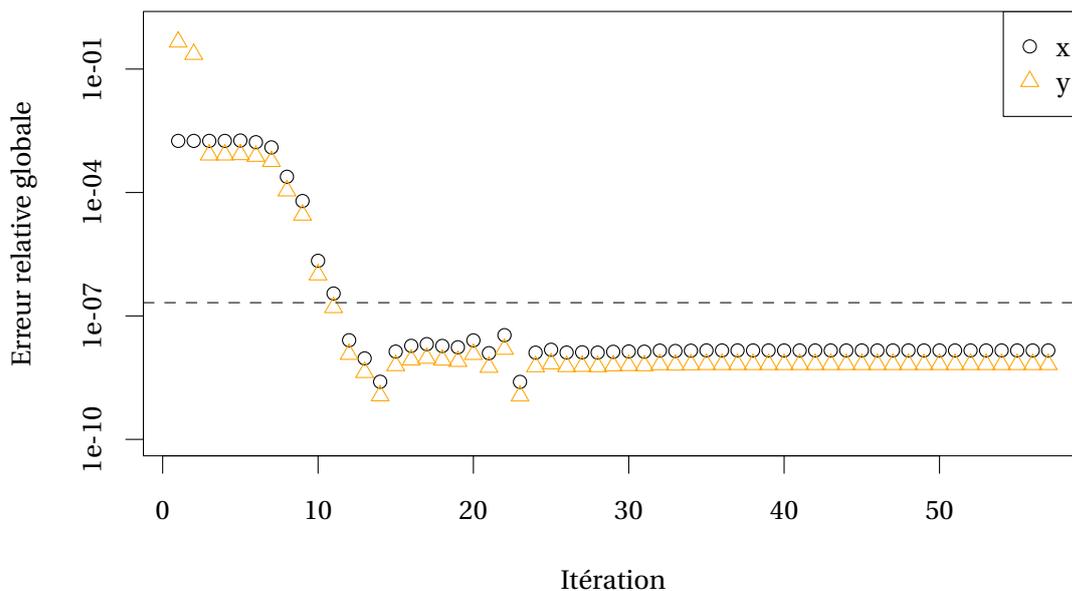


FIGURE 4.6 – Erreurs relatives produites lors de l'itération de Anderson pondérée.

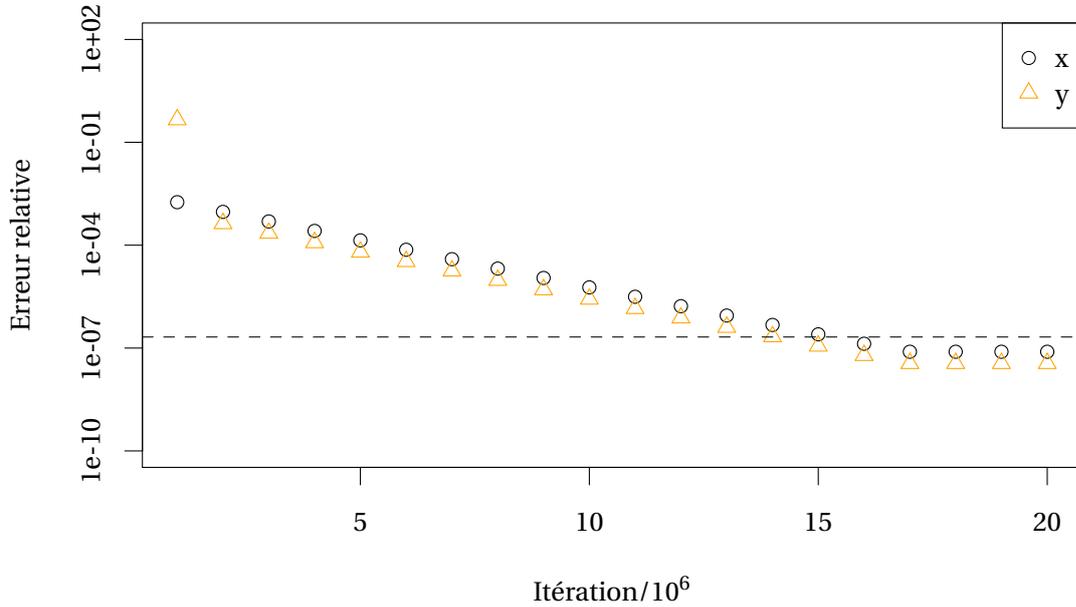


FIGURE 4.7 – Erreurs relatives produites lors de l'itération de Picard.

ou celle d'Anderson. En effet, si l'itération de Picard converge (ce qui implique  $\rho(\mathbf{I} + \mathbf{J}(x^\diamond)) \leq 1$ ), alors l'erreur va cesser de décroître de façon garantie (DESCLOUX, 1963 ; HIGHAM, 2002) à la première itération pour laquelle

$$\frac{\|x^n - x^\diamond\|}{\|x^\diamond\|} \approx \frac{\Xi(f, x^\diamond, u)}{x^\diamond} \frac{1}{1 - \rho(\mathbf{I} + \mathbf{J}(x^\diamond))}. \quad (4.72)$$

Comme

$$\|\mathbf{J}(x^\diamond)^{-1}\| \leq \frac{1}{1 - \rho(\mathbf{I} + \mathbf{J}(x^\diamond))}, \quad (4.73)$$

cette précision limite n'est pas meilleure que celle donnée par l'équation 4.68. Il ne faut donc pas espérer améliorer un résultat issu d'une itération de Newton ou d'Anderson ayant atteint la précision limite en lui appliquant une itération de Picard.

Les critères de convergence dans OPTIPUR sont exprimés non pas sur la norme du vecteur contenant les concentrations totales, mais sur chaque composant de ce vecteur, en raison des ordres de grandeur très différents que peuvent prendre les concentrations des espèces de base. Il arrive donc en pratique, si la pondération n'est pas utilisée, que la précision limite sur la norme globale soit atteinte, sans pour autant que les critères de convergence sur chaque composant de  $x$  soit satisfaits. Dans ce cas, il n'est aucunement garanti que les itérations ultérieures suivant la méthode d'Anderson vont conduire à une amélioration du résultat, même si c'est en pratique souvent le cas. L'erreur calculée  $f(x^n)$  contenant alors à la fois des informations utiles pour les composants qui n'ont pas convergé mais également des erreurs numériques pour les autres, l'efficacité de la méthode est dégradée.

Dans OPTIPUR, l'analyse de l'évolution de l'erreur  $E^n$  au cours des itérations montre dans certains cas une stagnation de l'erreur totale. Si, de plus, l'erreur relative sur chaque composant ne montre pas de tendance à la baisse significative (comme par exemple sur la figure 4.5 pour les itérations 30 à 60), il est possible que la précision limite soit atteinte et que les itérations ultérieures ne permettent pas d'améliorer réellement la solution, mais il est difficile de le savoir si la précision limite théorique n'est pas connue. Le critère d'arrêt des itérations peut être atteint plus ou moins rapidement alors que les itérations stagnent, ce qui se traduit en général par un nombre

d'itérations qui varie fortement et de manière aléatoire pour des pas de temps consécutifs. Le critère de convergence du couplage est dans ce cas trop contraignant par rapport aux performances des itérations de couplage, qui sont limitées par les erreurs numériques. Pour espérer éviter cette situation, il faut pouvoir détecter quand la précision limite est atteinte. Cependant, le jacobien  $\mathbf{J}$  n'est pas connu, nous disposons au mieux avec la matrice  $\mathbf{G}$  dans la méthode d'Anderson d'une approximation de son inverse, dont il n'est pas garanti que la norme soit proche de  $\|\mathbf{J}^{-1}\|$ . L'erreur sur les calculs de chimie dépend du critère de convergence que l'on impose à ces calculs, ainsi que des concentrations maximales entrant dans le calcul des concentrations totales. Elle n'est pas estimée par le module CHESS qui réalise les calculs d'équilibre chimique. L'erreur sur les calculs de transports est quant à elle classiquement liée à la résolution du système linéaire d'équations du transport  $\mathbf{P}x = b$ . Elle dépend donc du nombre de condition de la matrice de transport  $\mathbf{P}$ , ainsi que du vecteur  $b$  (HIGHAM, 1990).

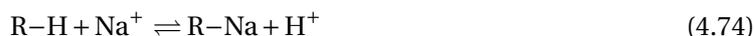
Les poids à utiliser pour l'accélération d'Anderson peuvent être définis en prenant en compte les erreurs sur différents calculs. Utiliser simplement une pondération par rapport à l'ordre de grandeur des éléments du vecteur  $x$  ou  $\underline{x}$ , en prenant par exemple l'inverse de la valeur absolue de chaque élément au pas de temps précédent, pose problème puisque certains de ces éléments peuvent être nuls. Il s'avère plus judicieux d'utiliser comme poids l'inverse de la concentration la plus élevée entrant dans le calcul de la concentration totale de l'espèce de base considérée, toujours au pas de temps précédent. Ce poids prend ainsi en compte d'une certaine façon la précision du calcul de chimie. Lorsque l'erreur ainsi pondérée est très élevée, il s'avère en pratique judicieux d'utiliser l'accélération d'Anderson sans pondération.

#### 4.8 Exemple simplifié d'accélération d'Anderson appliquée à du transport réactif

Un exemple simple permet d'illustrer le principe de l'accélération d'Anderson, ainsi que l'apparition des concentrations négatives et la façon dont on peut les éviter. La chimie est dans cet exemple très simple et ne comprend que deux espèces de base :  $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Le respect de l'électroneutralité implique que la somme de ces deux concentrations totales soit nulle, le système peut donc être résumé, aux erreurs numériques près, par la seule concentration totale de  $\text{Na}^+$ . Nous allons considérer une colonne d'un mètre de diamètre et deux mètres de hauteur, divisée en 10 volumes représentatifs. La porosité entre les billes de résines est  $\omega = 0,35$ , le débit de traitement est de  $30 \text{ m}^3/\text{h}$ , avec une concentration constante en soude de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . La résine échangeuse de cations est initialement sous forme  $\text{H}^+$ , le diamètre des billes fait 0,7 mm. La capacité d'échange est de 1,78 meq par litre de résine et le coefficient de sélectivité pour l'échange  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  est considéré constant et égal à 1,48.

Le calcul de chimie dans OPTIPUR repose sur la méthode des composants principaux (MOREL, 1983; VAN DER LEE, 2009). L'équilibre d'échange d'ions est décrit par un jeu de réactions chimiques entre les sites de la résine sous leurs différentes formes. Pour l'exemple simple choisi ici, nous prenons en considération huit espèces chimiques. L'application de la méthode des espèces de base nous conduit à définir cinq espèces de base et trois espèces dérivées comme décrit dans le tableau 4.3.

La réaction



correspond par exemple à la dernière ligne du tableau 4.3.

Les quotients d'équilibre sont ici exprimés à la force ionique courante. Nous noterons sans plus développer que, dans CHESS, les concentrations en sites d'échange d'ions sont ramenées à celles des autres espèces, ce qui donne par exemple des moles de sites par litre d'eau. Ainsi la concentration en sites  $\text{R-H}$  en début de calcul est égale à la capacité de la résine divisée par la porosité de la zone qui contient la résine. Les équations de conservation des concentrations totales,

TABLEAU 4.3 – Description de la chimie de l'exemple suivant la méthode des espèces de base.

Espèce	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	R	R-H	H <sub>2</sub> O	
H <sup>+</sup>	1					
Na <sup>+</sup>		1				
R			1			
R-H				1		
H <sub>2</sub> O					1	
OH <sup>-</sup>	-1				1	Q <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
NaOH (aq)	-1	1			1	Q <sub>NaOH (aq)</sub>
R-Na	-1	1		1		Q <sub>H</sub> <sup>Na</sup>

hormis pour l'eau qui constitue un cas plus complexe et la résine qui est triviale, sont :

$$\begin{aligned}
 C_{H^+} &= [H^+] - [OH^-] - [NaOH_{(aq)}] - [R-Na] \\
 C_{Na^+} &= [Na^+] + [NaOH_{(aq)}] + [R-Na] \\
 C_{R-H} &= [R-H] + [R-Na]
 \end{aligned} \quad . \quad (4.75)$$

La concentration totale en H<sup>+</sup> peut, d'après sa définition, être négative sans que cela ne corresponde à une situation irréaliste. Par contre, les autres concentrations totales, qui sont des sommes de concentrations, doivent elles clairement rester positives.

Ces concentrations totales peuvent être exprimées uniquement en fonction des concentrations des espèces de base :

$$\begin{aligned}
 C_{H^+} &= [H^+] - Q_{H_2O} [H^+]^{-1} - Q_{NaOH} [Na^+] [H^+]^{-1} - Q_H^{Na} [Na^+] [R-H] [H^+]^{-1} \\
 C_{Na^+} &= [Na^+] + Q_{NaOH} [Na^+] [H^+]^{-1} + Q_H^{Na} [Na^+] [R-H] [H^+]^{-1} \\
 C_{R-H} &= [R-H] + Q_H^{Na} [Na^+] [R-H] [H^+]^{-1}
 \end{aligned} \quad . \quad (4.76)$$

Ce système d'équations est finalement résolu numériquement par le module CHESS, à l'aide de la méthode de Newton, qui est efficace dans ce cas car le Jacobien du problème est disponible analytiquement.

Nous pouvons remarquer dans cet exemple que les termes intervenant dans la concentration C<sub>H<sup>+</sup></sub> peuvent être d'ordres de grandeur assez variables. En particulier, la concentration en sites est susceptible d'atteindre des ordres de grandeurs nettement plus élevés que les autres espèces. Une faible erreur relative sur cette concentration en sites aura en conséquence un effet sur la concentration totale plus important qu'une même erreur relative sur H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>.

Dans un premier temps nous allons considérer un exemple de calcul sans restriction de transfert de masse. Le premier pas de temps est l'occasion d'illustrer la présence de concentrations totales négatives non physiques. Lors de la toute première itération, la partie fixée de sodium est nulle, la solution de l'équation de transport donne une concentration totale en sodium qui décroît suivant l'axe de la colonne, mais reste positive. Le calcul de chimie qui suit détermine la répartition de ce sodium total entre partie mobile et fixée. Dans ces conditions, la résine étant initialement vierge de sodium, la quasi-totalité de celui-ci se retrouve fixée. A la fin de la première itération, nous avons donc du sodium qui s'est propagé dans la colonne et s'y retrouve en quasi-totalité fixé par la résine. La seconde itération commence par un calcul de transport, cette fois-ci avec la partie fixée déterminée par la chimie à la première itération. Le résultat est que la concentration totale de sodium issue du calcul devient négative pour les nœuds 2 à 9, comme nous pouvons le constater au moins pour le nœud 2 sur la figure 4.8. Ceci est un effet direct de la séparation des opérateurs de chimie et de transport. A ce stade, il n'y a pas de différence entre la méthode de Picard et celle d'Anderson.

Pour bien distinguer l'effet de chaque méthode itérative, nous allons détailler les concentrations totales produites pour le nœud numéro 2 au fil des itérations. Avec la méthode de Picard, les concentrations totales de sodium produites après le calcul de transport sont systématiquement

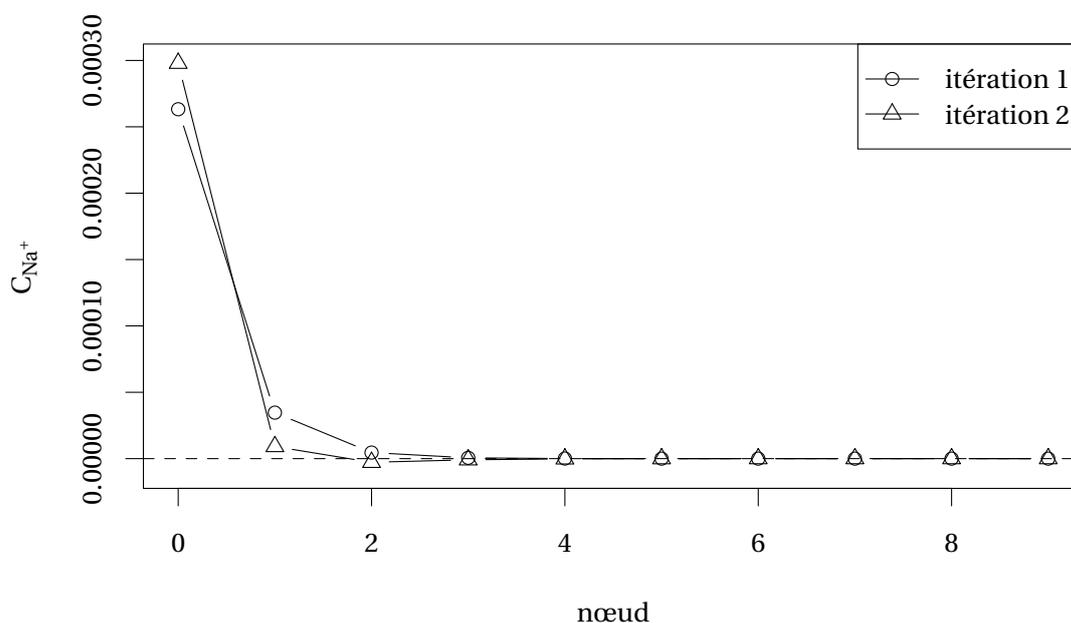


FIGURE 4.8 – Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR aux différents nœuds lors des deux premières itérations.

négligentes. Ceci n'est pas acceptable pour le module de chimie CHES, qui les multiplie par  $-0,1$  et effectue donc le calcul avec une concentration totale qui diffère de celle issue du transport. Nous pouvons ainsi constater sur la figure 4.9 le décalage systématique d'un ordre de grandeur de la valeur absolue de cette concentration totale entre le calcul de transport et celui de chimie. Au fur et à mesure des itérations, la concentration totale en sodium au nœud 2 diminue en valeur absolue, mais elle reste négative lorsque le critère d'arrêt des itérations de couplage est atteint.

La méthode d'Anderson, intégrant les contraintes de positivité et un facteur d'amortissement  $\beta_A = 1$ , conduit aux concentrations totales au nœud numéro 2 représentées sur la figure 4.10. Cette fois-ci, les concentrations totales après transport, après l'accélération d'Anderson et finalement après la chimie sont suivies. Nous pouvons remarquer que la concentration totale après l'accélération d'Anderson est distincte de celle après transport, mais est confondue avec celle issue de la chimie. Ce dernier point confirme qu'aucune concentration totale négative n'a été fournie en entrée au calcul de chimie. La mémorisation d'au moins 8 itérations dans la procédure d'Anderson avec contrainte est indispensable pour obtenir le résultat. Avec un nombre plus faible d'itérations, il survient un moment où le problème d'optimisation avec contraintes n'a pas de solution - il n'est pas possible, en combinant les résultats des itérations précédentes, de générer un nouvel itéré respectant les contraintes de positivité.

Dans le système chimique de cet exemple, l'électroneutralité se traduit par  $C_{H^+} + C_{Na^+} = 0$ . Nous pouvons comparer les performances en terme de conservation de la charge électrique de l'itération de Picard et de celle d'Anderson avec contraintes de positivité. Sur la figure 4.11, il apparaît un écart important à la neutralité lors de la seconde itération de Picard, qui diminue ensuite jusqu'à des valeurs faibles, déterminées par le critère d'arrêt des itérations. Avec la méthode d'Anderson avec contraintes, l'écart à la neutralité reste faible durant toutes les itérations, sa valeur étant déterminée par la précision des calculs de chimie.

Les itérations d'Anderson avec un facteur d'amortissement  $\beta_A = 0,5$ , si aucune itération précédente n'est mémorisée, ne font qu'augmenter le nombre d'itérations accomplies (figure 4.12). Pour éviter les concentrations totales négatives, il faudrait choisir un  $\beta_A$  très faible, qui conduirait

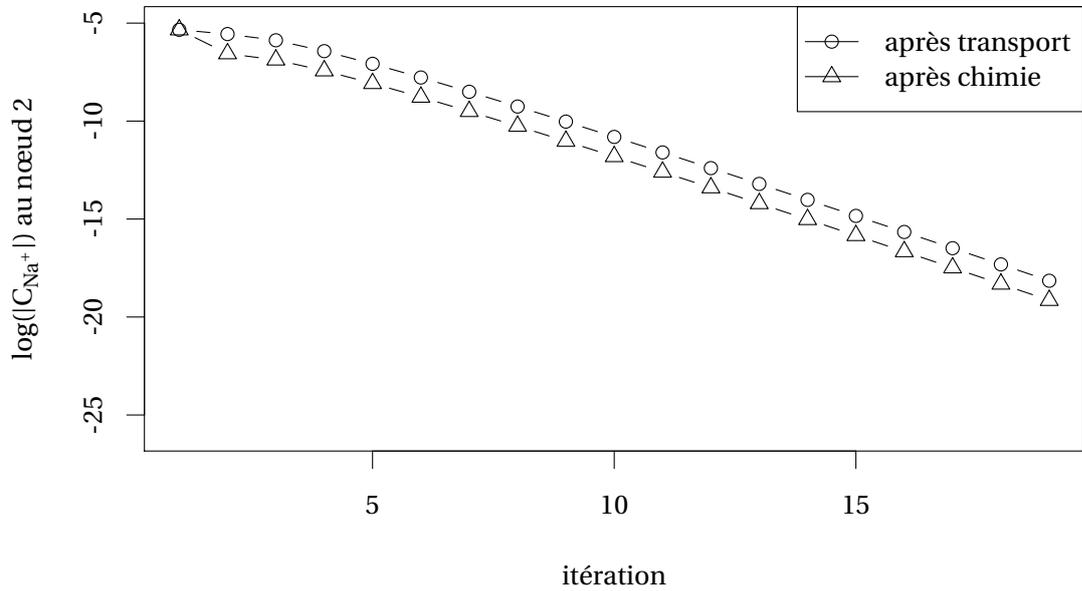


FIGURE 4.9 – Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR au nœud numéro 2 par les itérations de Picard.

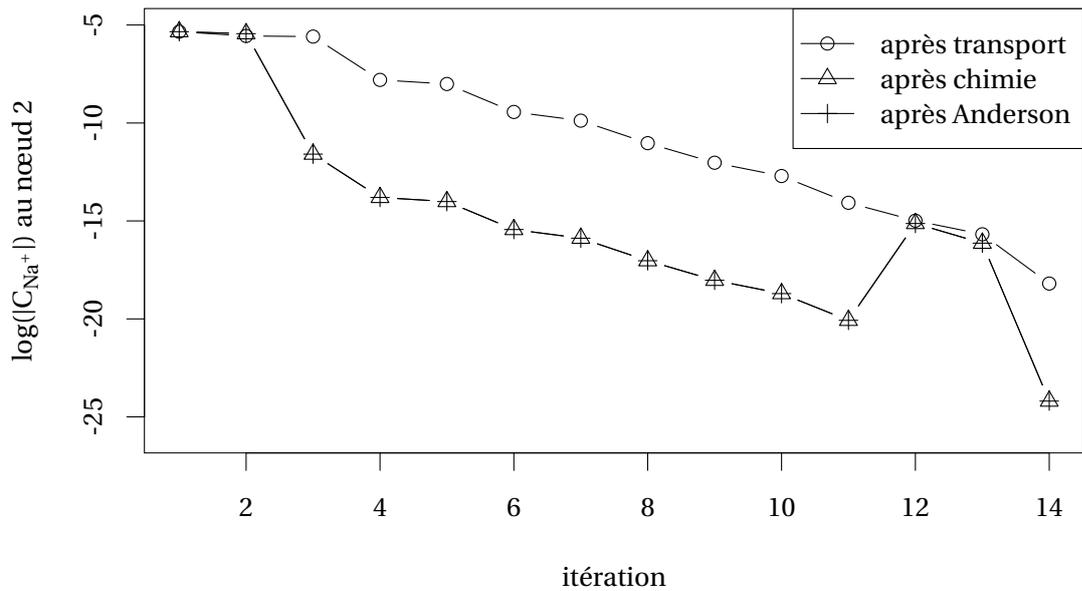


FIGURE 4.10 – Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR au nœud numéro 2 par les itérations d' Anderson.

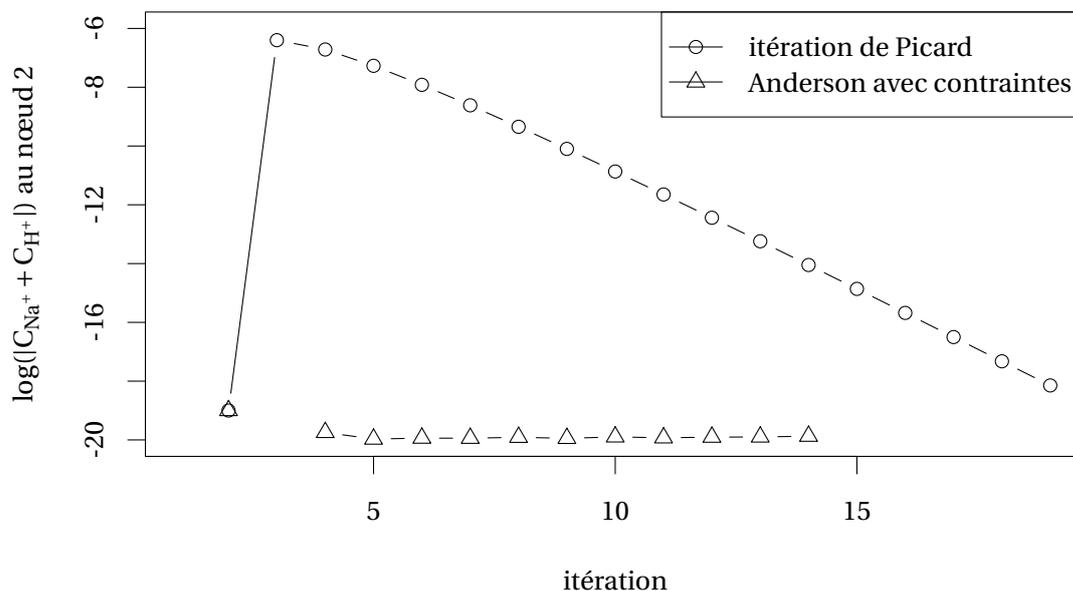


FIGURE 4.11 – Ecart à l'électroneutralité engendré lors des calculs pour les itérations de Picard et de Anderson.

à un nombre d'itérations extrêmement élevé. Pour 8 itérations mémorisées au maximum par la procédure d'Anderson, le résultat, présenté à la figure 4.13 est tout à fait similaire à celui obtenu pour  $\beta_A = 1$ . Nous avons donc constaté sur le premier pas de temps l'intérêt de l'accélération d'Anderson avec contraintes de positivité, qui permet d'atteindre le critère de convergence en un nombre réduit d'itérations, tout en maintenant le respect de l'électroneutralité au niveau de l'erreur inhérente aux calculs de chimie. Nous allons maintenant comparer les algorithmes de couplage sur un calcul complet et pas uniquement sur le premier pas de temps.

La concentration en sodium au niveau du dernier nœud de la colonne et en fonction du temps nous donne la courbe de percée du lit de résine, représentée à la figure 4.14 pour un calcul sans restriction au transfert de masse, ou avec un coefficient de transfert de masse constant et commun à toutes les espèces. Nous avons une illustration de l'effet de la limitation au transfert de masse : la percée du sodium est nettement plus abrupte quand il n'est pas pris en considération. Les résultats obtenus ne dépendent pas du schéma utilisé pour le couplage, à part dans le domaine des très faibles concentrations où celles-ci correspondent en pratique à des erreurs numériques. L'exemple étant choisi pour sa simplicité plutôt que pour une quelconque application réelle, nous n'irons pas plus loin dans cette analyse et nous allons nous intéresser aux performances numériques des schémas itératifs.

Le tableau 4.4 nous présente le nombre d'itérations de couplage chimie-transport dans chaque cas test. Il est évident que l'accélération d'Anderson permet de réduire ce nombre lorsqu'il n'y a pas de restriction au transfert de masse et atteint bien en cela l'objectif attendu. Sur ces cas tests, le temps de calcul est également fortement réduit lorsque la mémoire est utilisée dans l'accélération d'Anderson. Le nombre d'itérations avant satisfaction du critère d'arrêt pour chaque pas de temps est plutôt faible avec une certaine régularité, comme le montre la figure 4.15. Les rectangles noirs apparaissant sur cette figure correspondent à des situations où pour un pas de temps les critères d'arrêt sont obtenus en deux itérations, alors qu'une dizaine sera nécessaire pour le suivant. Cette situation se reproduit un grand nombre de fois et est associée au schéma d'extrapolation pour un nouveau pas de temps. Dans les cas favorables, l'extrapolation linéaire des concentrations totales ne produit pas de concentrations négatives inattendues, ce qui permet d'être très proche de la solution

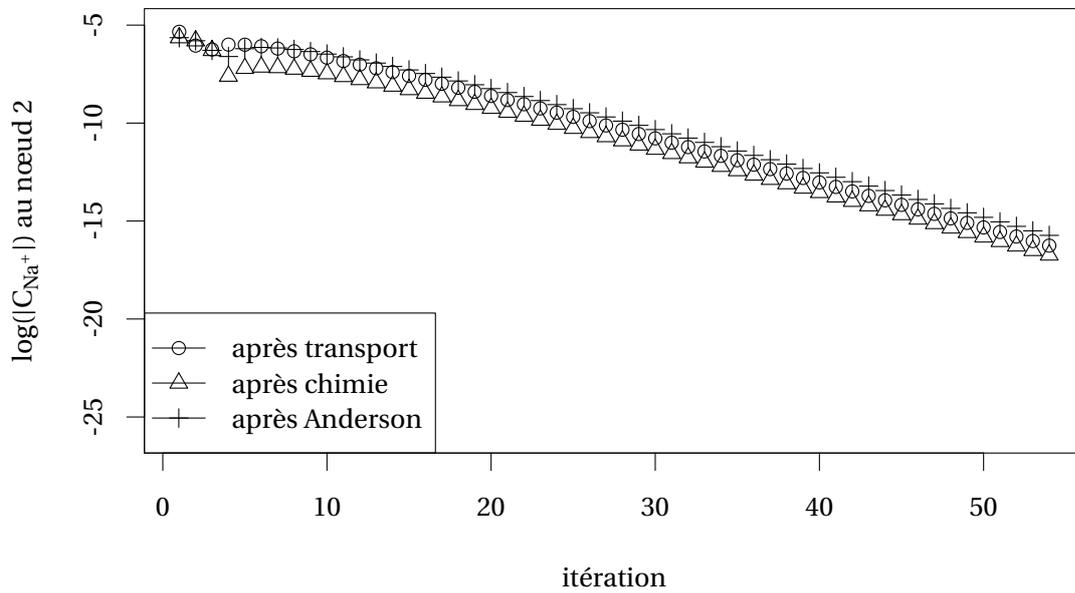


FIGURE 4.12 – Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR au nœud numéro 2 par les itérations de Picard avec  $\beta_A = 0,5$ .

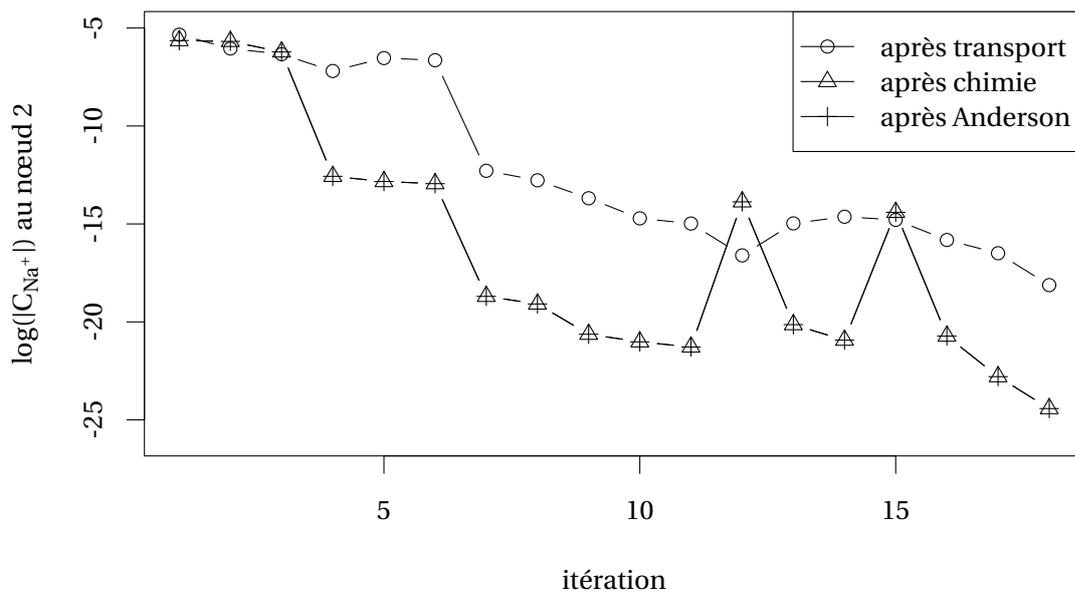


FIGURE 4.13 – Concentrations totales en sodium calculées par OPTIPUR au nœud numéro 2 par les itérations d' Anderson avec  $\beta_A = 0,5$ .

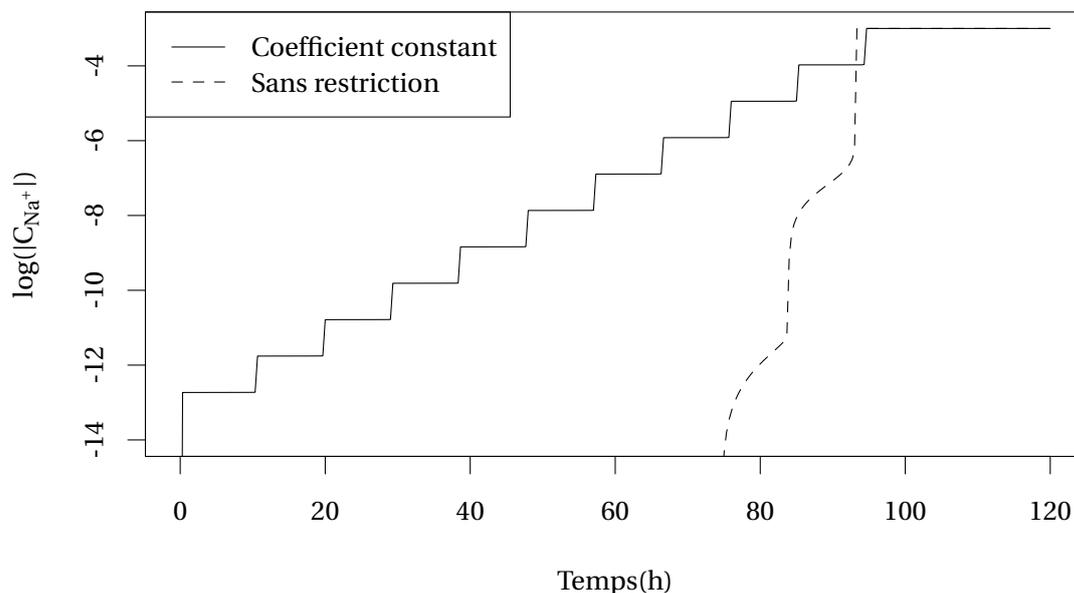


FIGURE 4.14 – Courbes de sortie du sodium calculées sans restriction au transfert de masse ou avec un coefficient de transfert de masse constant.

dès la première itération et de remplir les critères d'arrêt à la seconde. Par contre, si l'extrapolation en temps donne des concentrations négatives non acceptables, les concentrations au pas de temps précédents seront utilisées comme point de départ. Elles sont plus éloignées de la solution que dans le cas d'une extrapolation réussie et demandent plus d'itérations avant la convergence. Il semble qu'un travail sur le schéma d'extrapolation au pas de temps suivant qui permettrait d'obtenir des concentrations totales extrapolées respectant les contraintes de non négativité pourrait remédier à cette situation et réduire le nombre d'itérations nécessaires à la convergence. Des singularités sous la forme de pics sont visibles sur la figure 4.15. Elles correspondent aux instants dans la simulation où la résine contenue dans un volume élémentaire atteint la saturation en sodium, ce qui se traduit par une augmentation rapide de la concentration en sodium dans l'eau (échelons visibles sur la figure 4.14). Cet effet est introduit par l'utilisation de la méthode des volumes finis, une forte augmentation du nombre de volumes représentatifs donnerait une courbe de sortie nettement plus lisse. Lors de cette variation rapide, la non-linéarité du problème augmente, l'extrapolation en temps produit une erreur de plus en plus élevée et le nombre d'itérations nécessaires à la convergence croît. Pour illustrer cela, nous pouvons regarder dans le détail le comportement de l'erreur à la première itération au voisinage d'un de ces pics, sur la figure 4.16 et constater que le nombre d'itérations nécessaires à la convergence augmente bien avec l'erreur initiale.

Pour les cas où la limitation au transfert de masse sous la forme d'un coefficient de transfert constant est prise en compte, les performances de l'accélération d'Anderson sont assez différentes. L'utilisation de l'itération de Picard conduit au temps de calcul et au nombre d'itérations de loin les plus élevés. Cela s'explique par le fait qu'à de très nombreuses occasions, l'itération de Picard diverge, ce qui oblige à recommencer le calcul avec un pas de temps réduit. Pour illustrer ce phénomène, nous pouvons regarder le premier pas de temps : les erreurs  $E^n$  obtenues au long des itérations sont tracées à la figure 4.17. Avec le pas de temps initial de 2 secondes, l'erreur diverge, jusqu'à causer une erreur dans le calcul de chimie. Le schéma de gestion du pas de temps conduit à réduire celui-ci plusieurs fois jusqu'à obtenir la convergence de l'itération de Picard.

Les conditions de convergence de l'itération de Picard peuvent être déterminées à partir des

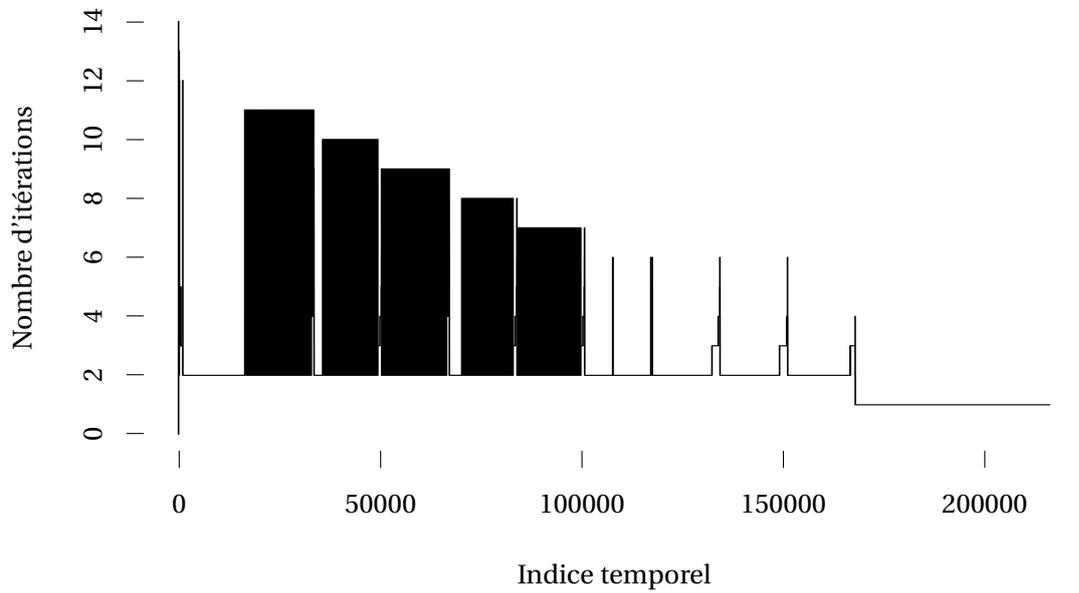


FIGURE 4.15 – Nombre d'itérations à chaque pas de temps pour une itération Anderson avec  $m = 0$  et  $\beta_A = 0,5$ , pour un calcul sans limitation au transfert de masse.

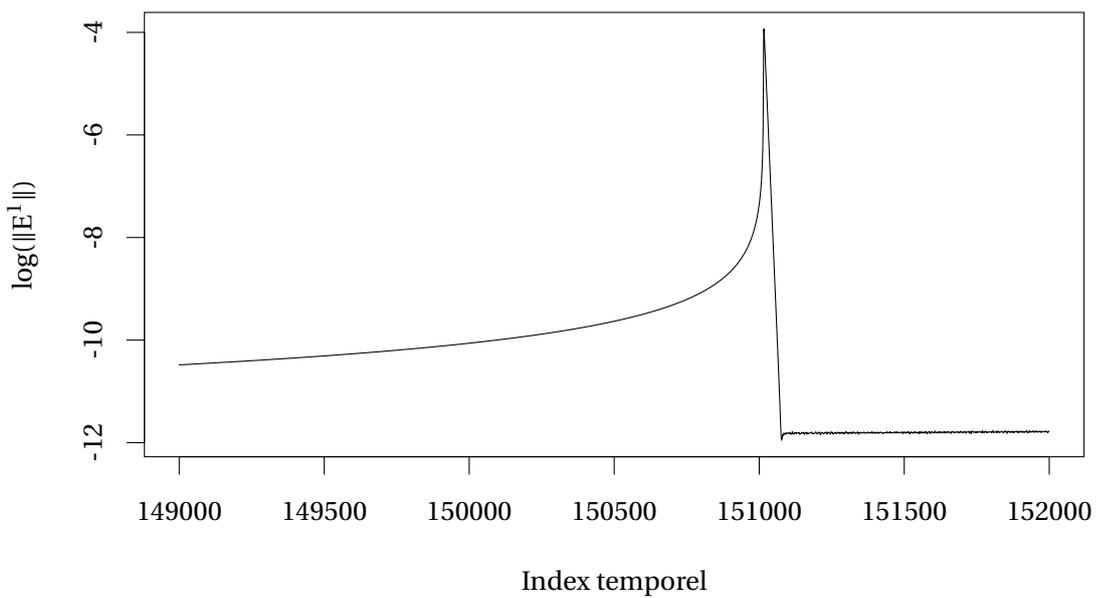


FIGURE 4.16 – Erreur lors de la première itération, pour un calcul sans limitation au transfert de masse.

TABEAU 4.4 – Nombre total d'itérations de couplage chimie-transport et temps de calcul dans les différents cas-tests.

Transfert de masse	Paramètres			Itérations	Temps de calcul	Pas de temps re- commencés
	$m$	$\beta_A$	$\Delta t$			
Sans restriction	0	1	2	1778509	10 min 09	0
	0	0,5	2	4411112	22 min 06	0
	8	1	2	667398	5 min 09	0
	8	0,5	2	618490	4 min 56	0
Coefficient de transfert constant	0	1	2	28084228	298min50	426196
	0	0,5	2	3085917	33 min 17	0
	8	1	2	2292875	29 min 17	5
	8	0,5	2	2047903	26 min 11	1
	0	1	0,78	12270266	122 min 13	176

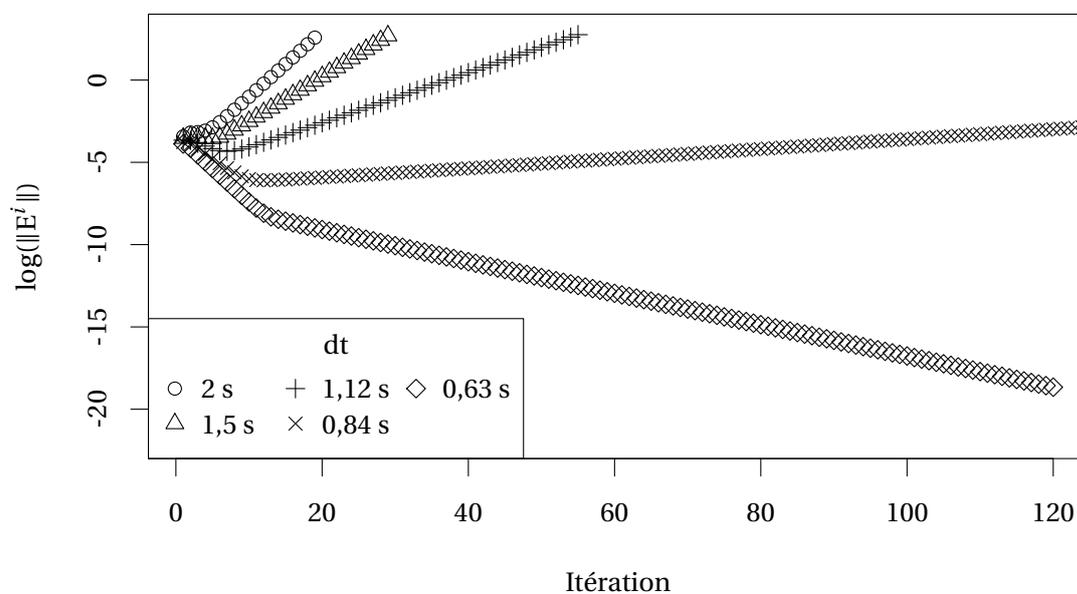


FIGURE 4.17 – Evolution des erreurs pour le premier pas de temps du calcul avec coefficient de transfert de masse constant, pour une itération d'Anderson avec  $m = 0$  et  $\beta_A = 1$ .

résultats du tableau 4.2 et de la relation 4.13. L'application numérique en prenant  $M_{\text{mob}} = 1$  indique qu'un pas de temps inférieur à 0,78 s suffit pour que l'itération de Picard converge, ce qui est tout à fait cohérent avec le comportement d'OPTIPUR. Le fait que les trois autres calculs utilisant la même limitation au transfert de masse ne soient pas concernés par ce phénomène illustre l'effet du facteur d'amortissement et de l'accélération d'Anderson, qui permettent aux itérations de converger avec un pas de temps de 2 s pour lequel la méthode de Picard n'est pas applicable.

Nous pouvons analyser plus finement les conditions de convergence, en remarquant que la fonction  $g$  est dans ce cas

$$g(x) = \mathcal{T}_3 \mathcal{F}(x) = \alpha \kappa^\dagger \frac{a_{\text{sp}}^\dagger}{\omega^\dagger} \Delta t \begin{pmatrix} -\frac{\omega^\dagger}{\omega} (\Delta t \mathbf{P})^{-1} & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\mathbf{I} & \mathbf{I} \\ -\mathbf{I} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \mathcal{C}_{\text{mob}}(x). \quad (4.77)$$

En considérant pour simplifier le cas d'une espèce non réactive pour laquelle  $\mathcal{C}_{\text{mob}}(x) = x$ ,  $g$  est une fonction linéaire et la condition nécessaire et suffisante à la convergence d'une itération de Picard est :

$$\alpha \kappa^\dagger \frac{a_{\text{sp}}^\dagger}{\omega^\dagger} \Delta t \rho \begin{pmatrix} \frac{\omega^\dagger}{\omega} (\Delta t \mathbf{P})^{-1} & -\frac{\omega^\dagger}{\omega} (\Delta t \mathbf{P})^{-1} \\ -\mathbf{I} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \leq 1, \quad (4.78)$$

où nous avons évalué le produit des deux matrices. En remarquant que la matrice dont nous devons trouver le rayon spectral a pour valeurs propres 0 et  $1 + \frac{\omega^\dagger}{\omega} \lambda_{(\Delta t \mathbf{P})^{-1}}$ , avec  $\lambda_{(\Delta t \mathbf{P})^{-1}}$  tel que défini par l'inverse de l'équation 4.23, la condition nécessaire et suffisante à la convergence est dans notre cas :

$$\alpha \kappa^\dagger \frac{a_{\text{sp}}^\dagger}{\omega^\dagger} \Delta t \left( 1 + \frac{\omega^\dagger}{\omega} \frac{1}{1 + \frac{\alpha U \Delta t}{\omega \Delta h}} \right) \leq 1. \quad (4.79)$$

L'application numérique, avec la valeur de  $\omega^\dagger = 0,35$  utilisée dans les calculs, conduit à  $\Delta t \leq 0,808$  s comme condition nécessaire et suffisante à la convergence en présence d'une espèce totalement mobile. La condition nécessaire donnée plus haut était donc seulement légèrement pénalisante.

Lorsque nous utilisons une itération d'Anderson sans mémorisation avec  $\beta_A = 0,5$ , cela revient à une itération de Picard pour la fonction  $g_{\beta_A}$  telle que

$$g_{\beta_A}(x) = x + \beta_A (g(x) - x). \quad (4.80)$$

En se plaçant à nouveau dans le cas d'une espèce totalement mobile, la condition nécessaire et suffisante pour la convergence est cette fois-ci :

$$\rho \left( (1 - \beta_A) \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix} + \beta_A \alpha \kappa^\dagger \frac{a_{\text{sp}}^\dagger}{\omega^\dagger} \Delta t \begin{pmatrix} \frac{\omega^\dagger}{\omega} (\Delta t \mathbf{P})^{-1} & -\frac{\omega^\dagger}{\omega} (\Delta t \mathbf{P})^{-1} \\ -\mathbf{I} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \right) \leq 1. \quad (4.81)$$

Les valeurs propres sont ici  $1 - \beta_A$  et  $1 - \beta_A + \beta_A \alpha \kappa^\dagger \frac{a_{\text{sp}}^\dagger}{\omega^\dagger} \Delta t (1 + \frac{\omega^\dagger}{\omega} \lambda_{(\Delta t \mathbf{P})^{-1}})$ . Nous pouvons ainsi vérifier que la condition 4.81 n'est pas vérifiée pour  $\Delta t = 2$  s et  $\beta_A = 0,5$ . Or nous ne constatons pas de pas de temps recommencé dans cette configuration alors que les itérations de Picard amorties devraient être instables. Une explication possible, que nous n'avons pas pu valider, est que des concentrations négatives soient produites à chaque itération pour le sodium, ce qui entraîne une fonction  $\mathcal{C}_{\text{mob}}$  modifiée et donc des propriétés de convergence différentes.

Le nombre d'itérations effectuées à chaque pas de temps est représenté sur la figure 4.18. Si les pics correspondant à la saturation dans un volume de contrôle sont apparents comme dans le cas sans limitation au transfert de masse, la régularité en-dehors de ces pics est cette fois-ci bien moindre : le nombre d'itérations reste situé dans une bande, mais varie de façon apparemment aléatoire au sein de celle-ci. Le principal avantage de l'accélération d'Anderson sur ces cas est le fait de permettre une convergence sans réduire le pas de temps. Par contre, le gain lié à la mémorisation de huit itérations précédentes lorsque  $\beta_A = 0,5$  est modeste, puisque le nombre d'itérations est réduit d'environ un tiers et le temps de calcul de 20%.

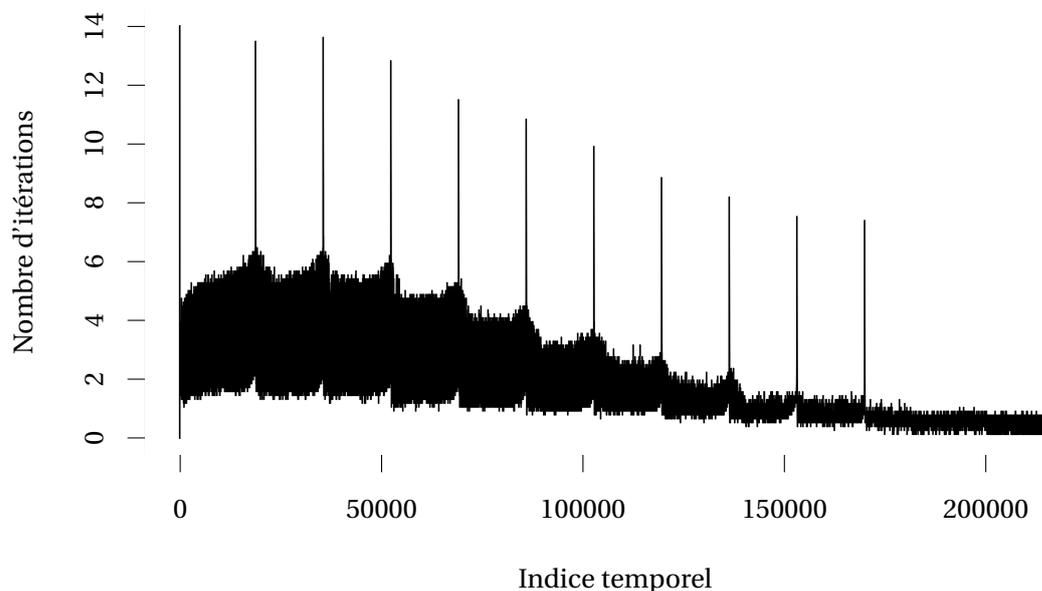


FIGURE 4.18 – Nombre d'itérations à chaque pas de temps pour une itération Anderson avec  $m = 0$  et  $\beta_A = 0,5$ , pour un calcul avec limitation au transfert de masse.

Le problème principal de l'itération simple de Picard que nous avons rencontré est donc qu'elle est instable pour le pas de temps que nous avons choisi. Il est intéressant de regarder quelles sont ses performances pour un pas de temps juste inférieur au critère de stabilité (voir la dernière ligne du tableau 4.4). Il s'avère que le nombre total d'itérations et le temps de calcul restent élevés, avec une très forte variation du nombre d'itérations entre deux pas de temps consécutifs. Nous voyons ici les effets d'une stagnation des itérations de Picard liée à un critère d'arrêt des itérations trop bas par rapport à la précision limite des calculs. En effet, un pas de temps proche de la limite de stabilité correspond à  $\rho(\mathbf{I} + \mathbf{J})$  très légèrement inférieur à 1 et donc à une précision limite dégradée. Précisons que cet effet est lié au choix du pas de temps et que les méthodes d'Anderson ou de Newton seraient affectées d'une précision limite comparable.

## 4.9 Conclusion sur l'accélération d'Anderson pour le couplage chimie-transport

Nous avons vu dans ce chapitre quelles sont les conditions dans lesquelles la méthode classique de couplage chimie-transport converge. Si dans bien des cas un pas de temps suffisamment faible suffit à la convergence, la méthode itérative de Picard échoue systématiquement dans certaines configurations, notamment lorsque l'accumulation en phase liquide à l'interface avec les résines échangeuses d'ions est considérée négligeable ( $\omega^\dagger = 0$  pour un lit simple et  $\omega^\dagger = \omega^\ddagger = 0$  pour un lit mélangé). Nous avons proposé d'utiliser la méthode itérative d'Anderson pour permettre des calculs dans ce type de configuration et les accélérer dans tous les cas. Le principe de cette méthode est d'utiliser les informations issues des itérations précédentes pour trouver une combinaison linéaire des itérés et des erreurs précédentes plus proche de la solution que le nouvel itéré produit par la méthode de Picard.

Après avoir présenté la méthode et le choix de son implémentation dans OPTIPUR, nous avons démontré qu'elle peut facilement être étendue pour éviter de générer des concentrations totales négatives non justifiées, qui sont une conséquence de la séparation des opérateurs de chimie et de

transport. Cette possibilité permet d'améliorer la conservation de l'électroneutralité de la solution et d'éviter le risque de divergence des calculs lorsque les équations de Nernst-Planck sont utilisées pour calculer le transfert de masse à l'interface des billes de résine.

Nous avons ensuite décrit l'effet de la précision finie des calculs en virgule flottante en abordant la notion de précision limite. Finalement, nous avons comparé, sur un exemple à la chimie très simple, la performance des méthodes de Picard et d'Anderson. Nous n'avons fait varier qu'une partie des paramètres accessibles à l'utilisateur, mais mis en évidence des comportements comme la divergence des itérations de Picard au-delà d'un pas de temps critique, ou leur stagnation en raison d'une précision limite dégradée à proximité de ce pas de temps critique. Sur tous les exemples testés, l'accélération d'Anderson avec contraintes de non-négativité permet une réduction du temps de calcul et du nombre d'itérations de couplage chimie-transport effectués. Nous n'avons pas constaté d'inconvénients à l'utilisation de ce type de couplage.

Nous n'avons pas abouti à une règle qui permettrait de choisir à la place de l'utilisateur un jeu de paramètres numériques qui assurerait un résultat fiable et un temps de calcul optimisé. Il serait intéressant d'étendre les cas tests présentés ici en faisant également varier des paramètres comme le critère de convergence, le pas de temps maximal, le nombre d'itérations visé à chaque pas de temps, le caractère plus ou moins implicite du schéma de discrétisation temporelle. Une approche statistique robuste s'imposerait pour cette étude, étant donné l'effet possible de la variation simultanée de certains paramètres et la complexité du problème pour un transfert de masse régi par les équations de Nernst-Planck (possibilité de diffusion en sens inverse du gradient de concentration).

## 4.10 Références

- ANDERSON, D. G. 1965, «Iterative Procedures for Nonlinear Integral Equations», *Journal of the ACM*, vol. 12, n° 4, doi :10.1145/321296.321305, p. 547–560, ISSN 0004-5411. 58, 68
- BERINDE, V. 2007, *Iterative Approximation of Fixed Points, Lecture Notes in Mathematics*, vol. 1912, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-540-72233-5. 58
- BJÖRCK, A. 1996, *Numerical Methods for Least Squares Problems*, SIAM, ISBN 978-1-61197-148-4. 60
- CARRAYROU, J., R. MOSÉ et P. BEHRA. 2004, «Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors», *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 68, n° 3–4, doi :10.1016/S0169-7722(03)00141-4, p. 239–268, ISSN 0169-7722. 50
- DE DIEULEVEULT, C., J. ERHEL et M. KERN. 2009, «A global strategy for solving reactive transport equations», *Journal of Computational Physics*, vol. 228, n° 17, doi :10.1016/j.jcp.2009.05.044, p. 6395–6410, ISSN 0021-9991. 50
- DENNIS, J. et R. SCHNABEL. 1996, *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations*, Classics in Applied Mathematics, Society for Industrial and Applied Mathematics, ISBN 978-0-89871-364-0. 52
- DESCLOUX, J. 1963, «Note on the round-off errors in iterative processes», *Mathematics of Computation*, vol. 17, n° 81, doi :10.1090/S0025-5718-1963-0152102-0, p. 18–27, ISSN 0025-5718, 1088-6842. 70
- EYERT, V. 1996, «A Comparative Study on Methods for Convergence Acceleration of Iterative Vector Sequences», *Journal of Computational Physics*, vol. 124, n° 2, doi :10.1006/jcph.1996.0059, p. 271–285, ISSN 0021-9991. 59, 60
- FANG, H.-R. et Y. SAAD. 2009, «Two classes of multisection methods for nonlinear acceleration», *Numerical Linear Algebra with Applications*, vol. 16, n° 3, doi :10.1002/nla.617, p. 197–221, ISSN 1099-1506. 59, 60

- GOLDFARB, D. et A. IDNANI. 1983, «A numerically stable dual method for solving strictly convex quadratic programs», *Mathematical Programming*, vol. 27, n° 1, doi :10.1007/BF02591962, p. 1–33, ISSN 0025-5610, 1436-4646. [64](#)
- GRIEWANK, A. 2012, «Broyden Updating, the Good and the Bad!», *Documenta Mathematica*, vol. Extra Volume : Optimization Stories, p. 301–315. [60](#)
- GUENNEBAUD, G., B. JACOB et OTHERS. 2010, «Eigen v3», . [60](#)
- HIGHAM, N. 1990, «Bounding the Error in Gaussian Elimination for Tridiagonal Systems», *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, vol. 11, n° 4, doi :10.1137/0611036, p. 521–530, ISSN 0895-4798. [71](#)
- HIGHAM, N. J. 2000, «QR factorization with complete pivoting and accurate computation of the SVD», *Linear Algebra and its Applications*, vol. 309, n° 1–3, doi :10.1016/S0024-3795(99)00230-X, p. 153–174, ISSN 0024-3795. [60](#)
- HIGHAM, N. J. 2002, *Accuracy and Stability of Numerical Algorithms: Second Edition*, SIAM, ISBN 978-0-89871-802-7. [66](#), [70](#)
- KANNEY, J. F., C. T. MILLER et D. A. BARRY. 2003, «Comparison of fully coupled approaches for approximating nonlinear transport and reaction problems», *Advances in Water Resources*, vol. 26, n° 4, doi :10.1016/S0309-1708(02)00188-4, p. 353–372, ISSN 0309-1708. [50](#)
- KELLEY, C. T. 1995, *Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations*, SIAM, ISBN 978-0-89871-352-7. [51](#)
- LIPNIKOV, K., D. SVYATSKIY et Y. VASSILEVSKI. 2013, «Anderson Acceleration for Nonlinear Finite Volume Scheme for Advection-Diffusion Problems», *SIAM Journal on Scientific Computing*, vol. 35, n° 2, doi :10.1137/120867846, p. A1120–A1136, ISSN 1064-8275. [58](#)
- LOTT, P. A., H. F. WALKER, C. S. WOODWARD et U. M. YANG. 2012, «An accelerated Picard method for nonlinear systems related to variably saturated flow», *Advances in Water Resources*, vol. 38, doi :10.1016/j.advwatres.2011.12.013, p. 92–101, ISSN 0309-1708. [58](#)
- MOREL, F. 1983, *Principles of Aquatic Chemistry*, J. Wiley, ISBN 978-0-471-08683-3. [71](#)
- POWELL, M. J. D. 1985, «On the quadratic programming algorithm of Goldfarb and Idnani», dans *Mathematical Programming Essays in Honor of George B. Dantzig Part II, Mathematical Programming Studies*, vol. 25, édité par R. W. Cottle, Springer, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-642-00920-4 978-3-642-00921-1. [64](#)
- SABIT, S. 2014, *Les méthodes numériques de transport réactif*, thèse de doctorat, Université Rennes 1. [50](#)
- STEEFEL, C. I., C. A. J. APPELO, B. ARORA, D. JACQUES, T. KALBACHER, O. KOLDITZ, V. LAGNEAU, P. C. LICHTNER, K. U. MAYER, J. C. L. MEEUSSEN, S. MOLINS, D. MOULTON, H. SHAO, J. ŠIMŮNEK, N. SPYCHER, S. B. YABUSAKI et G. T. YEH. 2014, «Reactive transport codes for subsurface environmental simulation», *Computational Geosciences*, vol. 19, n° 3, doi :10.1007/s10596-014-9443-x, p. 445–478, ISSN 1420-0597, 1573-1499. [50](#)
- TISSEUR, F. 2001, «Newton's Method in Floating Point Arithmetic and Iterative Refinement of Generalized Eigenvalue Problems», *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, vol. 22, n° 4, doi :10.1137/S0895479899359837, p. 1038–1057, ISSN 0895-4798. [66](#)
- TOTH, A. et C. T. KELLEY. 2015, «Convergence Analysis for Anderson Acceleration», *SIAM Journal on Numerical Analysis*, vol. 53, n° 2, doi :10.1137/130919398, p. 805–819, ISSN 0036-1429, 1095-7170. [59](#), [61](#), [68](#)

- VAN DER LEE, J. 2009, «Thermodynamic and mathematical concepts of CHESSE», cahier de recherche, Mines PARISTECH. [71](#)
- WALKER, H. F. et P. NI. 2011, «Anderson Acceleration for Fixed-Point Iterations», *SIAM Journal on Numerical Analysis*, vol. 49, n° 4, doi :10.1137/10078356X, p. 1715–1735, ISSN 0036-1429, 1095-7170. [59](#), [60](#), [61](#)
- YEH, G. T. et V. S. TRIPATHI. 1989, «A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components», *Water Resources Research*, vol. 25, n° 1, doi :10.1029/WR025i001p00093, p. 93–108, ISSN 1944-7973. [50](#)

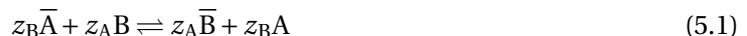
## Chapitre 5

# Modélisation de l'équilibre d'échange d'ions

L'équilibre d'échange d'ions dépend de nombreux paramètres, comme la concentration et la nature des ions échangés, les caractéristiques de la résine, la température, les espèces déjà présentes dans la résine, que ce soient des contre-ions ou des électrolytes concentrés qui peuvent pénétrer dans la résine. Nous avons vu au chapitre 3 une application où les concentrations en sortie de colonne étaient fortement affectées par la limitation au transfert de masse et dans une bien moindre mesure par l'équilibre d'échange d'ions. Cependant, dans d'autres cas, l'affinité de la résine pour un ion plutôt qu'un autre sera le facteur clé. A titre d'exemple, les résines échangeuses de cations qui traitent le fluide des circuits secondaires des réacteurs à eau sous pression ont pour rôle de retenir le sodium qui se trouve à l'état de traces dans une solution contenant différentes amines à des concentrations nettement plus élevées. Dans cette situation, c'est avant tout la quantité de sodium stockée dans la résine à l'équilibre qui conditionne sa durée de vie, car il n'est pas nécessaire d'obtenir des facteurs de décontamination très élevés. Cette quantité est directement conditionnée par l'équilibre d'échange d'ions. Nous allons aborder ce sujet par une revue de la bibliographie abondante et diverse qui y a été consacrée.

### 5.1 Perspective historique sur l'équilibre d'échange d'ions

Depuis le développement des résines échangeuses d'ions dans les années 1950 et 1960, de nombreux modèles ont été proposés pour décrire les expériences d'équilibre d'échange d'ions. En considérant un échange binaire comme une réaction chimique,



et à partir des mesures des concentrations en solution et dans la résine (il faut alors définir une échelle de concentration dans la résine), on peut calculer un coefficient de sélectivité apparent qui correspond au quotient d'équilibre :

$$Q_A^B = \frac{[\bar{B}]^{z_A} [A]^{z_B}}{[\bar{A}]^{z_B} [B]^{z_A}} \quad (5.2)$$

Les concentrations dans la résine sont ici désignées par  $\bar{A}$  et  $\bar{B}$ . Les mesures disponibles montrent que le coefficient de sélectivité ainsi défini varie dans certains cas fortement en fonction des ions contenus dans la résine. Cette variation traduit un comportement non idéal, l'idéalité étant induite par le choix d'une échelle de concentrations. Pour les espèces en solution, les échelles usuelles de molalité ou de molarité sont classiquement utilisées. Les déviations de solutions réelles assez peu concentrées par rapport à cette idéalité sont bien caractérisées et modélisées. Il est donc possible de définir et de calculer un coefficient de sélectivité corrigé de ces effets :

$$\hat{Q}_A^B = \frac{[\bar{B}]^{z_A} [A]^{z_B} \gamma_A^{z_B}}{[\bar{A}]^{z_B} [B]^{z_A} \gamma_B^{z_A}} \quad (5.3)$$

En phase résine, le choix d'une échelle de concentration est moins évident, les plus utilisées étant la fraction molaire, la fraction équivalente et la molalité. Cette dernière est plus rarement utilisée, car elle suppose de connaître la quantité d'eau contenue dans la résine. Quel que soit le choix retenu, la variation du coefficient de sélectivité corrigé est associée à la variation du rapport des coefficients d'activité des espèces dans la phase résine. Lorsque le coefficient de sélectivité est connu sur toute la plage de composition pour un échange binaire, il est possible de calculer une constante thermodynamique associée à l'échange par la procédure proposée par ARGERSINGER et DAVIDSON (1952) pour l'échelle de fraction molaire ou par GAINES et THOMAS (1953) pour la fraction équivalente. Dans le cas d'une utilisation de molalités pour décrire la composition de la phase résine, en association avec un état standard correspondant à une dilution infinie dans l'eau, la constante d'équilibre est tout simplement égale à 1. La constante thermodynamique est liée aux concentrations et aux coefficients d'activité par :

$$K_A^B = \frac{\bar{\gamma}_B^{-z_A} [\bar{B}]^{z_A} [A]^{z_B} \gamma_A^{z_B}}{\bar{\gamma}_A^{-z_B} [\bar{A}]^{z_B} [B]^{z_A} \gamma_B^{z_A}} \quad (5.4)$$

Une fois cette constante thermodynamique connue, il reste nécessaire, pour déterminer le coefficient de sélectivité dans des conditions arbitraires, de calculer le rapport des coefficients d'activité. Divers modèles ont été utilisés dans la littérature : le modèle de Wilson par MEHABLIA et collab. (1996, 1994) ; SHALLCROSS et collab. (1988) ; VO et SHALLCROSS (2005), le modèle à trois paramètres (HÖGFELDT, 1989), où encore le modèle des solutions régulières (GRESSIER, 2008), la liste n'étant pas exhaustive. Récemment, ANICETO et collab. (2012) ont comparé les performances de plusieurs descriptions de la non-idéalité en phase résine. Un autre type d'approche consiste à considérer explicitement plusieurs types de sites d'échange d'ions dans la résine, chacun ayant une capacité et une sélectivité particulières, mais un comportement idéal (MOTELLIER et collab., 2003) (cette référence ne concerne pas les résines échangeuses d'ions, mais le modèle qui y est présenté leur a été appliqué par Ly dans différents rapports non publics). Chaque modèle permet de décrire de façon relativement fidèle les échanges binaires et même les échanges à plus de deux composants. Cependant, de nombreuses mesures d'équilibre sont nécessaires pour déterminer les paramètres de chaque modèle, ce qui restreint leur utilisation. Ces divers modèles ne prennent pas en compte la variation de l'hydratation et du volume de la résine associée aux échanges d'ions, alors que ces phénomènes sont considérés comme importants dans l'origine physique de la sélectivité. L'approche dite "osmotique" de l'échange d'ions consiste à prendre en compte explicitement l'eau contenue dans la résine. Nous allons dans les paragraphes suivants décrire ces phénomènes.

Les résines échangeuses d'ions considérées dans cette thèse sont constituées d'une matrice de polystyrène réticulé avec du divinylbenzène. Les groupes fonctionnels qui permettent l'échange de cations sont des groupements sulfonates, alors que pour l'échange d'anions, une amine quaternaire est utilisée. Le taux de réticulation est déterminé lors de la fabrication des résines par le rapport entre les quantités de polystyrène et de divinylbenzène utilisées, d'où le terme de pourcentage de DVB. Les résines échangeuses d'ions sont donc des polyélectrolytes en général fortement réticulés. Dans une résine sèche, les groupes fonctionnels sont associés à leur contre-ion. En présence d'eau, les résines s'hydratent et gonflent. Les groupes fonctionnels et leur contre-ion se dissocient (les groupes sulfonates sont des acides forts et les amines quaternaires des bases fortes), la constante diélectrique de l'eau favorisant la séparation des charges électriques de signes opposés.

Le comportement des poly-électrolytes diffère de celui des électrolytes car les charges portées par le macro-ion sont fixées à la chaîne, ce qui contraint la façon dont elles peuvent se répartir dans l'espace. Des mesures de coefficient osmotique de solutions de poly-électrolytes (MAURER et collab., 2010) montrent qu'une partie des contre-ions, bien que dissociée, reste localisée à proximité du macro-ion et ne participe pas à la pression osmotique lorsque la densité de charge du polymère est élevée. La configuration spatiale de la chaîne de polymère est influencée par la densité de charge, la nature du contre-ion et la présence d'autres ions que ceux issus du poly-électrolyte (sel ajouté) qui peuvent contribuer à écranter les charges (DOBRYNIN, 2008).

La théorie de la condensation des contre-ions de MANNING (1977), élaborée dans la limite de dilution infinie par l'eau, décrit ce phénomène pour une géométrie cylindrique. Elle postule

que pour un poly-électrolyte à forte densité de charge, une partie des contre-ions reste confinée à proximité des charges fixées sur le squelette et ne contribue pas à la pression osmotique. Les résines échangeuses d'ions constituent des solutions très concentrées bien éloignées d'une dilution infinie et d'une géométrie cylindrique. Les théories décrivant le comportement des poly-électrolytes identifient différents régimes de concentration (et donc de teneur en eau), le plus concentré et le plus proche d'une résine échangeuse d'ions étant le moins étudié (LORCHAT, 2012).

GLUECKAUF (1952) a été le premier à proposer que l'équilibre d'un échange d'ions A B pouvait être prédit à partir de mesures d'absorption d'eau à l'équilibre avec différentes pressions partielles de vapeur pour des résines très faiblement réticulées sous les formes A et B. Ces mesures sont exprimées sous la forme d'un coefficient osmotique et approximées par des fonctions linéaires dont la pente dépend du contre-ion, mais l'ordonnée à l'origine est commune. Cela permet de déterminer de façon semi-empirique la différence entre les logarithmes des coefficients d'activité pour les résines sous une forme pure et à une même concentration. Pour prédire un coefficient de sélectivité, il est nécessaire de déterminer d'une part quelle sera la concentration interne dans la résine à l'équilibre, et d'autre part comment ces coefficients d'activité varient pour une composition mixte de la résine. Glueckauf a fait l'hypothèse que la variation des coefficients de sélectivité suit la règle de Harned, ce qui conduit après quelques simplifications à considérer que le rapport des coefficients d'activité des deux contre-ions dans la résine ne dépend que de la force ionique locale, mais pas de la composition. En comparant l'absorption d'eau par des résines présentant divers degrés de réticulation pour une même forme ionique, Glueckauf attribue les différences d'humidité observées à pression de vapeur constante à la pression de gonflement dans la résine induite par l'expansion du réseau de polymère. La pression de gonflement ainsi déterminée est une fonction linéaire du volume total de la résine, qui apparaît indépendante de la forme ionique de la résine. Comme indiqué par HELFFERICH (1995), l'accord obtenu entre les mesures de coefficients de sélectivité et les calculs utilisant la méthode de Glueckauf n'est pas très bon. En particulier, la variation des coefficients de sélectivité avec la composition de la résine n'est pas reproduite.

SOLDANO et CHESNUT (1955) ; SOLDANO et LARSON (1955) ; SOLDANO et collab. (1955) ont proposé quelques modifications à la méthode proposée par Glueckauf. Le coefficient osmotique des solutions de résine non réticulée sous forme pure est supposé suivre la relation semi-empirique de Scatchard-Breckenridge, qui dépend de deux paramètres pour chaque contre-ion et non la forme linéaire de Glueckauf. Le rapport des coefficients d'activité en phase résine pour une composition mixte sont également calculés en utilisant une règle de Harned modifiée. Ces ajustements permettent de bien représenter la variation des coefficients de sélectivité d'un échange binaire en fonction de la composition de la résine, à partir de l'absorption d'eau de résine sous deux formes pures non réticulées, ainsi que d'une mesure de coefficient de sélectivité à chaque extrême de composition pour les résines échangeuses d'anions étudiées. Pour les résines échangeuses de cations, des paramètres supplémentaires sont nécessaires pour bien représenter les coefficients d'activité pour des compositions mixtes et deux mesures de coefficients de sélectivité ne sont donc pas suffisantes.

MYERS et BOYD (1956) ont mesuré l'absorption d'eau de résines très faiblement réticulées pour toute une gamme de composition. Cette approche permet d'éviter l'utilisation de relations empiriques pour calculer les rapports de coefficients d'activité, mais nécessite en contre-partie de nombreuses mesures d'absorption d'eau.

Marinsky et ses collègues ont approfondi cette approche osmotique (MARINSKY, 1967, 1995 ; MARINSKY et collab., 1985, 1970). Ils ont en particulier mesuré les coefficients osmotiques de polystyrènes sulfonates peu ou pas réticulés sous différentes formes ioniques, y compris des espèces divalentes. Ils ont également mesuré le coefficient de distribution de cations à l'état de trace, à l'équilibre entre des résines échangeuses d'ions présentant divers taux de réticulation et des solutions diluées d'acide perchlorique ou d'acide polystyrène-sulfonique. Ce dernier type de mesures leur a permis d'évaluer les coefficients d'activité des ions à l'état de trace dans la résine, en séparant la contribution électrostatique de celle de l'hydratation. Ainsi, une règle de mélange permettant le calcul des coefficients d'activité dans des résines sous forme mixte, différente de la

règle de Harned est établie.

La pression osmotique de solutions concentrées de polystyrène sulfonate peu ou pas réticulées avec différents contre-ions a été mesurée par différentes équipes (CHU et MARINSKY, 1967 ; CHU et collab., 1972 ; CORTI, 1987 ; GLUECKAUF, 1952 ; GREGOR et collab., 1952). Cependant, le nombre de mesures pour des concentrations élevées est assez limité. Certaines de ces études avaient pour objectif de prédire des coefficients de sélectivité à partir de ces données de pression osmotique.

Plus récemment, FERAPONTOV et collab. (2000) a utilisé cette approche osmotique pour décrire la pénétration d'électrolytes dans la résine. D'après SOLDATOV et collab. (2004), il est nécessaire de prendre en considération la formation de complexes constitués d'un groupe fonctionnel et de son contre-ion, d'une paire d'ions de l'électrolyte qui pénètre la résine et d'eau, pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales.

La structure de solutions de polystyrène sulfonate de sodium, étudiée par diffraction de rayons X (NISHIDA et collab., 2001), perd les caractéristiques habituelles des solutions de poly-électrolytes au delà d'une concentration de  $4,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Or cette gamme de concentration n'est pas éloignée de celle rencontrée dans les résines échangeuses de cations fortement réticulées. COMBET (2010) ont étudié des solutions de polystyrène sulfonate de sodium et de calcium pour déterminer l'effet de la charge du contre-ion. Ils ont calculé la fraction de contre-ions condensée en résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann en géométrie cylindrique et pour différentes concentrations.

L'élasticité des résines échangeuses d'ions a été étudiée récemment par TIIHONEN et collab. (2001) qui ont déterminé mécaniquement le module élastique de résines présentant divers taux de réticulation sous différentes formes ioniques, dans de l'eau pure ou un mélange d'eau et de solvant organique. Ces mesures mettent en évidence une transition du gel pour les teneurs en eau élevées vers un état vitreux pour les faibles teneurs en eau. En pratique, cette transition vitreuse est observée pour des taux de gonflement qui sont indépendants du solvant non-aqueux utilisé. Les taux de gonflement correspondant à la transition dépendent du contre-ion présent dans la résine. Par exemple, pour une résine échangeuse de cations réticulée avec 5,5% de DVB, la transition a lieu pour un taux de gonflement (défini par rapport au volume de résine sous la même forme ionique mais sèche) de 2 pour la forme sodium et 1,4 pour la forme triméthylammonium. Ce dernier a un volume molaire nettement plus élevé que le sodium et jouerait un rôle de plastifiant. Pour les contre-ions testés, la résine gonflée dans l'eau pure était sous forme de gel, mais il est intéressant de noter que les mesures de module élastique indiquent la proximité de cette transition pour les résines les plus fortement réticulées (8 % de DVB, ce qui correspond aux valeurs les plus basses utilisées dans le contexte de la purification des circuits d'eau des centrales nucléaires). Ainsi, il est envisageable que dans certains cas, correspondant probablement aux gonflements les plus faibles, la résine gonflée d'eau soit au moins partiellement à l'état vitreux. Ce point sera développé plus bas.

Lorsque les résines sont à l'état de gels, TIIHONEN et collab. (2002) proposent d'estimer leurs propriétés élastiques à l'aide d'un modèle non gaussien initialement décrit par HASA et collab. (1975). La théorie de l'élasticité des élastomères considère que l'origine de l'élasticité est l'entropie liée aux configurations possibles des chaînes de polymère. Dans le cas des résines échangeuses d'ions, le taux de réticulation implique généralement des chaînes assez courtes et fortement étirées lorsque la résine gonfle. Cela justifie l'utilisation d'un modèle non gaussien. En faisant l'hypothèse d'une déformation affine et que les chaînes suivent des statistiques décrites par la fonction de Langevin inverse, le module élastique de la résine, ou la contribution élastique à la pression osmotique peuvent être calculés assez simplement en fonction de la fraction volumique occupée par le polymère. Même si l'hypothèse d'une déformation affine est discutable (SCHNEIDER et LINSE, 2002 ; TRELOAR, 1975) et que l'utilisation d'une fonction de Langevin inverse n'est pas une très bonne approximation pour les chaînes courtes (TRELOAR, 1975), le grand avantage du modèle est sa simplicité tout en permettant une description correcte des données expérimentales.

SAFRONOV et collab. (2004) ont proposé un modèle qui décrit la dissolution de polymères à l'état vitreux. Dans cette approche, l'état vitreux est caractérisé par un excès enthalpique par rapport à un hypothétique état élastique. Cet excès est attribué à la présence de lacunes métastables. Les molécules de solvant, en venant pour certaines d'entre elles combler ces lacunes, joueraient un

rôle de plastifiant.

En dehors de la détermination directe des propriétés mécaniques des résines échangeuses d'ions, leur élasticité peut être estimée indirectement. En effet, dans l'approche proposée par [GLUECKAUF \(1952\)](#), la différence de pression osmotique entre une solution du polyélectrolyte peu ou pas réticulé et un polyélectrolyte réticulé à la même concentration en groupes fonctionnels est attribuée à l'élasticité de ce dernier. Glueckauf et d'autres auteurs après lui ([BOYD et SOLDANO, 1953](#)) ont établi que cette différence de pression osmotique, qu'ils qualifient de pression de gonflement, dépend linéairement du volume par équivalent de la résine, indépendamment de sa forme ionique. [SAINIO et collab. \(2007\)](#) indiquent que les paramètres élastiques déterminés mécaniquement sont différents de ceux obtenus par l'approche osmotique. Cela tendrait à indiquer que l'élasticité de la matrice n'est pas le seul facteur qui intervient dans l'effet de la réticulation sur la pression osmotique.

L'hydratation des contre-ions dans une résine échangeuse d'ions a depuis longtemps été identifiée comme un facteur pouvant intervenir dans la sélectivité. Les teneurs en eau de résines immergées dans l'eau pure ou à l'équilibre avec de la vapeur d'eau saturée en fonction du contre-ions ont par exemple été mesurées par Gregor, Boyd, etc. Plus récemment, de nouvelles techniques d'analyse ont permis de mieux caractériser l'hydratation des contre-ions présents dans les résines. Par exemple, [HARADA et OKADA \(2005, 2008\)](#) ont étudié par XAFS une résine échangeuse de cations sous forme potassium, strontium ou rubidium. En comparant les spectres des résines humides et sèches, ainsi que ceux de solutions aqueuses des mêmes ions, ils ont mis en évidence que l'hydratation de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Rb}^+$  est similaire en solution et dans la résine, alors que le potassium se trouve dans une situation intermédiaire entre la résine sèche et la solution. La même technique a été appliquée aux résines échangeuses d'anions et a permis de déterminer, pour différentes humidités relatives, le nombre de molécules d'eau hydratant les anions, ainsi que la quantité totale d'eau présente dans la résine.

[SOLDATOV et ZELENKOVSKII \(2012\)](#) ont modélisé, par une méthode *ab initio*, de petits segments de polystyrène sulfonate associés à différents contre-ions et un nombre variable de molécules d'eau. Leurs résultats indiquent que les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$  sont séparés des groupes sulfonates et ne s'associent qu'avec des molécules d'eau, alors que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  ont tendance à former une liaison avec un des oxygènes d'un groupe sulfonate. L'ion  $\text{Ag}^+$  quant à lui interagit avec les trois oxygènes et l'atome de soufre du groupement fonctionnel. Le proton, lorsqu'il y a suffisamment d'eau dans le système (à partir de trois molécules par groupe fonctionnel) quitte le sulfonate pour former l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou d'autres structures plus hydratées. Dans un autre papier, [SOLDATOV et collab. \(2013\)](#) utilise le même type de calculs, cette fois pour un acide polyacrylique réticulé, et utilise les résultats pour interpréter les courbes d'absorption d'eau de cette résine en fonction de la pression de vapeur. Pour cela, il considère la formation d'hydrates sous la forme de réactions chimiques : en fonction du nombre de molécules d'eau fortement ou faiblement liées d'après les calculs *ab initio*, il détermine la formule de l'hydrate. Ainsi, l'eau dans la résine peut être décrit comme un mélange d'eau libre et l'eau liée dans les hydrates.

Une autre équipe ([YUCHI, 2014](#)), ([WATANABE et collab., 2011](#)), ([YUCHI et collab., 2010](#)) a récemment mesuré l'hydratation de résines échangeuses de cations ou d'anions, tout en estimant l'espace libre disponible dans la résine pour accommoder les contre-ions et l'eau d'hydratation. Cet espace libre est estimé à partir de la densité de la résine sèche sous forme chlorure ou potassium, en soustrayant le volume du squelette de polystyrène, des groupes fonctionnels et du divinylbenzène. L'espace libre ainsi calculé diminue quand le taux de réticulation augmente. D'après cette équipe, lorsque l'espace libre dans la résine n'est pas suffisant pour accueillir le contre-ion hydraté, celui-ci va se déshydrater. Ainsi, lorsque l'on compare des résines présentant différents taux de réticulation, le contre-ion dans la résine sera d'autant plus déshydraté par rapport à une solution aqueuse que le taux de réticulation est élevé et que l'ion est volumineux. Pour des contre-ions très volumineux comme certaines amines quaternaires, un espace libre insuffisant dans la résine expliquerait une capacité apparente réduite pour ces ions, qui se manifeste expérimentalement par l'impossibilité de déplacer des ions potassium malgré un large excès d'amine quaternaire en solution, le phénomène

étant d'autant plus prononcé que le volume de l'amine est élevé. Cette approche semble passer outre l'élasticité des résines échangeuses d'ions, qui implique que l'espace libre n'est pas constant. Elle met cependant en évidence l'importance de l'hydratation des contre-ions.

La notion d'hydratation des ions est généralement définie d'une façon opérationnelle, en fonction de la technique utilisée pour la déterminer (MARCUS, 2009, 2014). D'un point de vue expérimental, ce sont les propriétés d'hydratation d'électrolytes qui peuvent être mesurées, mais pas celles des ions qui le composent individuellement. L'hydratation à dilution infinie est ce qui a été le plus étudié, mais il est établi qu'elle varie avec la concentration de l'électrolyte. En effet, au delà de  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , les sphères d'hydratation entourant les ions commencent à se recouvrir. Pour des concentrations très élevées comme celles rencontrées dans les résines échangeuses d'ions, l'hydratation doit diminuer par rapport à la dilution infinie et elle dépend de la concentration.

Récemment, l'étude des effets ioniques spécifiques, dont les séries de Hoffmeister sont une illustration célèbre, a connu des développements intéressants. Les travaux de COLLINS et collab. (2007) ; KUNZ (2010) indiquent que la capacité de deux ions de charge opposée à former une paire d'ions est liée à leur hydratation : les ions ayant une affinité pour l'eau similaire se lient facilement, contrairement à ceux dont l'affinité diffère fortement. Dans le contexte des résines échangeuses d'ions, cela signifierait que les groupes fonctionnels sulfonate ou ammonium quaternaire qui sont assez peu hydratés, formeraient assez facilement des paires d'ions avec des ions eux aussi peu hydratés (potassium, ammonium, iodure, perchlorate), mais beaucoup moins avec des ions fortement hydratés comme les ions hydronium, lithium, hydroxydes ou fluorures. Toujours d'après Collins, cette affinité des ions pour l'eau doit être comparée à l'affinité de l'eau pour elle-même. Elle peut être quantifiée par un nombre apparent dynamique d'hydratation, déterminé par chromatographie d'exclusion stérique, ou bien à l'aide du coefficient de viscosité B de Jones-Dole, qui traduit l'effet spécifique d'un ion sur la viscosité d'une solution aqueuse qui le contient. Ces travaux illustrent la possible influence de l'hydratation dans les effets spécifiques à chaque ion.

Cette revue est loin d'être exhaustive, mais nous pouvons en extraire les phénomènes apparemment importants à prendre en compte pour une modélisation qui soit assez proche de la réalité physique pour qu'on puisse lui espérer un caractère prédictif, tout en restant relativement simple. La variation d'hydratation de la résine et des ions qu'elle contient semble être un facteur majeur dans l'établissement de l'équilibre, ce qui a historiquement été largement étudié, mais l'est désormais beaucoup moins. L'élasticité du polymère, en lien avec le taux de réticulation, revêt une importance primordiale, puisque la sélectivité varie avec ce taux. Les études récentes sur ce sujet suggèrent qu'un passage à l'état vitreux peut se produire en fonction du gonflement de la résine. Enfin, les interactions électrostatiques jouent certainement un rôle important. Nous allons dans ce qui suit proposer un modèle qui prenne en compte ces différents phénomènes.

## 5.2 Proposition d'un modèle basé sur une hydratation explicite pour décrire l'échange d'ions

En partant du postulat de l'importance majeure des réactions d'hydratation, nous avons besoin de les modéliser. STOKES et ROBINSON (1973) ont présenté un modèle d'activité applicable à des solutions très concentrées, basé sur une prise en compte explicite de l'hydratation des électrolytes. Le principe est de considérer les ions avec un certain nombre de molécules d'eau d'hydratation comme des entités chimiques distinctes à l'équilibre thermodynamique. Ce type de modèle a été appliqué aux résines échangeuses d'ions par Glueckauf, mais avec un nombre d'hydratation unique. Nous proposons dans ce chapitre d'adapter le modèle à hydratation variable de Stokes et Robinson aux résines échangeuses d'ions. Pour étendre l'application de ce modèle à une solution de poly-électrolyte réticulé, nous allons lui adjoindre différents termes pour prendre en compte l'élasticité de la résine et la possibilité d'une transition vitreuse, ainsi que les interactions entre la résine et l'eau. Par contre, le modèle de Stokes et Robinson comprend un terme électrostatique de type Debye-Hückel, dont la contribution aux coefficients d'activité à concentrations élevées s'avère faible et que nous n'allons en conséquence pas reprendre tel quel.

Le modèle de Stokes et Robinson utilise des statistiques en volume, qui sont également utiles pour décrire les interactions en un polymère et un solvant suivant la théorie de Flory-Huggins, même si nous n'allons pas suivre strictement ce cadre. Dans ce qui suit, nous allons considérer la solution qui constitue les billes de résine échangeuse d'ions. La fraction volumique occupée par le polymère (squelette plus groupes fonctionnels) dans la résine échangeuse d'ions est

$$\Phi_p = \frac{N_p V_p}{N_w V_w + N_p V_p + \sum_i N_i V_i} \quad (5.5)$$

Nous avons supposé l'absence de volume libre et la somme se fait sur toutes les espèces autres que l'eau et le polymère (contre-ions et éventuellement co-ions et espèces neutres). De la même façon, on définit la fraction volumique occupée par l'eau

$$\Phi_w = \frac{N_w V_w}{N_w V_w + N_p V_p + \sum_i N_i V_i} \quad (5.6)$$

Le produit  $N_p V_p$  correspond au volume occupé par le polymère et peut être exprimé en fonction du nombre de moles de sites fonctionnels et d'un volume moyen par site, qui peut être estimé à partir de caractéristiques connues de la résine, comme sa capacité d'échange et sa densité à l'état sec. On a ainsi la relation suivante :

$$\Phi_w = \frac{1}{1 + \frac{N_p V_p}{N_w V_w} + \sum \frac{N_i V_i}{N_w V_w}} = \frac{1}{1 + \frac{N_s V_s}{N_w V_w} + \sum \frac{N_i V_i}{N_w V_w}} = \frac{1}{1 + \frac{N_s}{N_w} \left( \frac{V_s}{V_w} + \sum \frac{N_i V_i}{N_s V_w} \right)} \quad (5.7)$$

On considère que les réactions suivantes peuvent avoir lieu dans la résine :

- association entre un groupe fonctionnel et un contre-ion
- hydratation d'un ensemble groupe fonctionnel plus contre-ion, qu'il soit associé ou non.

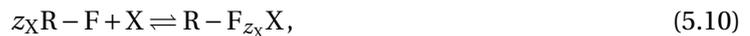
Pour plus de simplicité, on considère que les réactions d'hydratation et d'association se font à volume constant. L'eau d'hydratation est arbitrairement attribuée au contre-ion et non au groupe fonctionnel lorsqu'ils sont dissociés. Lorsqu'ils sont associés, l'eau est attribuée au groupe ainsi formé :



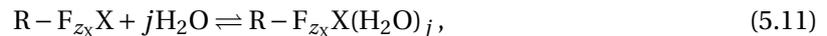
L'avancement de cette réaction est noté  $\zeta_{i,j}$ , où  $i$  est un index courant sur les contre-ions et correspondant à  $X$ . Les constantes d'équilibres associées suivent la proposition de Stokes et Robinson pour la constante d'équilibre de la réaction 5.8 (l'addition d'une molécule d'eau d'hydratation est de moins en moins favorable)

$$\ln K_{i,j} = j \ln K_i + \frac{j(j-1)}{2} \ln k_i \quad (5.9)$$

De plus, on considère que la résine et les sites peuvent s'associer aux contre-ions suivant la réaction



avec une constante d'équilibre  $K_{i,0}^*$  et un avancement de réaction  $\zeta_{i,0}^*$ . Les sites associés peuvent être hydratés suivant :



avec une constante d'équilibre  $K_{i,0}^*$  telle que

$$\ln K_{i,j}^* = j \ln K_i^* + \frac{j(j-1)}{2} \ln k_i^* \quad (5.12)$$

et un avancement de réaction  $\zeta_{i,0}^*$ . On considère que ces complexes forment une solution idéale suivant des statistiques en volume. On note  $n_w$  le nombre de moles d'eau libre, c'est à dire non associée à un contre-ion ou un ensemble contre-ion plus groupe fonctionnel.  $N_w$  est le nombre

total de moles d'eau. De façon similaire  $n_{i,j}$  désigne le nombre de moles de  $i$  associé à  $j$  molécules d'eau alors que  $N_i$  est le nombre total. Nous allons pour la suite supposer que les co-ions et espèces neutres sont exclus de la résine, en conséquence l'eau est soit libre, soit hydrate un contre-ion :

$$N_w = n_w + \sum_i \sum_j j (n_{i,j} + n^*_{i,j}) = n_w + \sum_i N_i \sum_j j (\zeta_{i,j} + \zeta^*_{i,j}). \quad (5.13)$$

On définit la fraction d'eau libre  $\beta_w$

$$\beta_w = \frac{n_w}{N_w} = 1 - \sum_i \frac{N_i}{N_w} \sum_j j (\zeta_{i,j} + \zeta^*_{i,j}) = 1 - \frac{N_s}{N_w} \sum_i Y_i \sum_j j (\zeta_{i,j} + \zeta^*_{i,j}), \quad (5.14)$$

où  $Y_i = \frac{N_i}{N_s}$  est la fraction molaire des sites de la résine associés à un contre-ion  $i$ . Ainsi, le nombre de sites sous forme dissociée est :

$$n_s = N_s + \sum_i \frac{z_i}{z_s} \sum_j n^*_{i,j} \quad (5.15)$$

et la fraction de sites sous forme dissociée est

$$\frac{n_s}{N_s} = 1 + \sum_i \frac{z_i}{z_s} \sum_j \frac{n^*_{i,j}}{N_s} = 1 + \sum_i \frac{z_i}{z_s} Y_i \sum_j \zeta^*_{i,j}. \quad (5.16)$$

Dans la phase résine, on considère une entropie suivant des statistiques en volume pour d'une part un mélange formé par l'eau libre, les contre-ions dissociés hydratés ou non et d'autre part un ensemble formé par le squelette du polymère, les contre-ions associés et leur éventuelle eau d'hydratation. Le mélange dans ce sous-ensemble suit lui aussi des statistiques en volume, afin de prendre en considération les différentes configurations possibles, avec d'une part le squelette et les groupes fonctionnels et d'autre part les contre-ions éventuellement hydratés.

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{mix}} = -R \left( n_w \ln \frac{n_w V_w}{V} + \sum_i \sum_j n_{i,j} \ln \frac{n_{i,j} V_{i,j}}{V} + n_p \ln \frac{n_s V_s + \sum_i \sum_j n^*_{i,j} V^*_{i,j}}{V} \right. \\ \left. + n_s \ln \frac{n_s V_s}{n_s V_s + \sum_i \sum_j n^*_{i,j} V_{i,j}^*} + \sum_i \sum_j n^*_{i,j} \ln \frac{n^*_{i,j} V_{i,j}^*}{n_s V_s + \sum_i \sum_j n^*_{i,j} V_{i,j}^*} \right). \end{aligned} \quad (5.17)$$

En pratique comme le nombre de moles de polymère  $n_p$  est très petit, le terme correspondant est négligé. L'entropie de mélange peut être ré-écrite en faisant apparaître les fractions volumiques correspondant à chaque degré d'hydratation et à l'eau libre, notées  $\varphi$  :

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{mix}} = -R \left[ n_w \ln \varphi_w + \sum_i \sum_j n_{i,j} \ln \varphi_{i,j} + n_s \ln \varphi_s \right. \\ \left. + \sum_i \sum_j n^*_{i,j} \ln \varphi^*_{i,j} - \left( n_s + \sum_i \sum_j n^*_{i,j} \right) \ln \left( \varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi^*_{i,j} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.18)$$

L'énergie libre de mélange dans la phase résine est donnée par

$$\Delta G^{\text{mix}} = -RT \Delta S^{\text{mix}}. \quad (5.19)$$

Pour prendre en compte l'élasticité et l'extensibilité finie des chaînes de polymère constituant les résines, l'entropie de configuration de ces chaînes est calculée dans le cadre de statistiques de chaînes non gaussiennes et décrites par une fonction de Langevin inverse. Le réseau est considéré comme étant idéal, c'est à dire se comportant comme une chaîne représentative (TIIHONEN et col-lab., 2001). L'état de référence pour l'entropie de configuration est celui du polymère en absence de solvant (non gonflé).

$$S^{\text{elas}} - S^{\ominus \text{elas}} = -RT N_s \left( \gamma \mathcal{L}^{-1}(\gamma) + \frac{\mathcal{L}^{-1}(\gamma)}{\sinh(\mathcal{L}^{-1}(\gamma))} - \gamma^{\ominus} \mathcal{L}^{-1}(\gamma^{\ominus}) - \frac{\mathcal{L}^{-1}(\gamma^{\ominus})}{\sinh(\mathcal{L}^{-1}(\gamma^{\ominus}))} \right). \quad (5.20)$$

Dans cette équation,  $\gamma$  est l'allongement moyen relatif,  $\tau$  est un facteur correctif empirique pour prendre en compte le comportement réel des chaînes. Dans l'état standard choisi, c'est à dire le polymère non gonflé, l'allongement moyen relatif vaut  $\gamma^\ominus$ . Pour un allongement isotrope des chaînes,

$$\frac{\gamma}{\gamma^\ominus} = \left( \frac{1}{\Phi_p} \right)^{(1/3)}. \quad (5.21)$$

Finalement,

$$\frac{\Delta G^{\text{elas}}}{RT} = \tau N_s \left( \gamma^\ominus \Phi_p^{-1/3} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^\ominus \Phi_p^{-1/3} \right) + \frac{\mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^\ominus \Phi_p^{-1/3} \right)}{\sinh \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^\ominus \Phi_p^{-1/3} \right)} - \gamma^\ominus \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^\ominus \right) - \frac{\mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^\ominus \right)}{\sinh \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^\ominus \right)} \right). \quad (5.22)$$

On considère en plus une contribution empirique du passage à l'état vitreux sous la forme utilisée par [SAFRONOV et collab. \(2004\)](#) :

$$\Delta G^{\text{vitr}} = RT (N_s - n_s) A \Phi_p (1 - \Phi_p^n). \quad (5.23)$$

Les interactions entre l'eau (qu'elle soit libre ou d'hydratation) et l'ensemble squelette polymère plus groupes fonctionnels sont prises en compte par un terme de Flory-Huggins

$$\Delta G^{\text{FH}} = RT N_w \chi_{sw} \Phi_p. \quad (5.24)$$

Nous allons également considérer que le potentiel électrique  $\Psi$  règne de façon homogène dans la phase résine, ce qui donne la composante électrique de l'énergie libre

$$\Delta G^{\text{elec}} = \left( \sum_i z_i \sum_j n_{i,j} + z_s n_s \right) F \Psi. \quad (5.25)$$

En règle générale, l'électroneutralité est respectée et ce terme est nul. Cependant le potentiel intervient dans le calcul de certaines dérivées et il est nécessaire de le prendre en compte.

Enfin, nous allons prendre en compte une correction à l'idéalité électrostatique basée sur la théorie de condensation des contre-ions de Manning. Le point de départ est l'énergie de Gibbs en excès pour la version cylindrique de la théorie de Debye-Hückel ([MANNING, 1984](#)) :

$$\Delta G^{\text{Mann}} = -RT N_s |z_s| \left( \frac{z_s n_s}{z_s n_s - \sum_i z_i \sum_j n_{i,j}^*} \right)^2 \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)), \quad (5.26)$$

où  $b$  est la distance moyenne entre les charges portées par la résine,  $\Gamma = L_B / b$  est le paramètre de charge, avec  $L_B$  la longueur de Bjerrum,  $\kappa_D$  la longueur inverse de Debye, qui est liée à la force ionique sur l'échelle de molarité  $I_s$  par

$$\kappa_D^2 = 8\pi I_s N_A L_B, \quad (5.27)$$

la force ionique étant ici définie par

$$I_s = \frac{1}{2V} \left( z_s^2 n_s + \sum_i z_i^2 \sum_j n_{i,j} \right). \quad (5.28)$$

La théorie de Manning est établie pour un poly-électrolyte linéaire, dans la limite d'une dilution infinie. Nous allons cependant utiliser cette théorie pour des solutions nettement plus concentrées d'un poly-électrolyte fortement réticulé qui s'éloigne donc de la géométrie cylindrique, en considérant que les écarts à cette théorie asymptotique seront absorbés par les paramètres ajustables du modèle. De plus la permittivité diélectrique du milieu et par conséquent la longueur de Bjerrum seront également considérées constantes. Finalement, l'énergie libre dans la phase résine est donnée

par

$$\begin{aligned}
 G = & n_w \mu_w^{\ominus(v)} + n_s \mu_s^{\ominus(v)} + \sum_i \sum_j n_{i,j} \mu_{i,j}^{\ominus(v)} + \sum_i \sum_j n_{i,j}^* \mu_{i,j}^{*\ominus(v)} + RT n_s \ln \varphi_s \\
 & + RT n_w \ln \varphi_w + RT \sum_i \sum_j n_{i,j} \ln \varphi_{i,j} + RT \sum_i \sum_j n_{i,j}^* \ln \varphi_{i,j}^* \\
 & - RT \left( n_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^* \right) \ln \left( \varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^* \right) + \Delta G^{\text{elas}} + \Delta G^{\text{vitr}} + \Delta G^{\text{FH}} \\
 & + \Delta G^{\text{elec}} + \Delta G^{\text{Mann}}
 \end{aligned} \quad (5.29)$$

Les états standards choisis ici correspondent à chaque espèce sous forme pure.

### 5.3 Potentiels chimiques

A partir de l'énergie libre dans la phase résine, nous pouvons calculer les potentiels chimiques pour les différentes espèces. En suivant cette démarche, nous assurons la cohérence thermodynamique de l'ensemble. Le potentiel chimique de l'eau dans le mélange est obtenu en utilisant la relation :

$$\mu_w = \frac{\partial G}{\partial n_w}. \quad (5.30)$$

Le calcul de la dérivée de l'énergie libre de mélange est trivial à partir des relations détaillées en annexe à la fin de ce chapitre (§ 5.12). Pour l'énergie élastique, nous pouvons utiliser la relation

$$\frac{d}{dx} \left( x \mathcal{L}^{-1}(x) + \frac{\mathcal{L}^{-1}(x)}{\sinh \mathcal{L}^{-1}(x)} \right) = \mathcal{L}^{-1}(x). \quad (5.31)$$

Nous avons en conséquence

$$\frac{\partial \Delta G^{\text{elas}}}{RT \partial n_w} = -\frac{\tau N_s}{3} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{4}{3}} \frac{\partial \Phi_p}{\partial n_w} = \frac{\tau N_s}{3 n_w} \Phi_w \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) \quad (5.32)$$

et finalement, en incorporant la dérivée des autres termes de l'énergie de Gibbs et en considérant l'électroneutralité respectée dans la résine,

$$\begin{aligned}
 \frac{\mu_w}{RT} = & \frac{\mu_w^{\ominus}}{RT} + \ln \varphi_w + 1 - \varphi_w - \frac{\sum_i \sum_j n_{i,j}}{n_w} \varphi_w + \frac{\tau N_s}{3 n_w} \varphi_w \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) \\
 & - A \frac{N_s - n_s}{n_w} \varphi_w \Phi_p (1 - (n+1) \Phi_p^n) + \chi_{sw} \Phi_p (1 - \Phi_w) \\
 & + |z_s| \frac{n_s^2}{N_s^2} \Gamma \frac{b \exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\kappa_D b}{2} \frac{N_s}{N_w} \Phi_w
 \end{aligned} \quad (5.33)$$

Nous retrouvons les différentes contributions au potentiel chimique de l'eau dans la résine : le terme de mélange suivant des statistiques en volume, l'effet de l'élasticité de la matrice, le passage à l'état vitreux pour les sites non dissociés et les interactions polymère-eau. Dans le terme de mélange, seuls les contre-ions non associés et l'eau libre contribuent, contrairement aux sites libres ou associés, à l'eau d'hydratation et aux contre-ions associés. Exprimée en termes de fraction volumique d'eau totale, l'équation devient

$$\frac{\mu_w}{RT} = \frac{\mu_w^{\ominus(v)}}{RT} + \ln \beta_w \Phi_w + 1 + IIV_w + \chi_{sw} \Phi_p, \quad (5.34)$$

où nous avons posé pour simplifier les notations

$$\begin{aligned}
 -\frac{IIV_w}{\Phi_w} = & \beta_w + \frac{\sum_i \sum_j n_{i,j}}{N_w} - \frac{N_s}{3 N_w} \tau \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) \\
 & + A \frac{N_s - n_s}{N_w} \Phi_p (1 - (n+1) \Phi_p^n) + \chi_{sw} \Phi_p \\
 & - |z_s| \frac{n_s^2}{N_s^2} \Gamma \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\kappa_D b}{2} \frac{N_s}{N_w}
 \end{aligned} \quad (5.35)$$

De façon similaire, on peut calculer le potentiel chimique d'un contre-ion  $l$  libre dans la phase résine

$$\mu_l = \frac{\partial G}{\partial n_{l,0}}, \quad (5.36)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{\mu_l}{RT} = & \frac{\mu_l^{\ominus(v)}}{RT} + \ln \varphi_{l,0} + 1 - \frac{\varphi_{l,0}}{n_{l,0}} \left( n_w + \sum_i \sum_j n_{i,j} \right) \\ & + \frac{\tau N_s}{3} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \frac{\varphi_{l,0}}{n_{l,0}} - A(N_s - n_s) (1 - (n+1)\Phi_p^n) \Phi_p \frac{\varphi_{l,0}}{n_{l,0}} \\ & - N_w \chi_{sw} \Phi_p \frac{\varphi_{l,0}}{n_{l,0}} + \frac{z_l F}{RT} \psi \\ & - |z_s| \frac{n_s^2}{N_s^2} \Gamma \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\kappa_D b}{2} \left( \frac{z_l^2}{z_s^2 \frac{n_s}{N_s} + \sum_i z_i^2 \sum_j \frac{n_{i,j}}{N_s}} - \frac{V_{l,0} N_s}{V_w N_w} \Phi_w \right) \end{aligned} \quad (5.37)$$

En utilisant la relation

$$\frac{\varphi_{l,0}}{n_{l,0}} = \frac{V_{l,0} \varphi_w}{V_w n_w} = \frac{V_{l,0} \Phi_w}{V_w N_w}, \quad (5.38)$$

on obtient

$$\frac{\mu_l}{RT} = \frac{\mu_l^{\ominus(v)}}{RT} + \ln \Phi_w + \ln \frac{n_{l,0} V_{l,0}}{N_w V_w} + 1 + IIV_{l,0} + \frac{z_l F}{RT} \psi - z_l^2 \Lambda, \quad (5.39)$$

avec

$$\Lambda = |z_s| \frac{n_s^2}{N_s^2} \Gamma \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\kappa_D b}{2} \left( \frac{1}{z_s^2 \frac{n_s}{N_s} + \sum_i z_i^2 \sum_j \frac{n_{i,j}}{N_s}} \right). \quad (5.40)$$

La même démarche conduit au potentiel chimique d'un site libre

$$\begin{aligned} \frac{\mu_s}{RT} = & \frac{\mu_s^{\ominus(v)}}{RT} + \ln \varphi_s - \ln(\varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^*) + 1 - \frac{n_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^*}{\varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^*} \times \frac{\varphi_s}{n_s} + \frac{\Delta G^{\text{elas}}}{RT N_s} + IIV_s + \frac{z_s F}{RT} \psi \\ & + \frac{\Phi_w V_s}{\Phi_p V_w} \left( -\frac{N_s}{3 N_w} \gamma^{\ominus} \tau \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) + A \Phi_p \frac{N_s - n_s}{N_w} (1 - (n+1)\Phi_p^n) + \chi_{sw} \Phi_p \right) \\ & - z_s^2 \Lambda - |z_s| \left( 2 - \frac{n_s}{N_s} \right) \frac{n_s}{N_s} \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) \end{aligned} \quad (5.41)$$

et à celui d'un contre-ion  $l$  associé avec  $z_l$  site(s)

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{l,0}^*}{RT} = & \frac{\mu_{l,0}^{*\ominus(v)}}{RT} + \ln \frac{n_{l,0}^* V_{l,0}^*}{n_s V_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^* V_{i,j}^*} + 1 - \frac{n_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^*}{\varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^*} \times \frac{\varphi_{l,0}^*}{n_{l,0}^*} \\ & - \frac{z_l}{z_s} A \Phi_p (1 - \Phi_p^n) - \frac{z_l}{z_s} \frac{\Delta G^{\text{elas}}}{RT N_s} + IIV_{l,0}^* \\ & - \frac{z_l}{z_s} \frac{\Phi_w V_s}{\Phi_p V_w} \left( -\frac{N_s}{3 N_w} \gamma^{\ominus} \tau \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) + A \Phi_p \frac{N_s - n_s}{N_w} (1 - (n+1)\Phi_p^n) + \chi_{sw} \Phi_p \right) \\ & - \frac{z_l}{z_s} |z_s| \frac{n_s^2}{N_s^2} \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) \end{aligned} \quad (5.42)$$

Enfin, le potentiel chimique d'un contre-ion  $l$  hydraté par  $h$  molécule(s) d'eau est :

$$\frac{\mu_{l,h}}{RT} = \frac{\mu_{l,h}^{\ominus(v)}}{RT} + \ln \Phi_w + \ln \frac{n_{l,h} V_{l,h}}{N_w V_w} + 1 + h \chi_{sw} \Phi_p + IIV_{l,h} + \frac{z_l F}{RT} \psi - z_l^2 \Lambda, \quad (5.43)$$

et celui d'un contre-ion associé à  $z_l$  site(s) et hydraté par  $h$  molécule(s) d'eau :

$$\begin{aligned}
 \frac{\mu_{l,h}^*}{RT} &= \frac{\mu_{l,h}^{\ominus(v)}}{RT} + \ln \frac{n_{l,h}^* V_{l,h}^*}{n_s V_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^* V_{i,j}^*} + 1 - \frac{n_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^*}{\varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^*} \times \frac{\varphi_{l,h}^*}{n_{l,h}^*} \\
 &- \frac{z_l}{z_s} A \Phi_p (1 - \Phi_p^n) - \frac{z_l}{z_s} \frac{\Delta G^{\text{elas}}}{RT N_s} + h \chi_{\text{sw}} \Phi_p + I V_{l,h}^* \\
 &- \frac{z_l}{z_s} \frac{\Phi_w V_s}{\Phi_p V_w} \left( -\frac{N_s}{3 N_w} \gamma^{\ominus} \tau \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^{\ominus} \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) + A \Phi_p \frac{N_s - n_s}{N_w} (1 - (n+1) \Phi_p^n) + \chi_{\text{sw}} \Phi_p \right) \\
 &- \frac{z_l}{z_s} |z_s| \frac{n_s^2}{N_s^2} \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b))
 \end{aligned} \tag{5.44}$$

## 5.4 Calcul des équilibres d'hydratation et d'association

Une fois l'expression des potentiels chimiques déterminée, nous pouvons les utiliser pour calculer les équilibres. L'équilibre d'association pour un contre-ion  $l$  avec  $-\frac{z_l}{z_s}$  sites suivant la réaction 5.10 correspond à :

$$\mu_{l,0}^* + \frac{z_l}{z_s} \mu_s - \mu_{l,0} = 0. \tag{5.45}$$

En substituant l'expression des potentiels chimiques et sous l'hypothèse émise précédemment que les réactions chimiques conservent le volume, nous obtenons

$$\begin{aligned}
 -\frac{\mu_{l,0}^{\ominus(v)} - \mu_{l,0}^{\ominus(v)} + \frac{z_l}{z_s} \mu_s^{\ominus(v)}}{RT} &= \ln \frac{n_{l,0}^* V_{l,0}^*}{n_{l,0} V_{l,0}} - \left(1 + \frac{z_l}{z_s}\right) \ln \left( \varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^* \right) + \frac{z_l}{z_s} \ln \varphi_s \\
 &- \frac{n_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^*}{N_s} \times \frac{N_s}{N_w} \times \frac{\Phi_w}{\varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^*} \times \frac{V_{l,0}}{V_w} \\
 &+ \frac{z_l}{z_s} - \frac{z_l}{z_s} A \Phi_p (1 - \Phi_p^n) - 2 \frac{z_l}{z_s} |z_s| \frac{n_s}{N_s} \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) \\
 &- (z_l^2 - z_l z_s) \Lambda
 \end{aligned} \tag{5.46}$$

On en déduit

$$\frac{n_{l,0}^*}{n_{l,0}} = K_{l,0}^{\ominus(v)} \frac{V_{l,0}}{V_{l,0}^*} \left( \varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^* \right)^{1 + \frac{z_l}{z_s}} \varphi_s^{-\frac{z_l}{z_s}} \exp \left( B_1 \frac{V_{l,0}}{V_w} + \frac{z_l}{z_s} B_2 - (z_l^2 - z_l z_s) \Lambda \right), \tag{5.47}$$

avec

$$B_1 = \frac{n_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^*}{N_s} \times \frac{N_s}{N_w} \times \frac{\Phi_w}{\varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^*}, \tag{5.48}$$

$$B_2 = 2 |z_s| \frac{n_s}{N_s} \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) + A \Phi_p (1 - \Phi_p^n) - 1. \tag{5.49}$$

L'équilibre d'hydratation pour un contre-ion libre selon la réaction 5.8 correspond à :

$$\mu_{l,h} - h \mu_w - \mu_{l,0} = 0. \tag{5.50}$$

D'où la relation

$$-\frac{\mu_{l,h}^{\ominus(v)} - \mu_{l,0}^{\ominus(v)} - h \mu_w^{\ominus(v)}}{RT} = \ln \frac{n_{l,h} V_{l,h}}{n_{l,0} V_{l,0}} - h \ln \Phi_w \beta_w - h \tag{5.51}$$

et

$$\frac{n_{l,h}}{n_{l,0}} = K_{l,h} \frac{V_{l,0}}{V_{l,h}} (\Phi_w \beta_w e)^h. \tag{5.52}$$

D'une façon similaire, pour les sites associés aux contre-ions, la condition d'équilibre pour l'hydratation s'écrit :

$$\mu_{l,h}^* - h\mu_w - \mu_{l,0}^* = 0, \quad (5.53)$$

d'où nous déduisons

$$\frac{n_{l,h}^*}{n_{l,0}^*} = K_{l,h}^* \frac{V_{l,0}^*}{V_{l,h}^*} (\Phi_w \beta_w e)^h \exp(B_1 h). \quad (5.54)$$

La conservation du contre-ion  $l$  s'écrit

$$N_l = \sum_{j=0}^{h_{\max}} n_{l,j} + \sum_{j=0}^{h_{\max}} n_{l,j}^*. \quad (5.55)$$

Par substitution

$$N_l = n_{l,0} \left( 1 + \sum_{h=0}^{h_{\max}} K_{l,h} \frac{V_{l,0}}{V_{l,h}} (\Phi_w \beta_w e)^h \right) + n_{l,0}^* \left( 1 + \sum_{h=0}^{h_{\max}} K_{l,h}^* \frac{V_{l,0}^*}{V_{l,h}^*} (\Phi_w \beta_w e)^h \exp(B_1 h) \right). \quad (5.56)$$

La fraction de contre-ions libres, c'est à dire non hydratés et non associés est donc :

$$\beta_l = \frac{n_{l,0}}{N_l} = \frac{1}{1 + \sum_{h=0}^{h_{\max}} K_{l,h} \frac{V_{l,0}}{V_{l,h}} (\Phi_w \beta_w e)^h + \frac{n_{l,0}^*}{n_{l,0}} \left( 1 + \sum_{h=0}^{h_{\max}} K_{l,h}^* \frac{V_{l,0}^*}{V_{l,h}^*} (\Phi_w \beta_w e)^h \exp(B_1 h) \right)}. \quad (5.57)$$

La fraction d'eau non associée est

$$\beta_w = \frac{n_w}{N_w} = 1 - \frac{1}{N_w} \sum_i \sum_j j (n_{i,j} + n_{i,j}^*). \quad (5.58)$$

$$\begin{aligned} \beta_w &= 1 - \frac{N_s}{N_w} \sum_i \frac{N_i}{N_s} \sum_j j \frac{n_{i,j} + n_{i,j}^*}{N_i} \\ &= 1 - \frac{N_s}{N_w} \sum_i Y_i \beta_i \sum_j j \left( K_{i,j} \frac{V_{i,0}}{V_{i,j}} (\Phi_w \beta_w e)^j + \frac{n_{i,0}^*}{n_{i,0}} K_{i,j}^* \frac{V_{i,0}^*}{V_{i,j}^*} (\Phi_w \beta_w e)^j \exp(B_1 j) \right). \end{aligned} \quad (5.59)$$

La fraction de sites sous forme libre est

$$\beta_s = \frac{n_s}{N_s} = 1 + \sum_i \frac{z_i}{z_s} \sum_j \frac{n_{i,j}^*}{N_s}, \quad (5.60)$$

$$\beta_s = 1 + \sum_i \frac{z_i}{z_s} Y_i \beta_i \frac{n_{i,0}^*}{n_{i,0}} \left( 1 + \sum_{j \geq 1} K_{i,j}^* \frac{V_{i,0}^*}{V_{i,j}^*} (\Phi_w \beta_w e)^j \exp(B_1 j) \right). \quad (5.61)$$

Ainsi, si la composition de la résine, c'est à dire son humidité représentée par  $N_w/N_s$ , ainsi que sa forme ionique traduite par les  $Y_i$  sont connues, les fractions volumiques  $\Phi_w$  et  $\Phi_w$  peuvent être calculées directement. Les fractions libres pour l'eau  $\beta_w$  et les sites  $\beta_s$  sont par contre les solutions d'un système d'équations non linéaires. En pratique, les concentrations à l'équilibre des différentes espèces peuvent être calculées à partir d'un nombre limité de paramètres, qui sont  $\beta_w$ ,  $\beta_s$ ,  $\varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^*$ ,  $\sum_i \sum_j \frac{n_{i,j}^*}{N_s}$  et  $\sum_i \frac{z_i}{z_s^2} \sum_j \frac{n_{i,j}^*}{N_s}$ . Il peut être intéressant pour résoudre le système, de réduire le nombre d'équations en cherchant à déterminer uniquement ces paramètres, plutôt que de chercher à déterminer simultanément toutes les concentrations. Une stratégie possible à mettre en œuvre est alors de postuler des valeurs initiales pour ces 5 paramètres et de déterminer toutes les concentrations à l'équilibre dans la résine analytiquement, puis de recalculer les cinq paramètres et de continuer jusqu'à convergence. Le lecteur attentif aura reconnu une itération de point fixe que nous avons décrite au 4.2.1 pour son application au couplage chimie-transport.

## 5.5 Relation avec les coefficients de sélectivité apparents

Les équilibres d'hydratation et d'association dans la résine, sur lesquels le modèle repose, ne sont pas simplement observables par un expérimentateur, alors que l'activité d'un contre-ion dans la résine peut être mesurée. De même, la quantité totale d'eau et de contre-ion(s) dans la résine sont accessibles, mais pas le détail des espèces formées. Nous allons donc relier les grandeurs du modèle à celles qui seront observables, en suivant la méthode utilisée par PRIGOGINE et DEFAY (1954) pour les solutions associées. L'énergie de Gibbs dans la phase résine peut être écrite sous la forme

$$\begin{aligned} G &= n_w \mu_w + n_s \mu_s + \sum_i \sum_j n_{i,j} \mu_{i,j} + \sum_i \sum_j n_{i,j}^* \mu_{i,j} \\ &= n_w \left( \frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} + n_s \mu_s + \sum_i \sum_j n_{i,j} \mu_{i,j} + \sum_i \sum_j n_{i,j}^* \mu_{i,j} \end{aligned} \quad (5.62)$$

Si tous les équilibres d'hydratation et l'association sont en permanence atteints, les équations 5.50, 5.45 et 5.53 peuvent être combinées à 5.62 et nous obtenons

$$\begin{aligned} G &= \left( n_w + \sum_i \sum_j j (n_{i,j} + n_{i,j}^*) \right) \mu_w + \left( n_s - \sum_i \sum_j \frac{z_i}{z_s} n_{i,j}^* \right) \mu_s \\ &\quad + \sum_i \left( \sum_j (n_{i,j} + n_{i,j}^*) \right) \mu_{i,0} \end{aligned} \quad (5.63)$$

ce qui équivaut, en faisant apparaître les nombre de moles "macroscopiques" à

$$G = N_w \left( \frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} + N_s \left( \frac{\partial G}{\partial n_s} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_w} + \sum_l N_l \left( \frac{\partial G}{\partial n_{l,0}} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_w, n_s, l \neq i} \quad (5.64)$$

Les avancements des réactions d'association et d'hydratation permettent de relier les  $n$  aux  $N$ .

$$\begin{aligned} n_{i,j} &= \zeta_{i,j} N_i, \quad j > 0 \\ n_{i,j}^* &= \zeta_{i,j}^* N_i \\ n_{i,0} &= \left( 1 - \sum_{j>0} \zeta_{i,j} - \sum_j \zeta_{i,j}^* \right) N_i \\ n_w &= \left( 1 - \sum_i \sum_j j \zeta_{i,j} - \sum_i \sum_j j \zeta_{i,j}^* \right) N_w \\ n_s &= \left( 1 + \sum_i \sum_j \frac{z_i}{z_s} \zeta_{i,j}^* \right) N_s \end{aligned} \quad (5.65)$$

A l'aide de ces relations, les dérivées dans l'équation 5.64 peuvent être exprimées avec les nombres de moles "macroscopiques" et les avancements de réaction, en utilisant la règle de dérivation en chaîne qui s'écrit pour l'eau

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} &= \left( \frac{\partial G}{\partial N_w} \right)_{N_i, N_s, \zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} \left( \frac{\partial N_w}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} + \left( \frac{\partial G}{\partial N_s} \right)_{N_w, N_i, \zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} \left( \frac{\partial N_s}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} \\ &\quad + \sum_l \left( \frac{\partial G}{\partial N_l} \right)_{N_w, N_s, N_{i \neq l}, \zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} \left( \frac{\partial N_l}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} \\ &\quad + \sum_l \sum_{m>0} \left( \frac{\partial G}{\partial \zeta_{l,m}} \right)_{N_w, N_s, N_i, \zeta_{i \neq l, j \neq m}, \zeta_{i,j}^*} \left( \frac{\partial \zeta_{l,m}}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} \\ &\quad + \sum_l \sum_m \left( \frac{\partial G}{\partial \zeta_{l,m}^*} \right)_{N_w, N_s, N_i, \zeta_{i,j}, \zeta_{i \neq l, j \neq m}^*} \left( \frac{\partial \zeta_{l,m}^*}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} \end{aligned} \quad (5.66)$$

En se plaçant comme plus haut à l'équilibre thermodynamique, les dérivées de l'énergie de Gibbs par rapport aux avancements de réactions sont nulles et nous obtenons finalement

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{n_{i,j}, n_{i,j}^*, n_s} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_w} \right)_{N_i, N_s, \zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} . \quad (5.67)$$

En conséquence, le potentiel chimique observable pour l'eau correspond à celui de l'eau libre dans le modèle détaillé lorsque toutes les réactions de celui-ci sont à l'équilibre. Le même raisonnement appliqué aux sites et aux contre-ions conduit à pouvoir écrire l'énergie de Gibbs du système, sous condition d'équilibre, sous la forme

$$G = N_w \left( \frac{\partial G}{\partial N_w} \right)_{N_i, N_s, \zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} + N_s \left( \frac{\partial G}{\partial N_s} \right)_{N_w, N_i, \zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} + \sum_l N_l \left( \frac{\partial G}{\partial N_l} \right)_{N_w, N_s, N_{i \neq l}, \zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} . \quad (5.68)$$

Le potentiel chimique d'un contre-ion dans la résine au niveau de l'expérimentateur est celui du contre-ion libre non hydraté dans le modèle détaillé et il en va de même pour les sites.

Pour étudier l'équilibre de sélectivité et donc la façon dont une espèce chimique se distribue entre la phase résine telle que nous venons de la décrire et la solution aqueuse qui l'entoure, nous allons établir des relations entre les potentiels chimiques dans l'état standard pour chaque phase. La molalité totale en contre-ions  $l$  dans la phase résine est par définition :

$$m_l = \frac{\Omega N_l}{N_w} = \Omega \frac{n_{l,0}}{N_w \beta_l} , \quad (5.69)$$

où  $\Omega$  est le nombre de moles d'eau dans 1 kg. A dilution infinie, les coefficients d'activité dans la phase aqueuse tendent par convention vers l'unité, donc

$$\lim_{\phi_w \rightarrow 1} \frac{\mu_l}{RT} = \frac{\mu_l^{\ominus(m)}}{RT} + \ln m_l . \quad (5.70)$$

D'autre part, dans la limite d'une dilution infinie par le solvant, le nombre de sites fonctionnels est nul, d'où

$$\lim_{m_l \rightarrow 0, n_s \rightarrow 0} \frac{n_{l,0}^*}{n_{l,0}} = 0 , \quad (5.71)$$

$$\lim_{n_s \rightarrow 0} \Lambda = 0 , \quad (5.72)$$

et

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \Phi_w \beta_w = 1 = \lim_{m_i \rightarrow 0} a_w , \quad (5.73)$$

d'où

$$\lim_{m_l \rightarrow 0} \beta_l = \beta_l^\infty = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^{h_{\max}} K_{l,j} \frac{V_{l,0}}{V_{l,j}} e^j} . \quad (5.74)$$

En prenant le potentiel chimique d'un contre-ion libre dans la résine donné par l'équation 5.39 dans la limite d'une dilution par l'eau infinie et en combinant avec les équations 5.69, 5.70 et 5.75

$$\lim_{\phi_w \rightarrow 1} \frac{\mu_l}{RT} = \frac{\mu_l^{\ominus(v)}}{RT} + \ln \frac{V_{l,0}}{V_w} + 1 - \frac{V_{l,0}}{V_w} - \ln \Omega + \ln m_l - \ln m^{\ominus(m)} + \ln \beta_l^\infty + \frac{z_l \Psi^\infty}{RT} . \quad (5.75)$$

On en déduit par identification la relation entre les potentiels standards dans les deux états de référence

$$\frac{\mu_l^{\ominus(v)}}{RT} = \frac{\mu_l^{\ominus(m)}}{RT} - \ln \frac{V_{l,0}}{V_w} - 1 + \frac{V_{l,0}}{V_w} + \ln \Omega - \ln \beta_l^\infty - \frac{z_l \Psi^\infty}{RT} . \quad (5.76)$$

Finalement, l'expression du potentiel chimique du contre-ion  $l$  dans la résine en prenant pour état standard la dilution infinie par l'eau devient

$$\frac{\mu_l}{RT} = \frac{\mu_l^{\ominus(m)}}{RT} + \ln \Phi_w + \ln \frac{N_l}{N_w} + \ln \frac{\beta_l}{\beta_l^\infty} + \frac{V_{l,0}}{V_w} + \ln \Omega + \ln V_{l,0} + z_l \frac{\Psi - \Psi^\infty}{RT} - z_l^2 \Lambda . \quad (5.77)$$

L'état standard pour l'eau étant l'eau pure, les potentiels standards pour l'échelle de fraction volumique et celle de fraction molaire sont identiques. A l'équilibre, le potentiel chimique de l'eau est le même dans la résine et dans l'eau qui l'entoure. On a donc

$$\ln a_w = \ln \varphi_w + 1 + IIV_w + \chi_{sw} \bar{\Phi}_p. \quad (5.78)$$

L'équilibre de l'eau entre la phase résine et la solution qui l'entoure est donc exprimé par la relation

$$\ln a_w - \ln \beta_w \bar{\Phi}_w - \chi_{sw} \bar{\Phi}_p = 1 + IIV_w. \quad (5.79)$$

On introduit l'humidité  $H$  et la fraction  $Y_l$  en utilisant la relation

$$\frac{\mu_l}{RT} = \frac{\mu_l^{\ominus(m)}}{RT} + \ln \bar{\Phi}_w + \ln H + \ln Y_l + \ln \frac{\beta_l}{\beta_l^\infty} + \ln \Omega + \frac{V_{l,0}}{V_w} + IIV_{l,0} + z_l \frac{\Psi - \Psi^\infty}{RT} - z_l^2 \Lambda. \quad (5.80)$$

L'équilibre d'échange d'ions correspondant à la réaction



s'écrit :

$$|z_a|\mu_b + |z_b|\bar{\mu}_a = |z_a|\bar{\mu}_b + |z_b|\mu_a. \quad (5.82)$$

En prenant des états standards identiques pour la phase résine et la phase aqueuse, on trouve :

$$\begin{aligned} |z_a| \ln \frac{|z_b|Y_b}{\gamma_b m_b} - |z_b| \ln \frac{|z_a|Y_a}{\gamma_a m_a} = & - (|z_a| - |z_b|) \left( \ln \bar{\Phi}_w + \ln \frac{N_s}{N_w} + \ln \Omega + z_a z_b \Lambda \right) \\ & - |z_a| \ln \frac{\beta_b}{\beta_b^\infty} + |z_b| \ln \frac{\beta_a}{\beta_a^\infty} \\ & + |z_a| \ln |z_b| - |z_b| \ln |z_a| \\ & - \left( |z_a| \frac{V_{b,0}}{V_w} - |z_b| \frac{V_{a,0}}{V_w} \right) (1 + IIV_w) \end{aligned} \quad (5.83)$$

Les termes de gauche correspondent à un coefficient de sélectivité corrigé apparent suivant une convention en fraction équivalente de type Gaines-Thomas.

D'un autre côté, dans l'approche classique de l'échange d'ions, l'idéalité est définie par rapport à une solution solide. Avec la convention de Gaines-Thomas, la variable de composition est la fraction équivalente. De plus, le contre-ion et les sites sont traités comme un ensemble neutre, ce qui correspond à

$$\frac{\mu_{Rl}}{RT} = \frac{\mu_l + z_l \mu_s}{RT} = \frac{\mu_{Rl}^{\ominus(GT)}}{RT} + \ln (|z_l| Y_l) + \ln \lambda_l. \quad (5.84)$$

L'état standard associé est la résine entièrement sous forme  $l$  et pleinement gonflée, c'est à dire à l'équilibre avec une solution où l'activité de l'eau est égale à 1. Dans ces conditions, le coefficient d'activité  $\lambda_l$  tend vers 1 :

$$\lim_{|z_l| Y_l \rightarrow 1} \frac{\mu_{Rl}}{RT} = \frac{\mu_{Rl}^{\ominus(GT)}}{RT} + \ln |z_l| + \ln Y_l. \quad (5.85)$$

Dans notre modèle, cette limite peut être exprimée grâce aux équations 5.80 et 5.79 :

$$\begin{aligned} \lim_{|z_l| Y_l \rightarrow 1} \frac{\mu_{Rl}}{RT} = & \frac{\mu_l^{\ominus(m)}}{RT} + \ln \bar{\Phi}_w^l + \ln H^l + \ln Y_l + \ln \frac{\beta_l^l}{\beta_l^\infty} + \ln \Omega + z_l^2 \Lambda^l \\ & + \frac{V_{l,0}}{V_w} \left[ -\ln \beta_w^l \bar{\Phi}_w^l - \chi_{sw} \bar{\Phi}_p^l \right] \\ & + |z_l| \left( \frac{\mu_s^{\ominus(v)}}{RT} + \ln a_s^l \right) \end{aligned} \quad (5.86)$$

Finalement nous pouvons exprimer le potentiel chimique d'un contre-ion dans notre modèle avec l'état standard usuel d'une résine totalement sous forme  $l$  et pleinement gonflée

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{Rl}}{RT} &= \frac{\mu_{Rl}^{\ominus(GT)}}{RT} + \ln|z_l|Y_l + \ln\Phi_w + \ln H - \ln\Phi_w^l - \ln H^l + \ln\frac{\beta_l}{\beta_l^l} - z_l^2(\Lambda - \Lambda^l) \\ &+ \frac{V_{l,0}}{V_w} \left[ \ln a_w - \ln\beta_w\Phi_w - \chi_{sw}\Phi_p + \ln\beta_w^l\Phi_w^l + \chi_{sw}\Phi_p^l \right] \\ &+ |z_l| \left( \ln a_s - \ln a_s^l \right) \end{aligned} \quad (5.87)$$

Par identification, l'expression du coefficient d'activité dans la résine pour la convention de Gaines-Thomas est

$$\begin{aligned} \ln \lambda_{Rl} &= \ln\Phi_w + \ln H - \ln\Phi_w^l - \ln H^l + \ln\frac{\beta_l}{\beta_l^l} \\ &+ \frac{V_{l,0}}{V_w} \left[ \ln a_w - \ln\beta_w\Phi_w + \ln\beta_w^l\Phi_w^l - \chi_{sw}(\Phi_p - \Phi_p^l) \right] \\ &+ |z_l| \left( \ln a_s - \ln a_s^l \right) V_s \end{aligned} \quad (5.88)$$

Le coefficient d'activité en phase résine dépend ainsi notamment de l'humidité de la résine et de l'activité de l'eau externe. La constante d'équilibre de l'échange  $a-b$  en convention Gaines-Thomas est :

$$\begin{aligned} RT \ln K_a^{b(GT)} &= -|z_b|\mu_a^{\ominus(m)} + |z_b|\mu_{Ra}^{\ominus(GT)} - |z_a|\mu_{Rb}^{\ominus(GT)} + |z_a|\mu_b^{\ominus(m)}, \\ \ln K_a^b &= -|z_a| \left( \ln\Phi_w^b + \ln H^b - \ln|z_b| + \ln\frac{\beta_b^j}{\beta_b^\infty} + \ln\Omega + \frac{V_{b,0}}{V_w} \left[ -\ln\beta_w^b\Phi_w^b - \chi_{sw}\Phi_p^b \right] \right) \\ &+ |z_b| \left( \ln\Phi_w^a + \ln H^a - \ln|z_a| + \ln\frac{\beta_a^a}{\beta_a^\infty} + \ln\Omega + \frac{V_{a,0}}{V_w} \left[ -\ln\beta_w^a\Phi_w^a - \chi_{sw}\Phi_p^a \right] \right) \\ &+ z_a z_b \left( \ln a_s^a - \ln a_s^b \right) + |z_a|z_b^2\Lambda^b - |z_b|z_a^2\Lambda^a \end{aligned} \quad (5.90)$$

En règle générale, la constante thermodynamique associée à un échange binaire suivant la convention de Gaines et Thomas est déterminée à partir des données expérimentales en suivant la méthode proposée par ces auteurs (GAINES et THOMAS, 1953), qui consiste à intégrer le coefficient de sélectivité apparent. Le point de départ est la relation de Gibbs-Duhem, que nous allons ici exprimer sous une forme inhabituelle suggérée par WOLERY (1990), en dérivant l'équation 5.68 par rapport à  $N_w$ , en maintenant constants les autres nombres de moles et les avancements de réaction à leur valeur à l'équilibre (pour simplifier les notations, seuls ceux-ci apparaîtront comme maintenus constants) :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial N_b} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} &= N_w \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_b \partial N_w} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} + N_s \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_b \partial N_s} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} \\ &+ N_a \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_b \partial N_a} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} + N_b \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_b \partial N_b} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} + \left( \frac{\partial G}{\partial N_b} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} \end{aligned} \quad (5.91)$$

En simplifiant le terme de gauche et le dernier terme de droite, la relation de Gibbs-Duhem apparaît. En introduisant également les fractions  $Y$  et les coefficients d'activité  $\lambda$  définis plus haut, nous obtenons

$$0 = N_w \left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial N_b} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} + N_a \left( \frac{\partial \ln(\lambda_a z_a Y_a)}{\partial N_b} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} + N_b \left( \frac{\partial \ln(\lambda_b z_b Y_b)}{\partial N_b} \right)_{\zeta_{i,j}, \zeta_{i,j}^*} \quad (5.92)$$

De plus, en combinant les équations 5.3 et 5.4 et en dérivant par rapport à  $N_b$  nous obtenons

$$\frac{\partial \ln \hat{Q}}{\partial N_b} + z_a \frac{\partial \ln \lambda_b}{\partial N_b} - z_b \frac{\partial \ln \lambda_a}{\partial N_b} = 0. \quad (5.93)$$

Gaines et Thomas proposent de faire apparaître le coefficient de sélectivité apparent dans l'équation, puis d'intégrer de la forme  $a$  pure à la forme  $b$  pure en suivant un chemin correspondant à l'équilibre thermodynamique, supposé être atteint dans les données expérimentales qu'il s'agit d'exploiter.

Nous avons vu plus haut que les potentiels chimiques doivent être évalués en maintenant les avancements en tout point à leur valeur correspondant à l'équilibre, c'est à dire au minimum de  $G$ . En conséquence, l'intégration du coefficient de sélectivité apparent issu de notre modèle en suivant un chemin correspondant à l'équilibre des réactions d'association et d'hydratation, ainsi qu'à une activité de l'eau constante et égale à 1 est possible, en utilisant une intégration par parties pour chaque terme :

$$\begin{aligned}
 0 = & [N_w \ln a_w]_a^b - \int_a^b \frac{\partial N_w}{\partial N_b} \ln a_w dN_b + [N_a \ln(\lambda_a)]_a^b - \int_a^b \frac{\partial N_a}{\partial N_b} \ln(\lambda_a z_a Y_a) dN_b \\
 & + \int_a^b N_a \frac{\partial \ln(z_a Y_a)}{\partial N_b} dN_b + [N_b \ln(\lambda_b z_b Y_b)]_a^b - \int_a^b \ln(\lambda_a z_a Y_a) dN_b \\
 & + \int_a^b N_b \frac{\partial \ln(z_b Y_b)}{\partial N_b} dN_b
 \end{aligned} \quad (5.94)$$

Après quelques transformations, nous obtenons

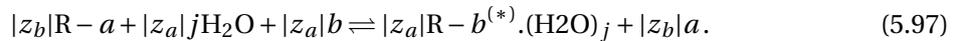
$$0 = z_a - z_b + \int_a^b (z_b \ln \lambda_a - z_a \ln \lambda_b) d(z_b Y_b), \quad (5.95)$$

ce qui revient à la formule classique de Gaines et Thomas

$$\ln K^{GT} = z_a - z_b + \int_a^b \ln \hat{Q} d(z_b Y_b). \quad (5.96)$$

## 5.6 Utilisation dans le contexte du transport réactif

Les méthodes utilisées classiquement pour résoudre les équilibres chimiques peuvent également être mises à profit dans le cadre de ce modèle de l'échange d'ions. Dans ce cas, il s'agit de considérer explicitement l'ensemble des espèces (sites dissociés ou associés, plus ou moins hydratés). Afin de s'intégrer dans le formalisme de la méthode des composants principaux décrit au chapitre 2.3.2, il est nécessaire de définir un site qui sera l'espèce de base. Les autres formes ioniques du site seront alors définies par leur réaction de formation par rapport à ce site, qui impliqueront si nécessaire de l'eau extérieure à la résine et un contre-ion extérieur lui aussi. D'une façon générique, ces réactions s'écrivent :



Dans cette réaction, le contre-ion n'est pas considéré seul, mais forme un ensemble avec un ou plusieurs sites qu'ils soient associés ou non, à l'image d'un électrolyte en solution. Le potentiel chimique de cet ensemble est la somme du potentiel chimique du contre-ion et de celui du ou des site(s). L'équilibre correspondant à la réaction 5.97 pour un ensemble  $R - b \cdot (H_2O)_j$  dissocié implique :

$$|z_a| (\overline{\mu}_{b,j} + |z_b| \overline{\mu}_s) + |z_b| \mu_a = |z_b| (\overline{\mu}_{a,0} + |z_a| \mu_s) + |z_a| j \mu_{H_2O} + |z_a| \mu_b. \quad (5.98)$$

Nous pouvons remplacer les potentiels chimiques par leur expression dans notre modèle, tout en éliminant les termes liés à la différence de potentiel électrique car l'électroneutralité est conservée, ce qui donne

$$\ln K_{R-a}^{R-b \cdot (H_2O)_j} = \ln \frac{\lambda_{R-b \cdot (H_2O)_j}^{|z_a|} (|z_b| x_{R-b \cdot (H_2O)_j})^{|z_a|} \gamma_a^{|z_b|} m_a^{|z_b|}}{\lambda_{R-a}^{|z_b|} (|z_a| x_{R-a})^{|z_b|} \gamma_b^{|z_a|} m_b^{|z_a|}}, \quad (5.99)$$

avec

$$\ln \lambda_{R-b \cdot (H_2O)_j} = \ln \Phi_w + \ln H + 1 + \ln \left( \frac{V_{b,0}}{V_w} + j \right) - \ln |z_b| + j \chi_{sw} \Phi_p + \left( \frac{V_{b,0}}{V_w} + j \right) ITV_w - z_b^2 \Lambda + \left| \frac{z_b}{z_s} \right| \ln a_s, \quad (5.100)$$

$$\ln \lambda_{R-a} = \ln \Phi_w + \ln H + 1 + \ln \frac{V_{a,0}}{V_w} - \ln |z_a| + \frac{V_{a,0}}{V_w} IIV_w - z_a^2 \Lambda + \frac{z_a}{z_s} \ln a_s, \quad (5.101)$$

$$RT \ln K_{R-a}^{R-b.(H_2O)_j} = - \left( |z_a| \overline{\mu}_{b,j}^{\ominus(v)} + |z_b| \mu_a^{\ominus(m)} - |z_b| \overline{\mu}_{a,0}^{\ominus(v)} - |z_a| j \mu_{H_2O}^{\ominus(x)} - |z_a| \mu_b^{\ominus(m)} \right), \quad (5.102)$$

En introduisant la constante d'équilibre d'hydratation dans la résine et les relations entre potentiels chimiques dans les différents états standards (équation 5.76), la constante d'équilibre devient :

$$\begin{aligned} \ln K_{R-a}^{R-b.(H_2O)_j} = & |z_a| \ln K_{b,j} - |z_a| \left( -\ln \frac{V_{b,0}}{V_w} - 1 + \frac{V_{b,0}}{V_w} + \ln \Omega - \ln \beta_b^\infty \right) \\ & + |z_b| \left( -\ln \frac{V_{a,0}}{V_w} - 1 + \frac{V_{a,0}}{V_w} + \ln \Omega - \ln \beta_a^\infty \right). \end{aligned} \quad (5.103)$$

La réaction de formation 5.97 dans le cas d'un site associé  $R-b.(H_2O)_j^*$  éventuellement hydraté a pour condition d'équilibre :

$$|z_a| \overline{\mu}_{b,j}^* + |z_b| \mu_a = |z_b| \left( \overline{\mu}_{a,0} + |z_a| \mu_s \right) + |z_a| j \mu_{H_2O} + |z_a| \mu_b. \quad (5.104)$$

Après avoir remplacé les potentiels chimiques, nous obtenons :

$$\ln K_{R-a}^{R-b.(H_2O)_j^*} = \ln \frac{\lambda_{R-b.(H_2O)_j}^{|z_a|} (|z_b| x_{R-b.(H_2O)_j^*})^{|z_a|} \gamma_a^{|z_b|} m_a^{|z_b|}}{\lambda_{R-a}^{|z_b|} (|z_a| x_{R-a})^{|z_b|} \gamma_b^{|z_a|} m_b^{|z_a|}}, \quad (5.105)$$

avec

$$\begin{aligned} \ln \lambda_{R-b.(H_2O)_j^*} = & \ln \Phi_w + \ln H + 1 - \ln |z_b| + \ln \frac{V_{b,j}^*}{V_w} - \ln \left( \varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^* \right) + j \chi_{sw} \Phi_p + \frac{V_{b,j}^*}{V_w} IIV_w \\ & + |z_b| \Lambda \Phi_p (1 - \Phi_p^n) - \frac{n_s + \sum_i \sum_j n_{i,j}^*}{\varphi_s + \sum_i \sum_j \varphi_{i,j}^*} \times \frac{V_{l,h}^* \Phi_w H}{V_w^* N_s} + z_b \frac{\Delta G_{el}^{gas}}{RT N_s} \\ & + \frac{\Phi_w z_b V_s}{\Phi_p V_w} \left( -\frac{N_s}{3 N_w} \gamma^\ominus \tau \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \mathcal{L}^{-1} \left( \gamma^\ominus \Phi_p^{-\frac{1}{3}} \right) + \Lambda \Phi_p \frac{N_s - n_s}{N_w} (1 - (n+1) \Phi_p^n) + \chi_{sw} \Phi_p \right), \\ & - \frac{z_b}{z_s} |z_s| \frac{n_s^2}{N_s^2} I \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) \end{aligned} \quad (5.106)$$

$$\begin{aligned} \ln K_{R-a}^{R-b.(H_2O)_j^*} = & |z_a| \ln K_{b,j}^* + |z_a| \ln K_{ass,b} - |z_a| \left( -\ln \frac{V_{b,0}}{V_w} - 1 + \frac{V_{b,0}}{V_w} + \ln \Omega - \ln \beta_b^\infty \right) \\ & + |z_b| \left( -\ln \frac{V_{a,0}}{V_w} - 1 + \frac{V_{a,0}}{V_w} + \ln \Omega - \ln \beta_a^\infty \right), \end{aligned} \quad (5.107)$$

Toutes les constantes d'équilibre entre sites peuvent ainsi être calculées à partir des paramètres ajustés sur les courbes d'humidité de la résine en fonction de l'activité de l'eau pour les différentes formes pures de la résine.

Les ensembles contre-ions sites sont soumis à la conservation du nombre de sites. Dans le formalisme de la méthode des composants principaux, cela correspond à une concentration totale constante pour le site de base dont tous les autres sont dérivés. L'eau libre dans la résine est quant à elle soumise simplement à la conservation de l'eau entre la résine et la solution. L'équilibre est caractérisé par une constante égale à 1, car le potentiel standard de l'eau est le même dans la résine et dans la solution. Par contre, l'activité de l'eau libre dans la résine est

$$\ln \overline{a_w} = \ln \Phi_w + \ln \beta_w + 1 + IIV_w + \chi_{sw} \Phi_p. \quad (5.108)$$

Nous avons ainsi tout ce qui est nécessaire pour la résolution de l'équilibre par la méthode des composants de base. A partir d'une estimation initiale des concentrations en solution, des fractions ioniques de chaque site, ainsi que de l'humidité de la résine, nous pouvons calculer les grandeurs  $\Phi_w$ ,  $\Phi_p$ ,  $\beta_w$  et  $IIV_w$ , puis les coefficients d'activité des sites et l'activité de l'eau dans la résine. Ensuite,

avec les constantes d'équilibres corrigées par ces coefficients d'activité, la méthode de Newton permet d'obtenir les concentrations de chaque espèce de base, puis les concentrations des espèces dérivées, dont des fractions ioniques des sites et une nouvelle humidité. En répétant itérativement ces calculs, l'équilibre peut être déterminé. Ce principe est le même que celui appliqué dans CHESS pour les coefficients d'activité en phase aqueuse.

Si, sur le principe, il semble possible d'intégrer le modèle proposé dans un code de spéciation comme CHESS, cela n'a pas pu être réalisé lors de ce travail. Les essais du modèle présentés dans ce qui suit ont été réalisés en codant les équations dans l'environnement statistique R (R CORE TEAM, 2014). La fonction inverse de Langevin, qui n'a pas d'expression analytique, a été substituée dans les calculs par un approximant de Padé :

$$\mathcal{L}^{-1}(x) \approx \frac{3x}{1-x^3}. \quad (5.109)$$

La qualité de cette approximation et des formulations alternatives ont été discutées par JEDYNAK (2015). Les cinq paramètres nécessaires au calcul de toutes les concentrations à l'équilibre dans la résine ont été déterminés par la méthode de Newton avec un calcul numérique du Jacobien.

## 5.7 Ajustement des paramètres sur les courbes expérimentales humidité - activité de l'eau et coefficients de sélectivité obtenus

Le modèle d'échange d'ions présenté dans ce chapitre comprend des paramètres spécifiques à chaque contre-ion et d'autres qui caractérisent la résine indépendamment de son contenu ionique. Les paramètres spécifiques sont ceux du modèle de Stokes et Robinson : le volume molaire du contre-ion  $V_{l,0}$ , la constante du premier équilibre d'hydratation  $K_l$ , ainsi que l'incrément pour les réactions d'hydratations suivantes  $k_l$  et le nombre maximal d'hydratation. Nous avons introduit également une constante d'équilibre d'association entre le contre-ion et les sites  $K^*_{l,0}$  et des paramètres d'hydratation  $K_l^*$  et  $k_l^*$ . L'élasticité de la résine est caractérisée par les paramètres  $\tau$  et  $\gamma^\ominus$ , l'interaction résine-eau par  $\chi_{sw}$  et la transition vitreuse par  $A$  et  $n$ .

Ces paramètres sont nombreux, ce qui confère un caractère général au modèle. Cependant, de trop nombreux paramètres ne peuvent pas être correctement ajustés sur les valeurs expérimentales disponibles. Nous allons pour cette raison considérer pour la suite les constantes d'hydratation pour les contre-ions associés égales à celles pour les contre-ions libres. La constante d'association est choisie de façon à satisfaire la loi asymptotique de Manning à dilution infinie. Le paramètre d'hydratation maximale est choisi de manière à n'avoir aucune influence : en effet, le modèle produit de toutes façons une quantité négligeable des espèces très fortement hydratées. Dans ce cas, supprimer le degré d'hydratation le plus élevé n'a aucun effet. Ce paramètre d'hydratation maximal sera donc choisi de manière à ne pas avoir d'influence et ne constitue pas à proprement parler un paramètre ajustable. Il est par contre utile lors du codage des équations du modèle. De plus, les paramètres de transition vitreuse se sont avérés inutiles (dans le sens où un bon ajustement peut être obtenu alors qu'ils sont nuls) sur l'exemple choisi d'une résine réticulée à 10% de DVB. Cela ne préjuge cependant pas de leur utilité sur une résine plus fortement réticulée pour laquelle l'apparition d'une transition vitreuse est plus probable. Les paramètres ajustables restants sont donc pour la résine  $\tau$ ,  $\gamma^\ominus$  et  $\chi_{sw}$ . Pour chaque contre-ion, les valeurs de  $V_{l,0}$ ,  $K_l$  et  $k_l$  devront être déterminées.

Nous allons ici appliquer le modèle décrit précédemment en ajustant des courbes d'humidité issues de la littérature. Nous avons choisi les données de GREGOR et collab. (1952) qui donnent à la fois la teneur en eau à l'équilibre de la résine sous différentes formes ioniques, ainsi que le volume de la résine. Ainsi, les volumes molaires des contre-ions non hydratés  $V_{l,0}$  en phase résine sont déterminés à partir du volume de la résine pleinement gonflée, auquel on soustrait le volume occupé par l'eau et le volume occupé par le squelette polymérique et les sites fonctionnels. D'autre part, les travaux de CORTI (1987) ; MYERS et BOYD (1956) ; REDDY et MARINSKY (1970) donnent le coefficient osmotique (et donc l'activité de l'eau) de solutions de polystyrène sulfonates

TABLEAU 5.1 – Paramètres d'hydratation utilisés dans le modèle.

Cation	Données de Boyd			Données de Gregor			$V_{l,0}(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
	$k_l \times 100$	$K_l/100$	$K^*_{l,0}$	$k_l \times 100$	$K_l/100$	$K^*_{l,0}$	
H <sup>+</sup>	13,4	3,60	9,5	10,215	3,88	10,3	9,3
Na <sup>+</sup>	6,51	0,757	13,6	4,634	1,99	13,2	11,5
Li <sup>+</sup>	27,17	0,272	10,2	7,677	3,11	11,9	7,2
K <sup>+</sup>	0,8931	30,89	15,0	0,893	1,38	14,1	20,4
Cs <sup>+</sup>	0,05377	3,251	14,1				28,5
TMA <sup>+</sup>	0	0,828	6,9	0	0,813	6,9	92,1
Ag <sup>+</sup>				0,226	1,89	23,2	5,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				0,580	1,54	12,5	28,5
Ca <sup>2+</sup>				13,3	36,5	154	4,5
Mg <sup>2+</sup>				10,5	1150	126	14,3

d'ions hydronium et d'ions sodium, jusqu'à des molalités assez élevées. En suivant l'approche dite osmotique de l'échange d'ions, nous allons attribuer la différence entre la résine à 10% de DVB et son équivalent non réticulé uniquement aux effets d'élasticité de la matrice. Nous avons adopté pour le coefficient d'interaction  $\chi$ , qui traduit le caractère hydrophobe du squelette de polystyrène la valeur de 1,1 déterminée par PRABHU et collab. (2001).

Nous allons dans un premier temps tester le modèle d'activité pour des solutions de polystyrène sulfonate non réticulé, neutralisé par différents contre-ions. Les travaux de Myers et Boyd fournissent l'activité de l'eau pour différentes concentrations de PSS, associé à des ions lithium, sodium, potassium, césium et hydronium. A partir de ces données, nous pouvons déterminer les paramètres d'hydratation pour les différents cations cités. Les valeurs ainsi déterminées sont présentées dans le tableau 5.1. Les figures 5.1 à 5.6 montrent que le modèle reproduit assez fidèlement les données expérimentales. Lorsque d'autres sources que l'étude de Myers et Boyd sont disponibles, les points expérimentaux correspondants ont été ajoutés. Nous pouvons ainsi constater d'une part l'écart entre les données expérimentales pour l'acide polystyrène sulfonique et d'autre part une extrapolation médiocre aux concentrations très élevées comme celles utilisées dans l'étude de Corti. Le premier point serait d'après REDDY et MARINSKY (1970), ainsi que SEN et collab. (2012) lié à l'instabilité de ce composé, qui se dégrade en modifiant l'activité de l'eau, probablement par relargage de particules actives du point de vue osmotique. Les données de Myers et Boyd pour HPSS seraient ainsi entachées d'un biais expérimental. D'autre part, l'accord entre les courbes issues du modèle ajusté sur les points de Myers et Boyd et les mesures de Corti aux concentrations les plus élevées n'est pas très bon. Nous pourrions toutefois noter qu'une analyse plus détaillée de l'ajustement met en évidence la possibilité de modifier la courbe aux concentrations très élevées sans dégrader significativement l'accord aux concentrations faibles et intermédiaires. En pratique, une infinité de couples  $(k_l, K_l)$  donnent des écarts entre le modèle et les données expérimentales de Myers et Boyd du même ordre de grandeur. La procédure d'optimisation conduit à un résultat unique, mais nous pouvons retenir qu'avec ces données expérimentales, les deux paramètres ne sont pas déterminés très précisément, seule une relation entre eux l'est. L'effet de l'hydratation dans notre modèle est de diminuer l'activité de l'eau. En forçant le trait, si le modèle est ajusté sur une plage de concentration restreinte, seul le nombre d'hydratation à cette concentration pourra être déterminé. Pour ajuster précisément  $k_l$  et  $K_l$ , il faut savoir comment l'hydratation varie sur une plage de concentration qui inclue des valeurs très élevées où l'hydratation est faible.

Nous pouvons retenir que le modèle d'hydratation utilisé ici permet de bien reproduire les données expérimentales sur les formes pures de polystyrène sulfonate. Il serait toutefois mieux d'ajuster les paramètres sur des données expérimentales couvrant une plage de concentrations plus large que celle des données de Myers et Boyd. Ces derniers ont également mesuré l'activité

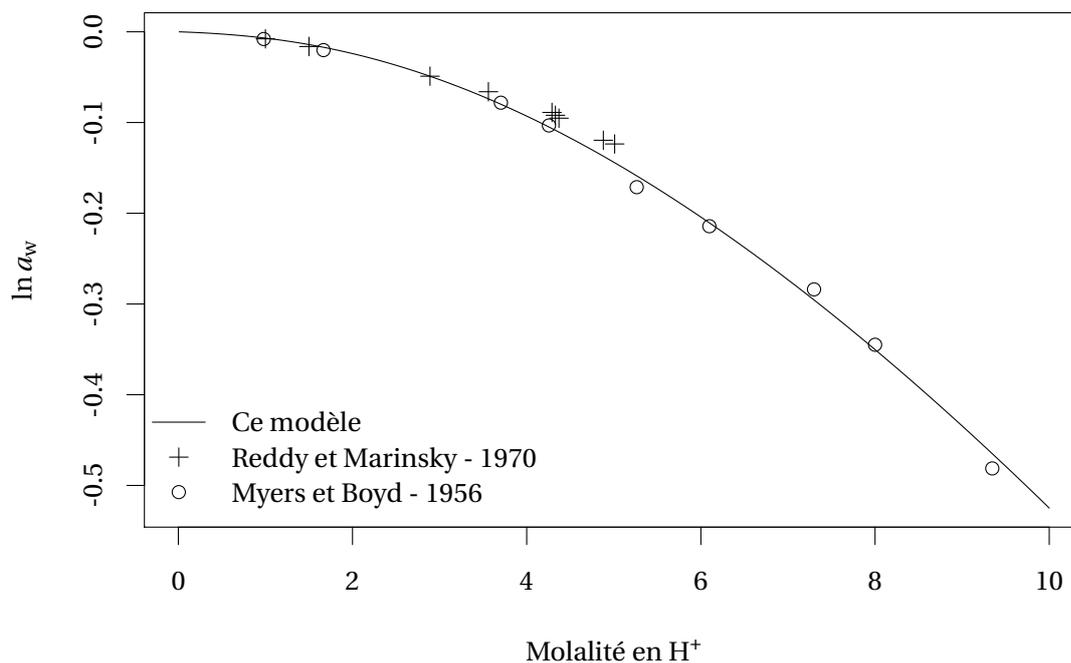


FIGURE 5.1 – Activité de l'eau dans une solution de HPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1

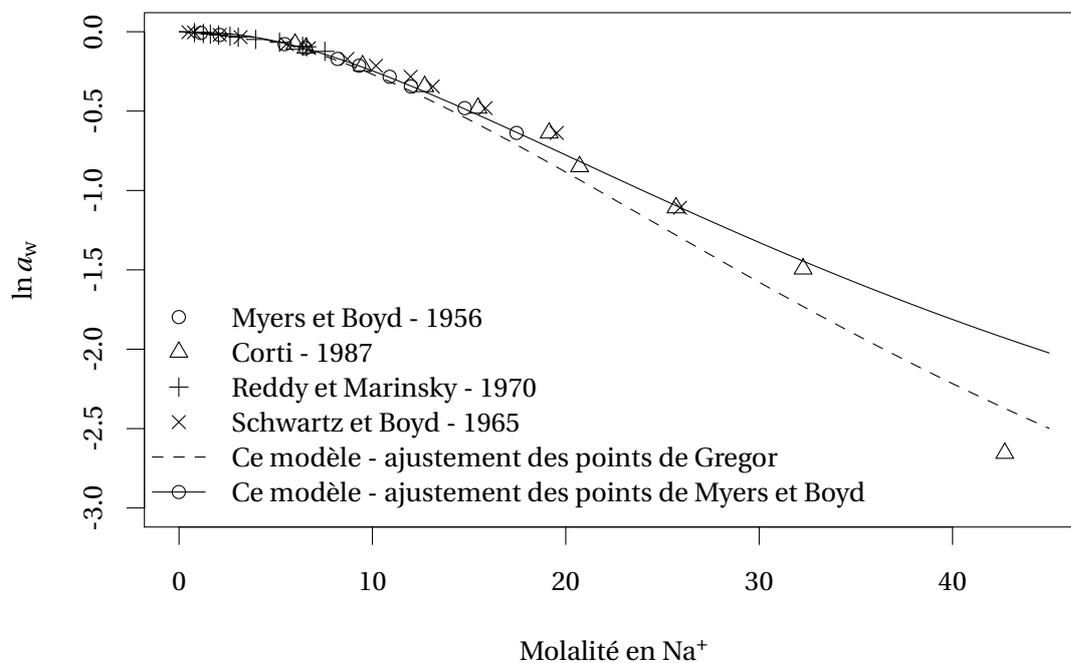


FIGURE 5.2 – Activité de l'eau dans une solution de NaPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1

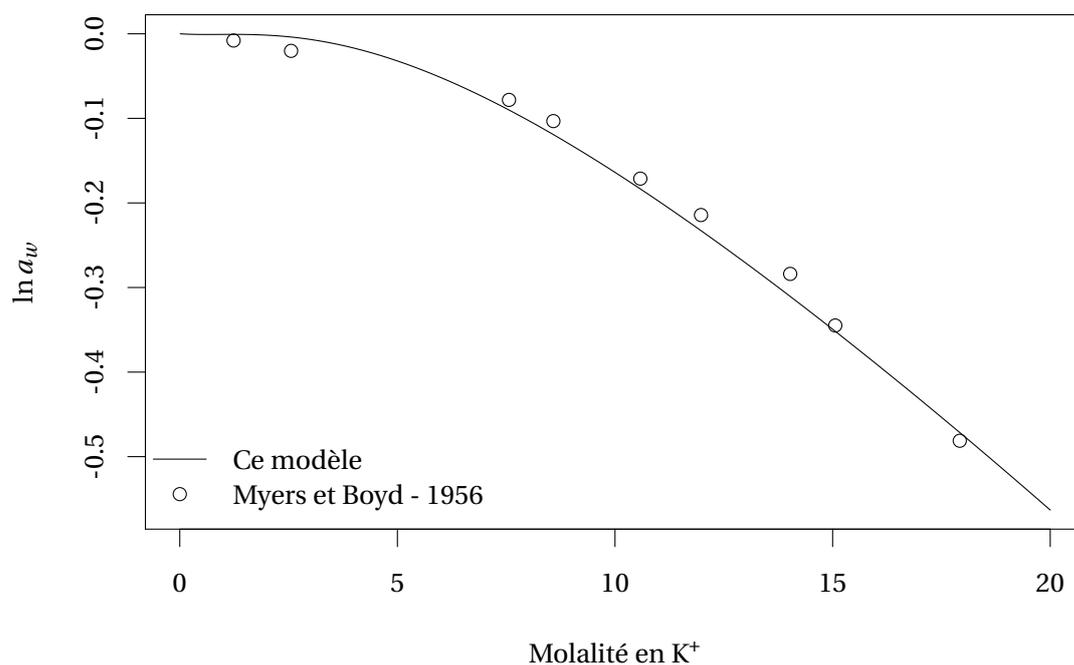


FIGURE 5.3 – Activité de l'eau dans une solution de KPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1

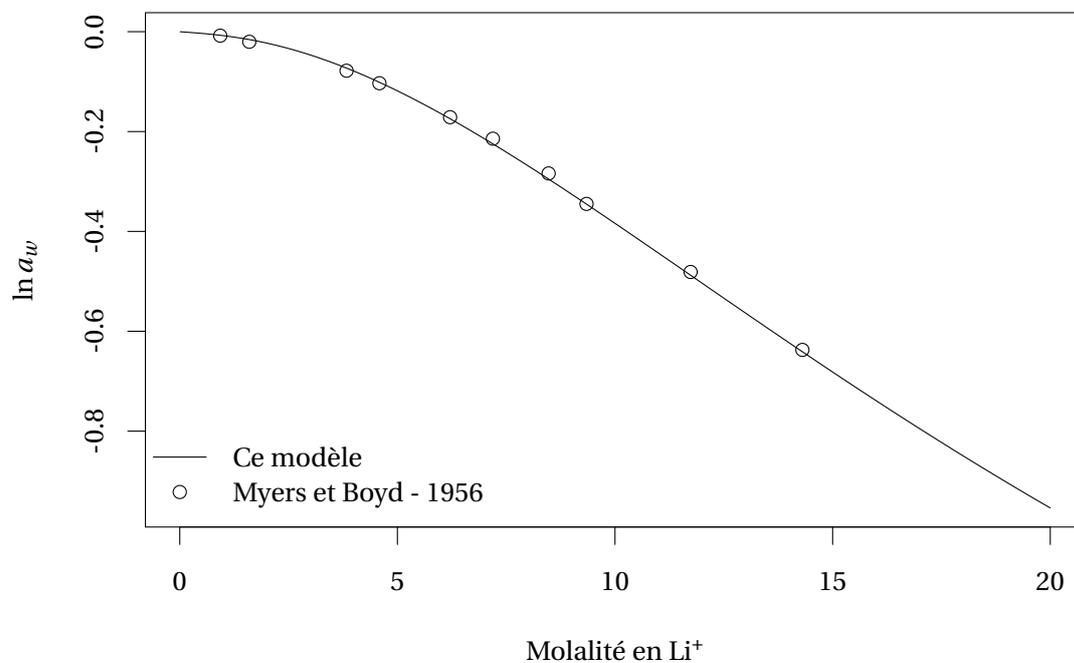


FIGURE 5.4 – Activité de l'eau dans une solution de LiPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1

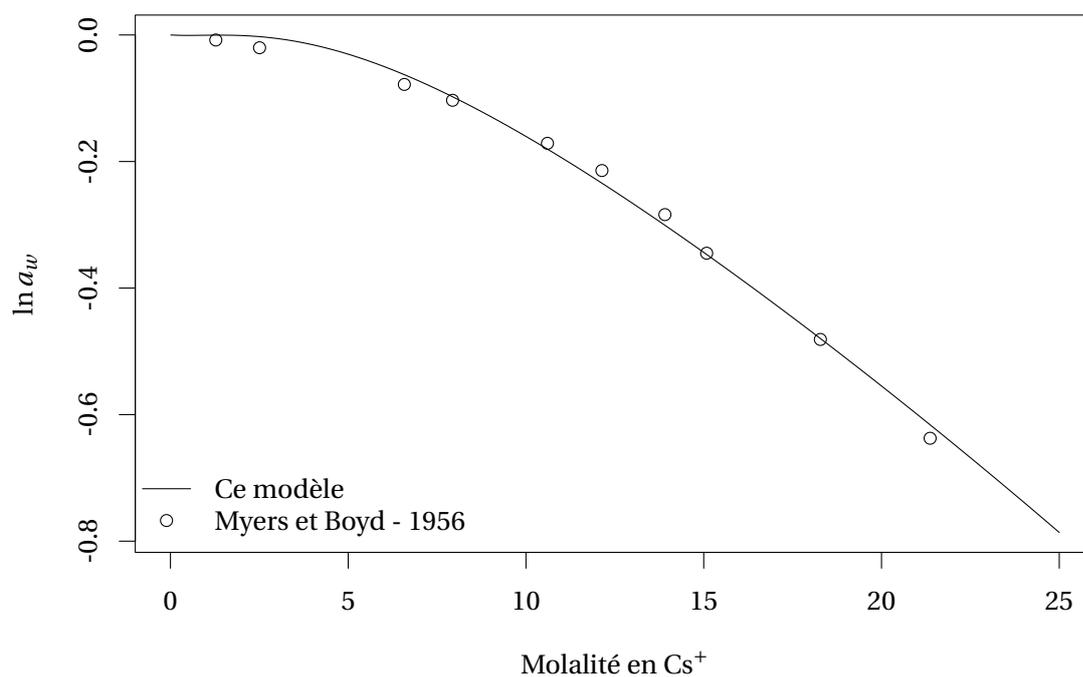


FIGURE 5.5 – Activité de l'eau dans une solution de CsPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1

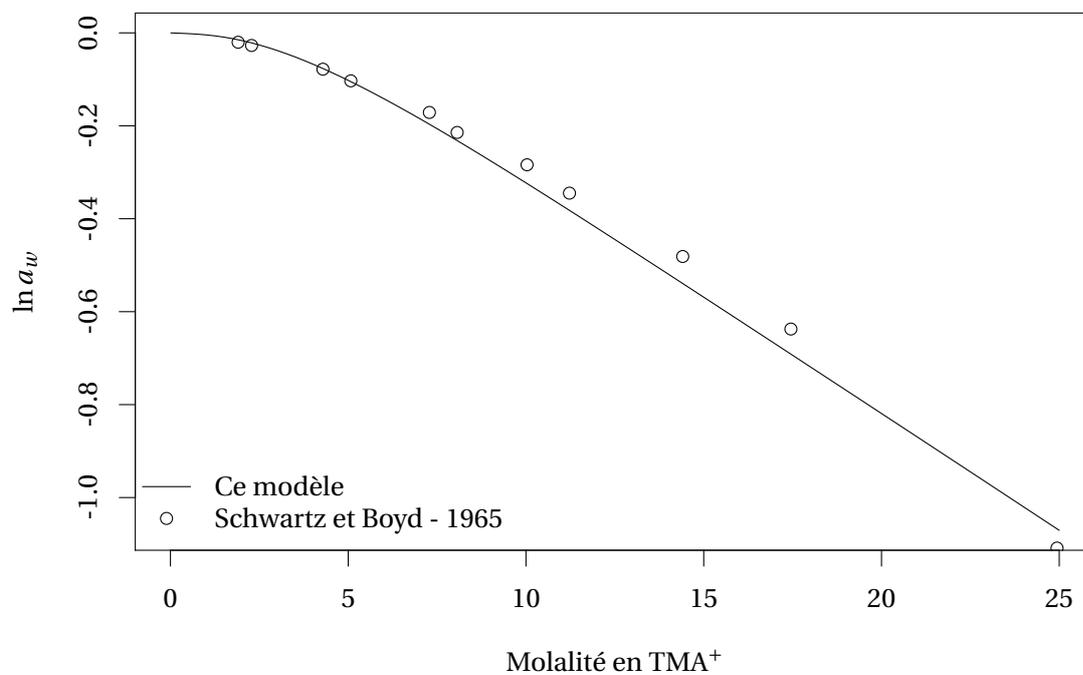


FIGURE 5.6 – Activité de l'eau dans une solution de TMAPSS faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1

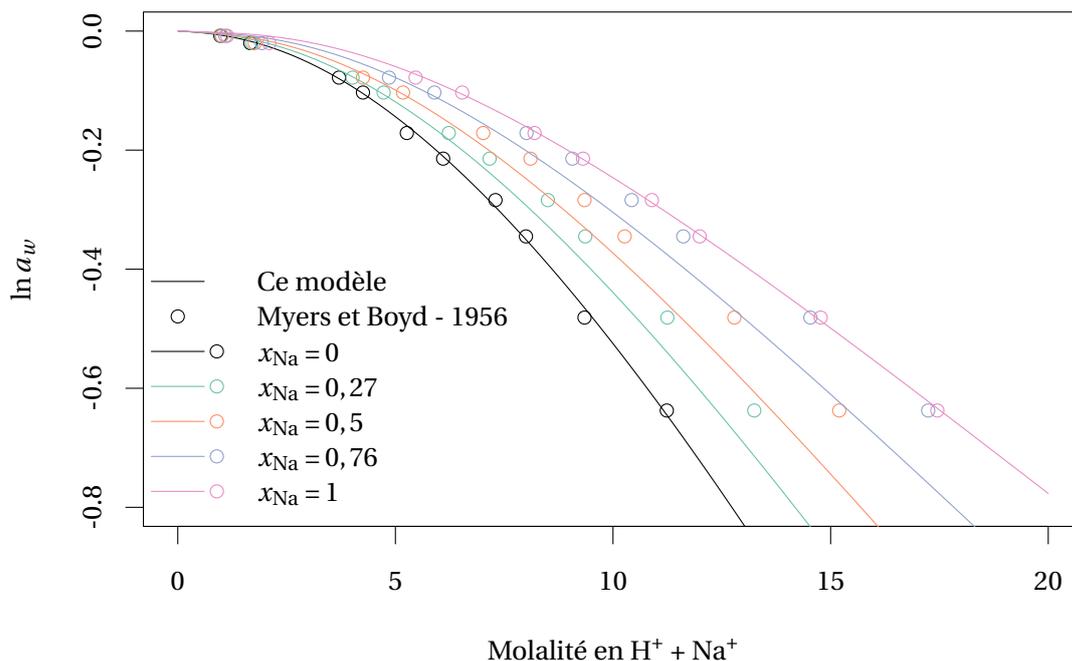


FIGURE 5.7 – Activité de l'eau dans des solutions mixtes de HPSS et NaPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1

de l'eau pour des formes mixtes du polystyrène sulfonate. Nous allons donc pouvoir étudier les performances du modèle sur ces dernières, en utilisant uniquement les paramètres ajustés sur les formes pures. Les figures 5.7 à 5.11 présentent l'activité de l'eau en fonction de la molalité en monomères de polystyrène sulfonate. Le modèle permet une estimation raisonnable de l'activité de l'eau pour ces formes mixtes. Des écarts importants sont cependant apparents pour le couple sodium/tetramethylammonium (TMA). Ils s'expliquent d'une part car les points expérimentaux de Swartz et Boyd pour NaPSS diffèrent de ceux de Myers et Boyd sur lesquels le modèle est calé, ce qui est visible sur la figure 5.2 et d'autre part parce que le modèle ne permet pas d'obtenir un ajustement aussi précis pour le contre-ion TMA que pour les autres contre-ions, peut-être en raison de son très faible degré d'hydratation.

L'objectif étant de modéliser l'équilibre d'échange d'ions avec des résines réticulées, l'effet de la réticulation peut être introduit par le terme d'élasticité du réseau suivant des statiques non Gaussiennes. Sans chercher à ce stade une détermination trop précise, le jeu de paramètres  $\tau = 0,6$  et  $\gamma^{\ominus} = 0,68$  conduit à un accord tout à fait intéressant entre les prédictions du modèle et les activités de l'eau mesurées par GREGOR et collab. (1952) pour une résine réticulée à 10% de divinylbenzène, sous les formes sodium, potassium, lithium et hydronium (figure 5.12). L'accord obtenu avec les paramètres  $k$  et  $K$  ajustés sur les données de Myers et Boyd est bon, à part aux faibles humidités, c'est à dire aux très fortes concentrations, en cohérence avec la remarque émise plus haut qu'une plage de concentrations plus étendue serait nécessaire à un bon ajustement des paramètres. Il semble donc judicieux, maintenant que la performance du modèle est établie, de réaliser l'ajustement des paramètres sur les courbes activité de l'eau/humidité des résines.

Nous allons donc conserver les paramètres relatifs à la résine :  $\tau$ ,  $\gamma^{\ominus}$  et  $\chi_{sw}$ , il reste à déterminer les coefficients  $K_l$ ,  $k_l$  et  $K_{ass,l}$  pour différents contre-ions. Gregor a mesuré la teneur en eau et le volume d'une résine à 10 % de DVB à l'équilibre avec différentes humidités relatives sous différentes formes ioniques. Nous avons utilisé ces données pour déterminer les coefficients.

L'ajustement des mesures de Gregor pour différents contre-ions monovalents est exposé à

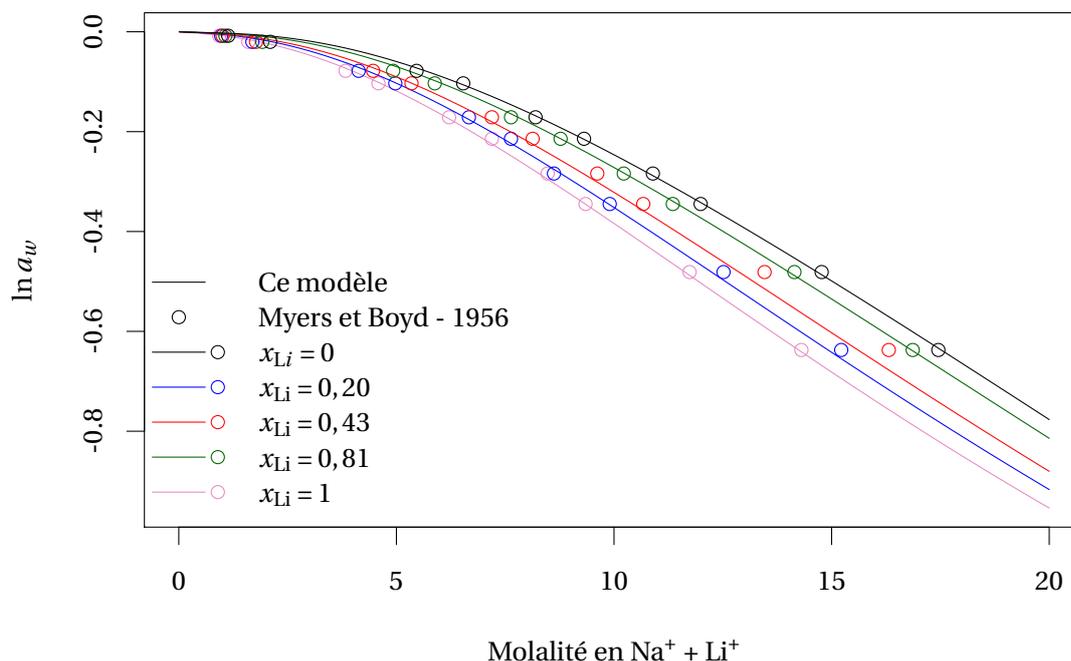


FIGURE 5.8 – Activité de l'eau dans des solutions mixtes de NaPSS et LiPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1.

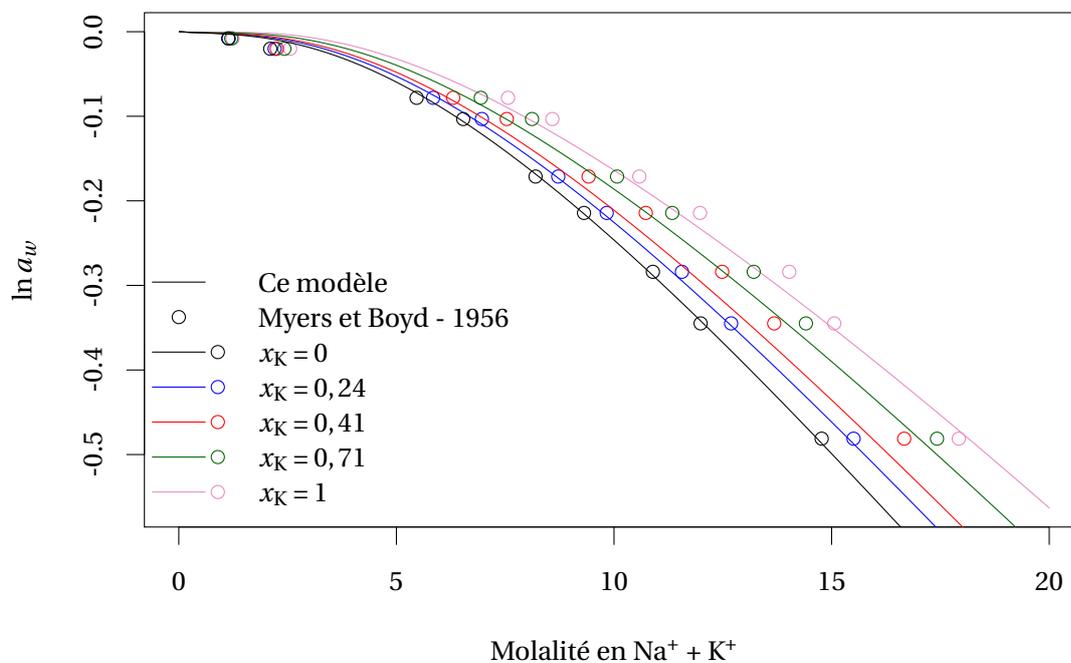


FIGURE 5.9 – Activité de l'eau dans des solutions mixtes de NaPSS et KPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1.

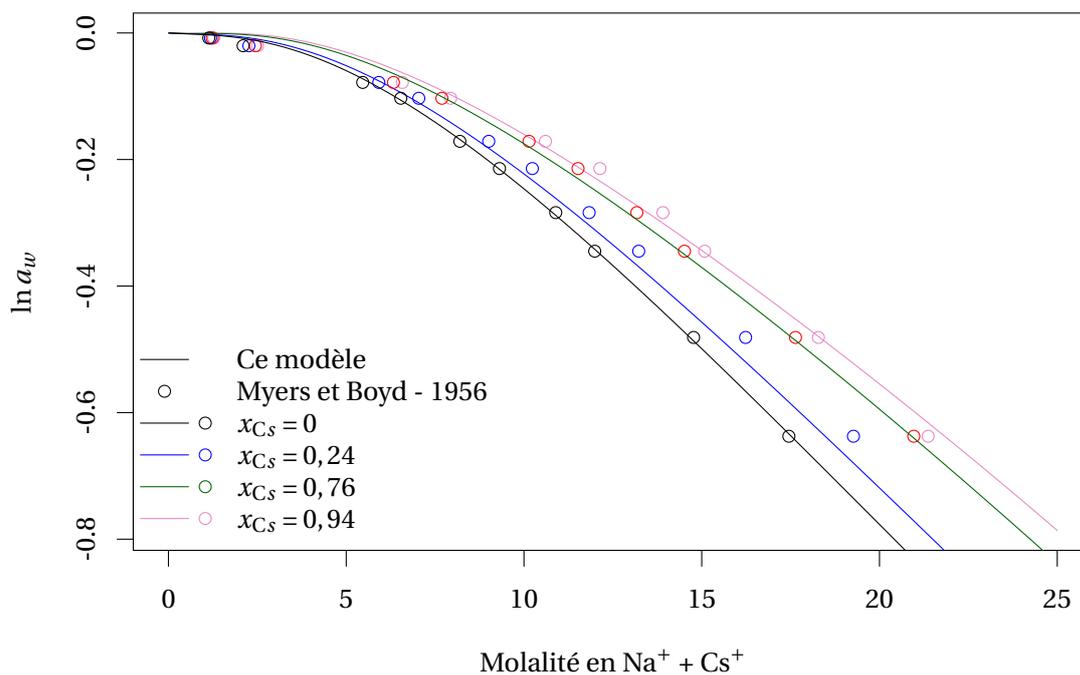


FIGURE 5.10 – Activité de l'eau dans des solutions mixtes de NaPSS et CsPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1.

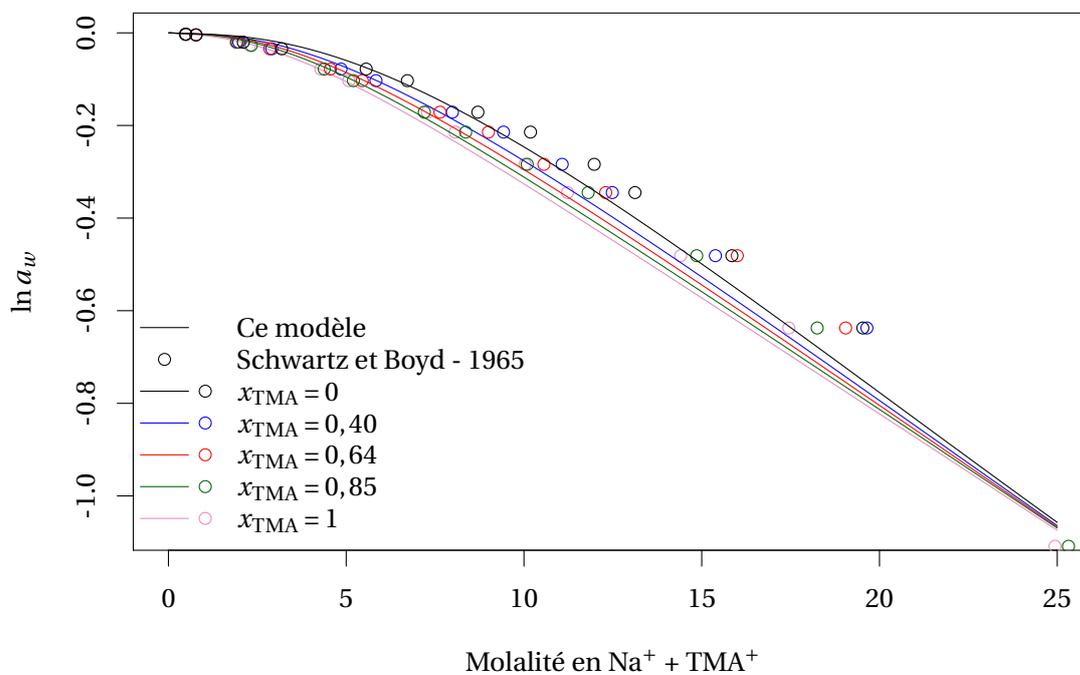


FIGURE 5.11 – Activité de l'eau dans des solutions mixtes de NaPSS et TMAPSS en fonction de la concentration totale et pour différentes proportions du mélange. Les paramètres du modèles ont été ajustés sur les points expérimentaux de Boyd et sont donnés au tableau 5.1.

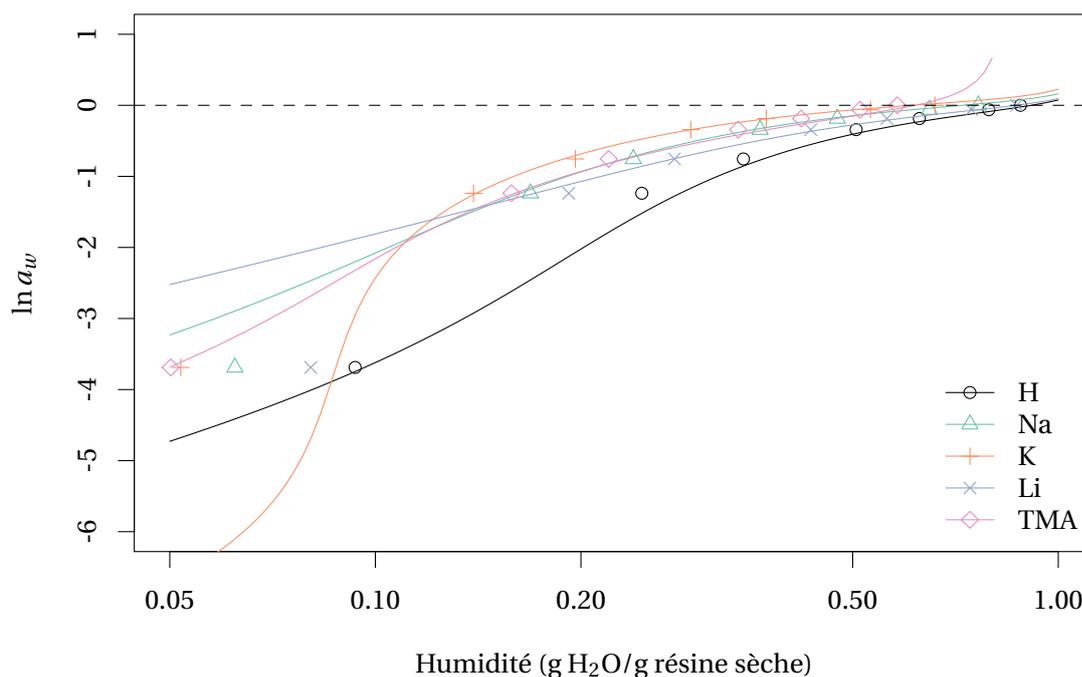


FIGURE 5.12 – Activité de l'eau dans la résine en fonction de la teneur en eau, comparaison des données expérimentales de Gregor et des résultats du modèle avec les paramètres ajustés sur des solutions de polystyrène-sulfonates peu réticulées (données de Boyd).

la figure 5.13. Le modèle permet clairement un bon ajustement des données expérimentales. L'humidité de la résine sous forme d'ions divalents est également bien reproduite comme nous pouvons le constater à la figure 5.14. Dans l'ensemble, les deux ou trois paramètres spécifiques à chaque contre-ion semblent suffire à la description d'évolutions assez diverses.

Pour les ions sodium et calcium, l'activité de l'eau pour l'équivalent non réticulé de la résine a été mesuré par différents auteurs. Nous pouvons constater grâce aux figures 5.2 et 5.15, que les points expérimentaux pour le cas faiblement réticulé sont proches des prédictions du modèle alors que les paramètres d'hydratation ont été calés sur une résine réticulée. Cela signifie que l'élasticité de la résine réticulée varie peu avec le contre-ion et que les paramètres  $\tau$  et  $\gamma^{\ominus}$  déterminés pour la résine sous forme H permettent de bien décrire son élasticité sous la forme sodium ou calcium. Il faut tout de même noter un accord moins bon pour le calcium, qui pourrait s'expliquer par son caractère divalent qui génère des interactions électrostatiques ayant un effet similaire à un taux de réticulation supérieur : si par exemple un ion calcium est proche de deux groupes sulfonates portés par deux chaînes de polymère distinctes, ces deux groupes pourraient avoir tendance à rester proches du cation divalent et donc l'un de l'autre.

La figure 5.16 présente l'activité de l'eau en fonction de l'humidité de la résine pour une résine sous forme  $H^+$ , avec les paramètres ajustés sur les mesures de Gregor. Les différentes contributions à l'activité de l'eau  $y$  sont également représentées. L'activité de l'eau calculée en prenant les paramètres  $K_l$ ,  $k_l$ ,  $K_{ass,l}$ ,  $\tau$  et  $\chi_{sw}$  égaux à zéros correspond à un mélange idéal suivant des statistiques en volume. L'hydratation des contre-ions apporte une contribution négative car seule l'eau libre contribue à l'activité de l'eau. Le terme d'élasticité de la résine constitue une contribution positive, qui augmente fortement pour les humidités élevées : il devient de plus en plus défavorable d'allonger les chaînes de polymère en ajoutant de l'eau. Enfin, l'interaction eau-résine contribue positivement à l'activité de l'eau, de façon décroissante quand l'humidité augmente, car la probabilité pour une molécule d'eau d'être au voisinage immédiat d'un site fonctionnel ou du squelette diminue alors.

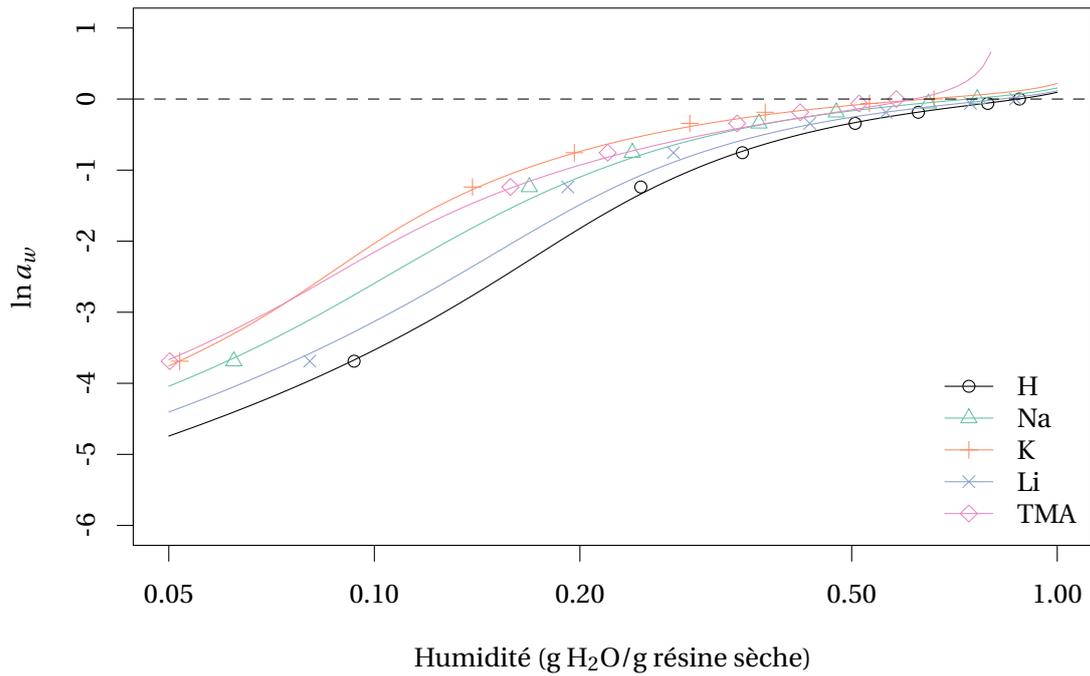


FIGURE 5.13 – Activité de l'eau dans la résine en fonction de la teneur en eau, comparaison des données expérimentales de Gregor et des résultats du modèle avec les paramètres ajustés sur ces dernières et donnés au tableau 5.1.

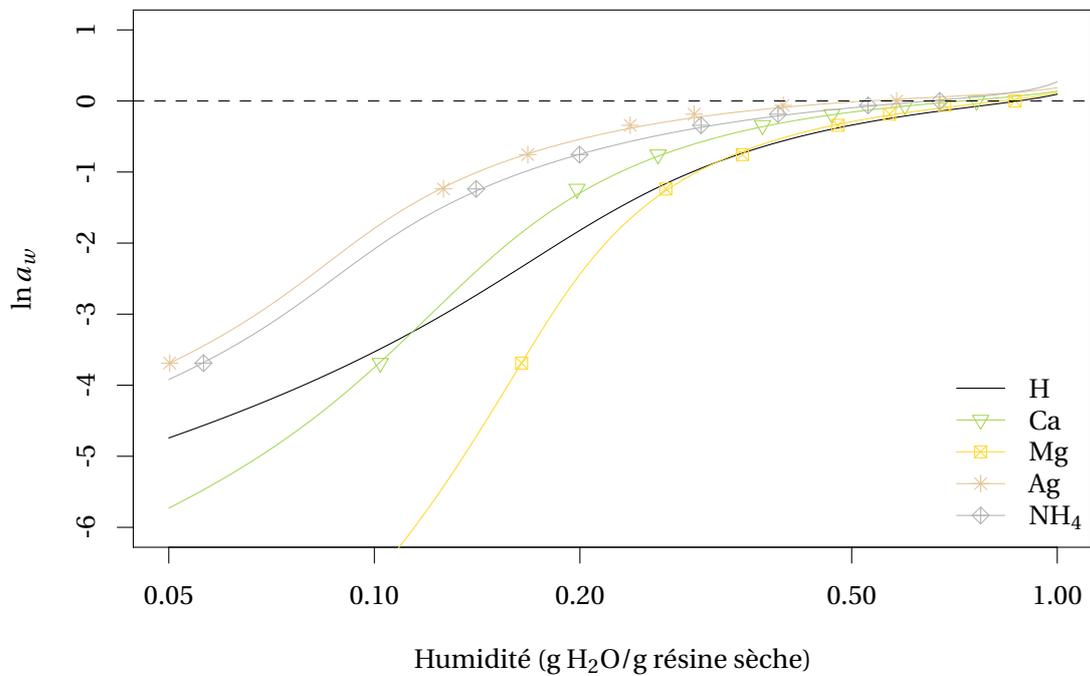


FIGURE 5.14 – Activité de l'eau dans la résine en fonction de la teneur en eau, comparaison des données expérimentales de Gregor et des résultats du modèle avec les paramètres ajustés sur ces dernières et donnés au tableau 5.1.

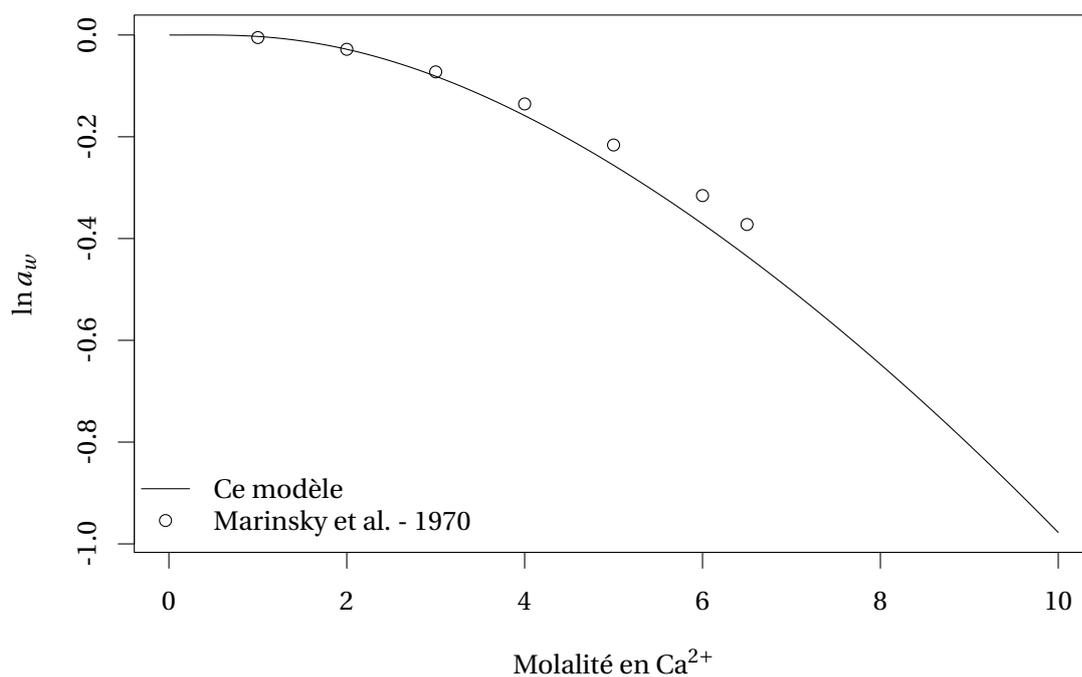


FIGURE 5.15 – Activité de l'eau dans une solution de Ca(PSS)<sub>2</sub> faiblement réticulé en fonction de la concentration. Les paramètres du modèle ont été ajustés sur les données expérimentales de Gregor pour une résine réticulé à 10 % de DVB (tableau 5.1).

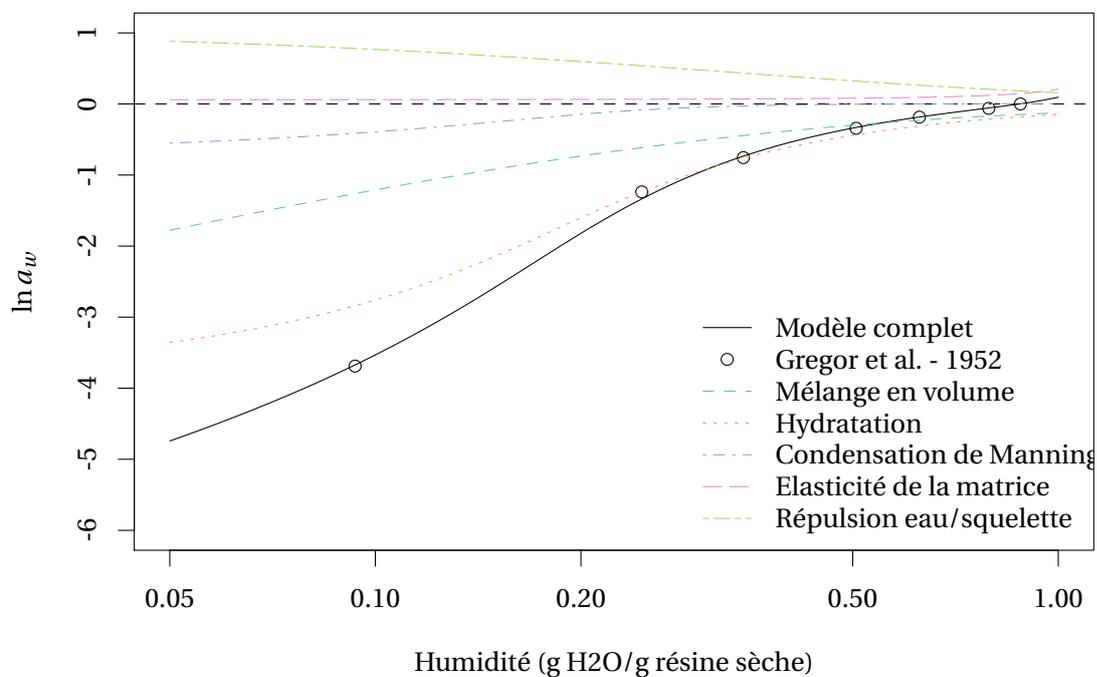


FIGURE 5.16 – Contributions à l'activité de l'eau en fonction de la teneur en eau d'une résine polystyrène sulfonate sous forme hydronium, avec les paramètres ajustés sur les données expérimentales de Gregor (tableau 5.1).

## 5.8 Coefficients de sélectivité apparents obtenus

Une fois les paramètres du modèle déterminés à partir de données portant sur les formes ioniques pures de la résine, il est possible d'en déduire les coefficients de sélectivité apparents, afin de les comparer avec des valeurs déterminées indépendamment. Il faut toutefois noter que les coefficients de sélectivité n'ont pas été mesurés avec strictement la même résine que les courbes d'humidité qui ont servi à caler les paramètres, ce qui peut naturellement engendrer des écarts si les propriétés des résines diffèrent. L'existence de différentes conventions pour décrire l'échange d'ions de charge différente, principalement Vanselow et Gaines-Thomas, requiert une attention particulière lors de l'utilisation de valeurs issues de la littérature.

Nous allons dans un premier temps détailler le cas de l'échange H/Na. Les deux cations portant la même charge, l'équation 5.83 indique que la sélectivité est régie d'une part par la fraction de chaque ion qui est sous forme libre et non hydratée dans la résine (relativement à la situation à dilution infinie) et d'autre part un terme proportionnel à la différence de volume molaire entre les deux cations, qui comprend l'effet de l'élasticité du squelette de la résine, mais pas uniquement. Les figures 5.17 et 5.18 présentent le degré d'association et d'hydratation des protons et des ions sodium dans la résine lorsqu'elle est sous forme H ou Na. Les ions H<sup>+</sup> sont en moyenne hydratés par un peu plus de trois molécules d'eau, que la résine soit sous forme H ou Na. Par contre, leur degré d'association avec les sites (ou de condensation) augmente légèrement lorsque la résine passe sous forme sodium. Les ions sodium sont hydratés en moyenne par 2,2 molécules d'eau, sans variation importante entre les deux formes de la résine. Ils sont légèrement plus condensés lorsque la résine est entièrement sous forme sodium. Même si ce n'est pas visible sur les figures 5.17 et 5.18, le rapport  $\beta/\beta^\infty$  varie et passe respectivement de 5,00 à 5,05 pour H<sup>+</sup> et de 2,03 à 2,06 pour Na<sup>+</sup> lorsque la résine est convertie de la forme H à la forme Na. La contribution correspondante au logarithme du coefficient de sélectivité apparent est donc positive et plus importante en valeur lorsque la résine est sous forme H que sous forme Na. L'autre contribution, proportionnelle à la différence de volume, est négative (il est défavorable de remplacer un ion H<sup>+</sup> par un Na<sup>+</sup> plus gros), mais assez faible en valeur absolue et à peu près constante lors de l'échange.

A titre de comparaison, pour l'échange entre le calcium qui est divalent et deux ions H<sup>+</sup>, les quatre termes de droite dans l'équation 5.83 contribuent. Les nouvelles contributions correspondent d'une part à la conversion d'échelle de concentration entre la phase résine et la solution aqueuse et d'autre part aux effets électrostatiques. La figure 5.19 indique ainsi que la fraction d'ions H<sup>+</sup> condensés est nettement plus faible lorsque la résine est totalement sous forme Ca, les ions hydroniums étant à l'état de traces. La figure 5.20 met en évidence l'effet inverse pour le calcium, qui est globalement plus fortement condensé et tout particulièrement lorsqu'il est à l'état de traces. En fait la fraction de sites dont la charge est compensée par un contre-ion condensé reste constante,

TABLEAU 5.2 – Coefficients de sélectivité en convention de Gaines-Thomas pour différents échanges de cations, calculés par le modèle ou issus de la littérature.

Cation	logK		
	Données de Gregor	Données de Boyd	Littérature (10 % DVB)
Na <sup>+</sup> /H <sup>+</sup>	0,36	0,53	0,18-0,26
Li <sup>+</sup> /H <sup>+</sup>	0,18	0,13	-0,19 - -0,06
K <sup>+</sup> /H <sup>+</sup>	0,53	0,74	0,36 - 0,51
Cs <sup>+</sup> /H <sup>+</sup>		0,76	0,34 - 0,68
TMA <sup>+</sup> /H <sup>+</sup>	-0,18	-0,04	
Ag <sup>+</sup> /H <sup>+</sup>	0,81		1,04-1,24
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /H <sup>+</sup>	0,47		0,37-0,47
Ca <sup>2+</sup> /2H <sup>+</sup>	1,6		0,56-1,26
Mg <sup>2+</sup> /2H <sup>+</sup>	1,1		0,22 - 0,86

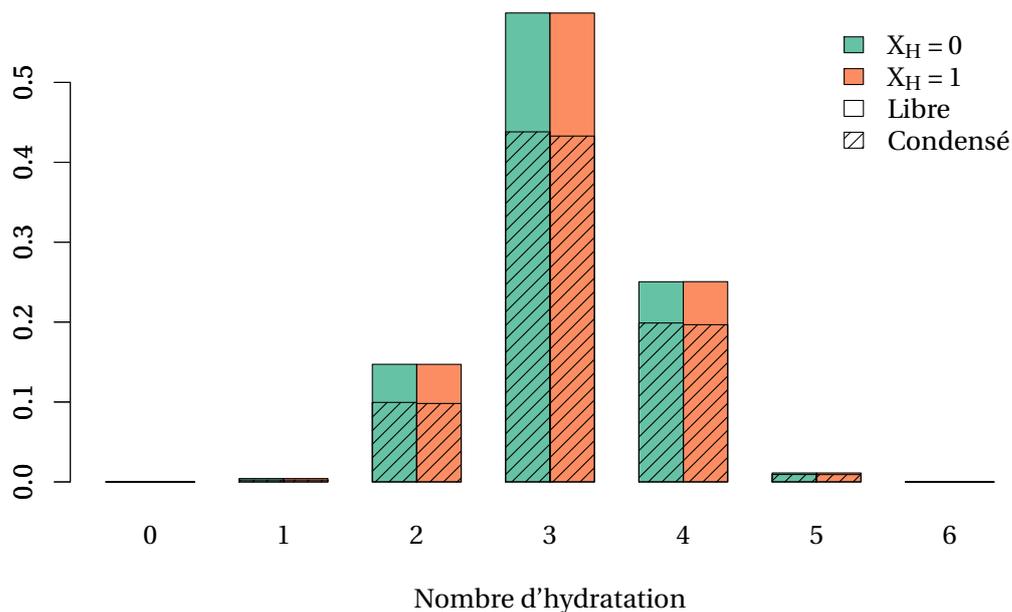


FIGURE 5.17 – Hydratation calculée de l'ion  $H^+$  dans la résine sous forme H ou Na. Les paramètres utilisés sont ceux ajustés sur les données de Gregor (tableau 5.1).

mais il faut moitié moins d'ions calcium que d'ions hydronium pour le faire. D'un point de vue entropique, il est plus favorable que cette charge soit compensée par les ions divalents, puisque cela permet un nombre de contre-ions libre maximal. Le nombre d'hydratation varie plus que pour l'échange H-Na, (même si cette variation est globalement faible) malgré une humidité globale assez proche entre les formes Na et Ca, d'après les données de Gregor. Cependant, comme le calcium est nettement plus hydraté que le sodium, la fraction d'eau libre est moindre pour la première forme que pour la seconde. En conséquence, les ions  $H^+$  à l'état de trace sont moins hydratés dans la résine sous forme Ca que sous forme Na. En suivant la même logique, les ions calcium sont plus fortement hydratés lorsqu'ils sont à l'état de trace dans la résine sous forme  $H^+$ , du fait d'une plus grande fraction d'eau libre que sous forme Ca.

Les coefficients de sélectivité apparents calculés à partir de l'équation 5.83 ne sont pas constants en fonction du contenu ionique de la résine, notamment en raison des variations d'hydratation et de fraction condensée. Les coefficients de sélectivité apparents calculés pour l'échange d'un ion  $H^+$  contre différents cations sont représentés sur les figures 5.21 et 5.22. Le coefficient de sélectivité apparent est pratiquement constant pour Li, Na,  $NH_4$  et K, alors qu'il augmente légèrement lorsque la résine se sature en Cs et Ag. Pour l'ion tétraméthylammonium, une baisse est observée, en lien avec son volume important, qui fait intervenir l'élasticité de la matrice. Finalement, pour l'échange d'ions divalents, le coefficient de sélectivité diminue lorsque Ca ou Mg remplacent les ions  $H^+$ . Les constantes d'équilibres calculées pour ces échanges sont données dans le tableau 5.2. Nous pouvons constater, dans le cas où les constantes d'équilibres d'hydratation sont déterminées à partir des données expérimentales de Gregor, que les valeurs obtenues correspondent assez bien à celles déterminées à partir d'expériences, dans la compilation proposée par (MARCUS et HOWERY, 1975), que l'ordre de préférence de la résine est respecté, à l'exception du lithium. Par contre, lorsque les données de Boyd sur les résines très faiblement réticulées déterminent l'hydratation, l'accord est nettement moins bon.

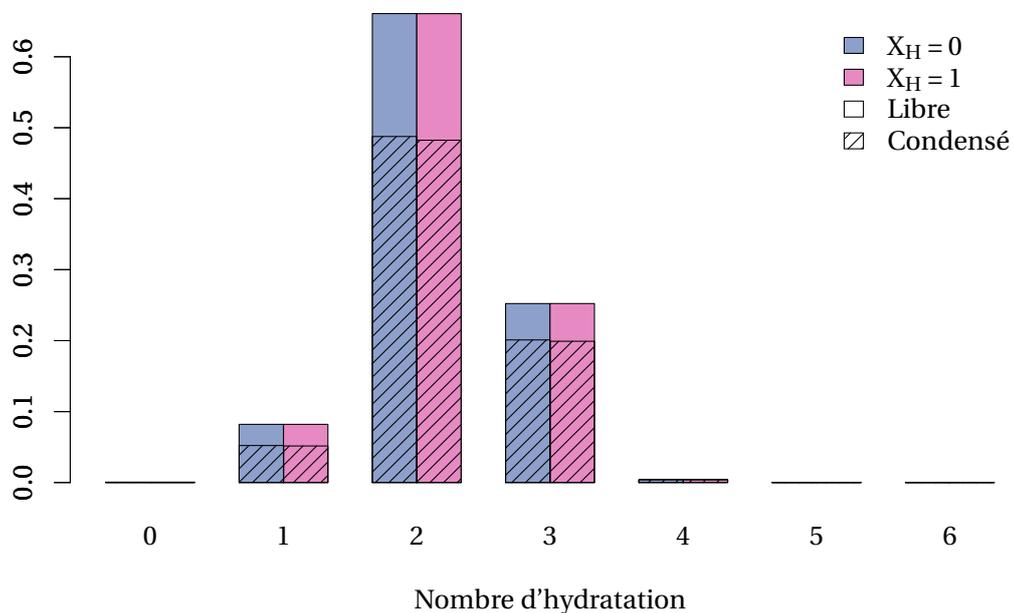


FIGURE 5.18 – Hydratation calculée de l'ion  $\text{Na}^+$  dans la résine sous forme H ou Na. Les paramètres utilisés sont ceux ajustés sur les données de Gregor (tableau 5.1).

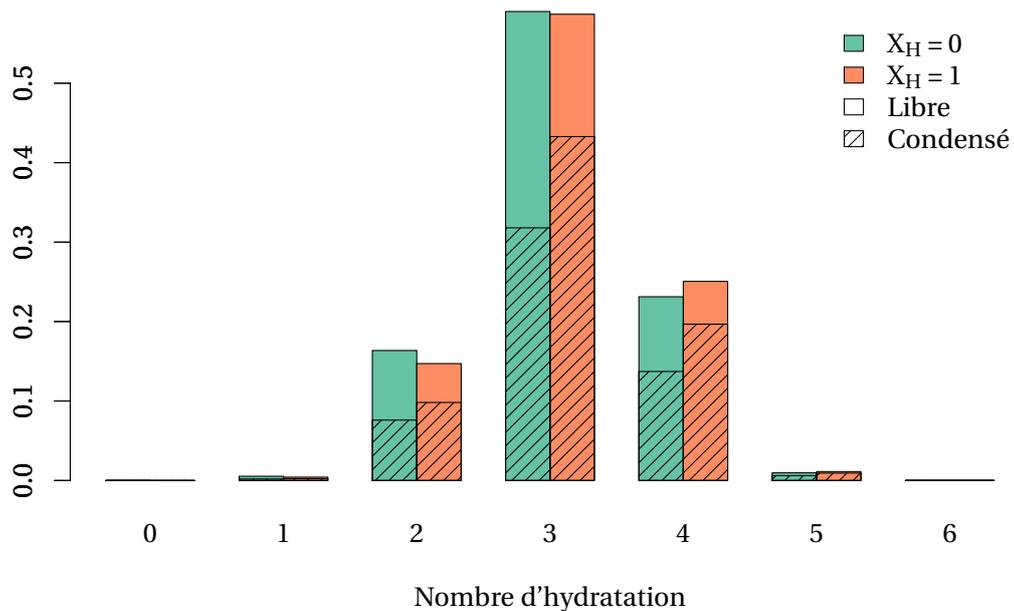


FIGURE 5.19 – Hydratation calculée de l'ion  $\text{H}^+$  dans la résine sous forme H ou Ca. Les paramètres utilisés sont ceux ajustés sur les données de Gregor (tableau 5.1).

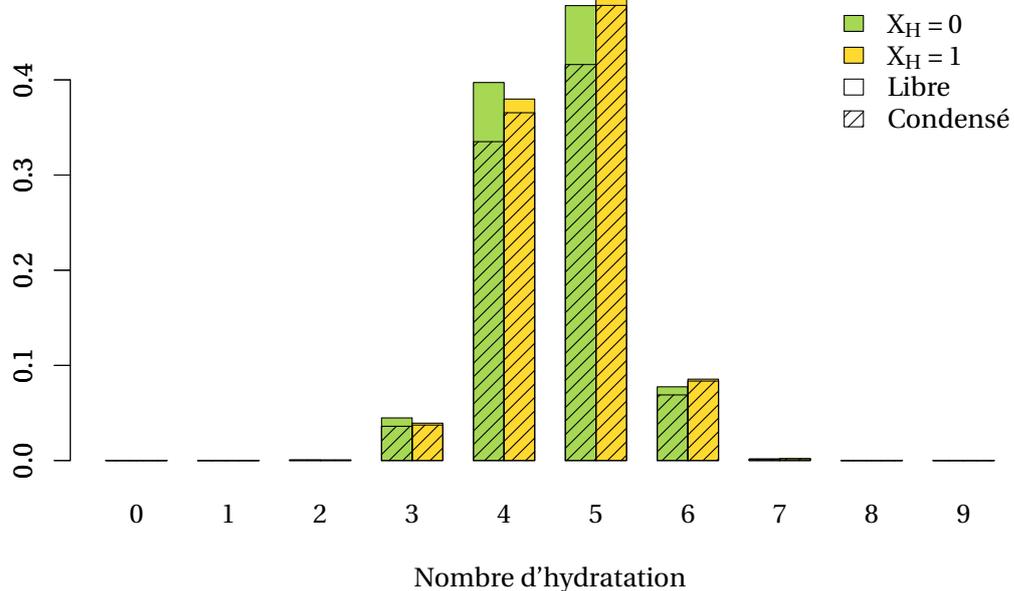


FIGURE 5.20 – Hydratation calculée de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  dans la résine sous forme H ou Ca. Les paramètres utilisés sont ceux ajustés sur les données de Gregor (tableau 5.1).

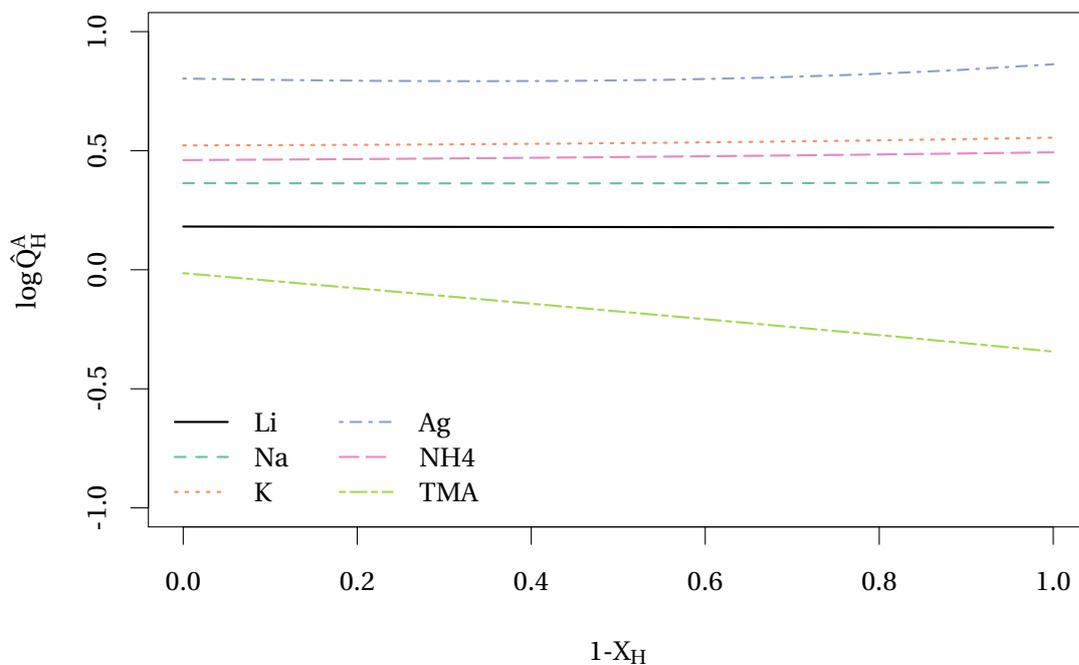


FIGURE 5.21 – Coefficients de sélectivité pour l'échange de divers cations monovalents calculés à partir des courbes d'humidité de Gregor.

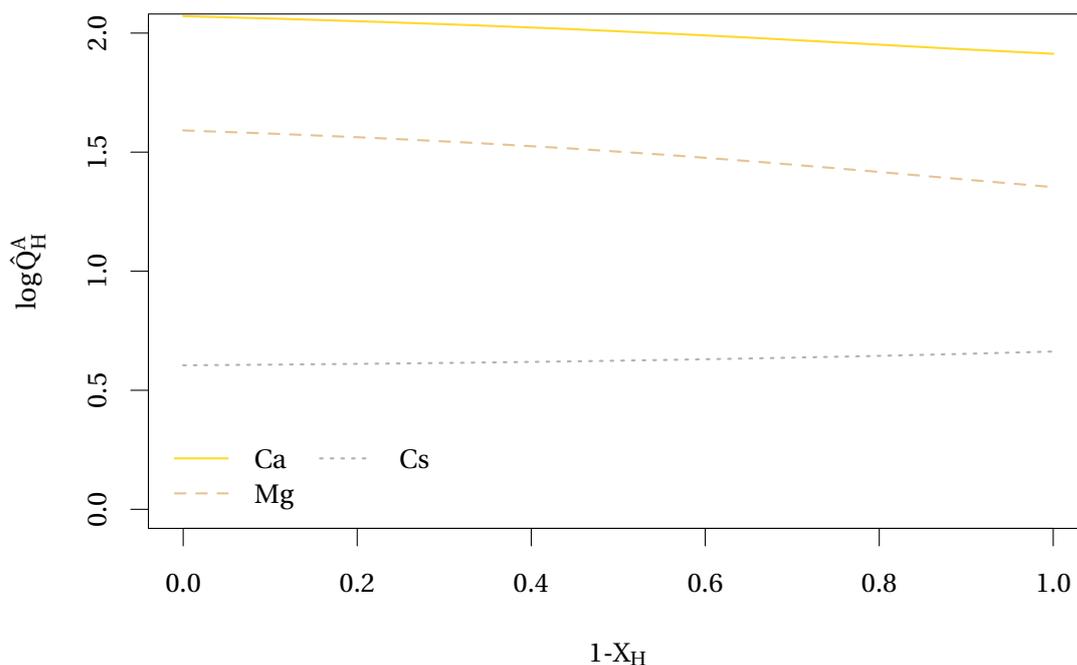


FIGURE 5.22 – Coefficients de sélectivité en convention de Gaines-Thomas, pour l'échange de cations divalents calculés à partir des courbes d'humidité de Gregor, et du césium à partir de la courbe d'humidité d'une résine faiblement réticulée.

## 5.9 Discussion du modèle

Pour commencer cette discussion, citons Helfferich : “Le comportement des échangeurs d'ions en général dépend de facteurs d'une variété impressionnante. Dans chaque système particulier, l'un ou l'autre de ces facteurs peut être prépondérant et, en conséquence, une théorie ou l'autre est la plus appropriée. La théorie idéale est universelle et n'utilise que les propriétés fondamentales connues ou accessibles des différents composants. Pour l'équilibre d'échange d'ions, une telle théorie n'existe pas encore et, si elle pouvait un jour être développée, elle serait (pour citer Glueckauf) ‘une affaire éléphanterque d'une complexité ingérable.’” Le modèle d'échange d'ions présenté dans ce chapitre se base sur l'hypothèse que la sélectivité découle de différentes contributions : la déshydratation des contre-ions dans la solution concentrée que constitue la résine, l'élasticité de la matrice, les interactions électrostatiques entre les contre-ions et les groupes fonctionnels, ainsi qu'une répulsion de l'eau par le squelette polystyrénique de la résine. Les paramètres nécessaires pour représenter ces différentes contributions sont déterminés sur des formes ioniquement pures de la résine. Il n'y a donc pas dans le modèle de paramètres ajustés sur des données expérimentales de sélectivité et malgré cela, un accord tout à fait intéressant est obtenu entre les prédictions du modèle et ces dernières.

En comparaison avec les modèles plus classiques de description de la sélectivité, qui consistent à ajuster directement celle-ci, le fait de se baser sur des mesures indépendantes permet d'espérer que la description physique de l'échange d'ions est correcte et capture les phénomènes dominants, menant à un modèle à caractère prédictif.

Les données expérimentales de Gregor, utilisées dans ce chapitre pour déterminer les équilibres d'hydratation, datent du début de la fabrication de résines échangeuses d'ions, et il faut se demander dans quelle mesure elles représentent les résines actuelles. De plus, ces données comportent peu de points à très faible fugacité de vapeur d'eau, alors que cette partie de la courbe d'humidité est importante pour déterminer précisément les constantes d'hydratation.

La prise en compte des équilibres d'hydratation pour des solutions concentrées, que nous avons retenue ici est, d'un point de vue thermodynamique, aussi correcte que d'autres approches intégrant ce phénomène aux coefficients d'activité, mais la prise en compte de l'hydratation en tant qu'équilibre chimique constitue une simplification importante d'une situation plus complexe. Ainsi, les nombres d'hydratation à dilution infinie peuvent être estimés à partir de données expérimentales de différentes manières, conduisant à des valeurs différentes (MARCUS, 2014). Il semble donc illusoire de corréliser les nombres d'hydratation à dilution infinie obtenus avec notre modèle à ceux déterminés par d'autres approches.

Les hypothèses choisies dans le modèle conduisent à ne pas reproduire précisément les données expérimentales sur le volume de la résine en fonction de son contenu en ions et en eau. En particulier, le fait de considérer que l'hydratation conserve le volume est une approximation grossière, les molécules d'eau d'hydratation étant soumises à l'électrostriction. Cette hypothèse permet cependant de limiter la complexité des calculs.

## 5.10 Conclusions et perspectives du chapitre

Le modèle d'équilibre d'échange d'ions présenté dans ce chapitre se situe dans la lignée de l'approche dite osmotique, la présence d'eau dans la résine étant explicitement prise en compte. Les interactions entre cette eau et les contre-ions sont traitées comme des réactions chimiques, ce qui conduit à un nombre d'hydratation variable. D'autres contributions sont intégrées dans le modèle : les interactions électrostatiques, l'association des contre-ions avec les groupes fonctionnels, l'élasticité de la matrice et les interactions de l'eau avec le squelette polystyrénique.

Les paramètres du modèle spécifiques à chaque contre-ion peuvent être déterminés à partir d'expériences menées sur des formes ioniquement pures d'une résine. Les coefficients de sélectivité peuvent ensuite être prédits dans différentes conditions. La comparaison entre les prédictions du modèle et des données issues de la littérature montre un bon accord. Cependant les données d'humidité utilisées pour caler le modèle sont anciennes et il serait intéressant de les déterminer à nouveau sur des résines actuelles.

Le modèle n'a été testé que sur une résine échangeuse de cations réticulée à 10 % de DVB. Il serait intéressant de le tester sur des résines échangeuses de cations présentant des taux de DVB différents (en première approche, seuls les paramètres liés à l'élasticité de la résine devraient être affectés) ou échangeuses d'anions. Pour ces dernières, le comportement particulier de l'acide borique (la quantité totale fixée par la résine peut représenter plusieurs fois le nombre de groupes fonctionnels) pourrait nécessiter de prendre en compte dans le modèle la pénétration d'espèces neutres (en l'occurrence l'acide borique). Une telle extension ne semble pas poser de difficultés particulières, mais il serait nécessaire de choisir si les interactions eau/acide borique doivent être traitées comme des réactions chimiques ou via un terme de Flory-Huggins, ainsi que l'éventuelle nécessité de prendre en considération les interactions acide borique - squelette de polystyrène.

Enfin, si le fait de prendre en compte explicitement l'hydratation comme un ensemble de réactions chimiques est de nature à s'intégrer harmonieusement à l'approche de transport réactif, il reste à démontrer en pratique que le modèle développé dans ce chapitre peut être incorporé à un code comme OPTIPUR, sans trop pénaliser les temps de calcul.

## 5.11 Références

- ANICETO, J. P. S., S. P. CARDOSO, T. L. FARIA, P. F. LITO et C. M. SILVA. 2012, «Modeling ion exchange equilibrium: Analysis of exchanger phase non-ideality», *Desalination*, vol. 290, doi : 10.1016/j.desal.2012.01.001, p. 43–53, ISSN 0011-9164. 86
- ARGERSINGER, W. J. et A. W. DAVIDSON. 1952, «Experimental Factors and Activity Coefficients in Ion Exchange Equilibria», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 56, n° 1, doi :10.1021/j150493a018, p. 92–96, ISSN 0022-3654. 86

- BOYD, G. E. et B. A. SOLDANO. 1953, «Osmotic free energies of Ion exchangers», *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 57, n° 3, doi :10.1002/bbpc.195300038, p. 162–172, ISSN 0005-9021. [89](#)
- CHU, P. et J. A. MARINSKY. 1967, «Osmotic properties of poly(styrenesulfonates). I. Osmotic coefficients», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 71, n° 13, doi :10.1021/j100872a031, p. 4352–4359, ISSN 0022-3654. [88](#)
- CHU, P., A. SARKAR et J. A. MARINSKY. 1972, «Osmotic properties of polystyrenesulfonates. II. Donnan equilibrium», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 76, n° 13, doi :10.1021/j100657a018, p. 1881–1886, ISSN 0022-3654. [88](#)
- COLLINS, K. D., G. W. NEILSON et J. E. ENDERBY. 2007, «Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure», *Biophysical Chemistry*, vol. 128, n° 2–3, doi :10.1016/j.bpc.2007.03.009, p. 95–104, ISSN 0301-4622. [90](#)
- COMBET, J. 2010, «Structure des solutions de polyélectrolytes : apport de la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles», *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, vol. 11, doi :10.1051/sfn/201011010, p. 153–176, ISSN 2107-7223, 2107-7231. [88](#)
- CORTI, H. R. 1987, «Thermodynamic properties of concentrated heteroionic polyelectrolyte solutions», *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 83, n° 11, doi :10.1039/F19878303249, p. 3249–3258, ISSN 0300-9599. [88](#), [104](#)
- DOBRYNIN, A. V. 2008, «Theory and simulations of charged polymers: From solution properties to polymeric nanomaterials», *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 13, n° 6, doi :10.1016/j.cocis.2008.03.006, p. 376–388, ISSN 1359-0294. [86](#)
- FERAPONTOV, N. B., L. R. PARBUZINA, V. I. GORSHKOV, N. L. STRUSOVSKAYA et A. N. GAGARIN. 2000, «Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes», *Reactive and Functional Polymers*, vol. 45, n° 2, doi :10.1016/S1381-5148(00)00023-7, p. 145–153, ISSN 1381-5148. [88](#)
- GAINES, G. L. et H. C. THOMAS. 1953, «Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, n° 4, doi :doi:10.1063/1.1698996, p. 714–718, ISSN 00219606. [86](#), [101](#)
- GLUECKAUF, E. 1952, «A Theoretical Treatment of Cation Exchangers. I. The Prediction of Equilibrium Constants from Osmotic Data», *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, vol. 214, n° 1117, doi :10.1098/rspa.1952.0162, p. 207–225. [87](#), [88](#), [89](#)
- GREGOR, H. P., B. R. SUNDHEIM, K. M. HELD et M. H. WAXMAN. 1952, «Studies on ion-exchange resins. V. Water vapor sorption», *Journal of Colloid Science*, vol. 7, n° 5, doi :10.1016/0095-8522(52)90034-2, p. 511–534, ISSN 0095-8522. [88](#), [104](#), [109](#)
- GRESSIER, F. 2008, *Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression*, Ph. d. dissertation, Mines ParisTech, Paris. [86](#)
- HARADA, M. et T. OKADA. 2005, «Local structures of ions at ion-exchange resin/solution interface», *Journal of Chromatography A*, vol. 1085, n° 1, doi :10.1016/j.chroma.2005.03.060, p. 3–7, ISSN 0021-9673. [89](#)
- HARADA, M. et T. OKADA. 2008, «Hydration of counterions in cation exchange resins studied by X-ray absorption fine structure», *Chemical Communications*, , n° 41, doi :10.1039/B810997D, p. 5182–5184, ISSN 1364-548X. [89](#)

- HASA, J., M. ILAVSKÝ et K. DUŠEK. 1975, «Deformational, swelling, and potentiometric behavior of ionized poly(methacrylic acid) gels. I. Theory», *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, vol. 13, n° 2, doi :10.1002/pol.1975.180130203, p. 253–262, ISSN 1542-9385. 88
- HELFFERICH, F. G. 1995, *Ion Exchange*, Dover Publications, Mineola, New York, ISBN 0-486-68784-8. 87
- HÖGFELDT, E. 1989, «Ten years experience of a simple three-parameter model to fit ion exchange data», *Reactive Polymers*, vol. 11, doi :10.1016/0923-1137(89)90106-1, p. 199–219, ISSN 0923-1137. 86
- JEDYNAK, R. 2015, «Approximation of the inverse Langevin function revisited», *Rheologica Acta*, vol. 54, n° 1, doi :10.1007/s00397-014-0802-2, p. 29–39, ISSN 0035-4511, 1435-1528. 104
- KUNZ, W. 2010, *Specific Ion Effects*, World Scientific, ISBN 978-981-4271-58-5. Google-Books-ID : sN9SN1MXJoUC. 90
- LORCHAT, P. 2012, *Structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes fortement chargés*, thèse de doctorat, Université de Strasbourg. 87
- MANNING, G. S. 1977, «Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions: IV. The approach to the limit and the extraordinary stability of the charge fraction», *Biophysical Chemistry*, vol. 7, n° 2, doi :10.1016/0301-4622(77)80002-1, p. 95–102, ISSN 0301-4622. 86
- MANNING, G. S. 1984, «Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. 8. Mixtures of counterions, species selectivity, and valence selectivity», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, n° 26, doi :10.1021/j150670a030, p. 6654–6661, ISSN 0022-3654. 93
- MARCUS, Y. 2009, «On Water Structure in Concentrated Salt Solutions», *Journal of Solution Chemistry*, vol. 38, n° 5, doi :10.1007/s10953-009-9398-z, p. 513–516, ISSN 0095-9782, 1572-8927. 90
- MARCUS, Y. 2014, «Concentration Dependence of Ionic Hydration Numbers», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, n° 35, doi :10.1021/jp5039255, p. 10 471–10 476, ISSN 1520-6106. 90, 120
- MARCUS, Y. et D. G. HOWERY. 1975, *Ion Exchange Equilibrium Constants*, Butterworth, London, ISBN 978-1-4832-8084-4. 116
- MARINSKY, J. A. 1967, «Prediction of ion-exchange selectivity», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 71, n° 6, doi :10.1021/j100865a004, p. 1572–1578, ISSN 0022-3654. 87
- MARINSKY, J. A. 1995, «An assessment of various approaches to the interpretation of ion-exchange equilibria», *Reactive and Functional Polymers*, vol. 27, n° 2, doi :10.1016/1381-5148(95)00037-G, p. 107–115, ISSN 1381-5148. 87
- MARINSKY, J. A., R. BALDWIN et M. M. REDDY. 1985, «Interpretation with a Donnan-based concept of the influence of simple salt concentration on the apparent binding of divalent ions to the polyelectrolytes polystyrenesulfonate and dextran sulfate», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, n° 24, doi :10.1021/j100270a036, p. 5303–5307, ISSN 0022-3654. 87
- MARINSKY, J. A., M. REDDY et A. SARKAR. 1970, «Osmotic properties of divalent metal polystyrenesulfonates in aqueous solution», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 74, n° 22, doi : 10.1021/j100716a008, p. 3891–3895, ISSN 0022-3654. 87
- MAURER, G., S. LAMMERTZ et L. N. SCHÄFER. 2010, «Aqueous Solutions of Polyelectrolytes: Vapor–Liquid Equilibrium and Some Related Properties», dans *Polymer Thermodynamics*, vol. 238, édité par B. A. Wolf et S. Enders, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-642-17681-4 978-3-642-17682-1, p. 67–136. 86

- MEHABLIA, M., D. SHALLCROSS et G. STEVENS. 1996, «Ternary and Quaternary Ion Exchange Equilibria», *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 14, n° 2, doi :10.1080/07366299608918341, p. 309–322, ISSN 0736-6299. **86**
- MEHABLIA, M. A., D. C. SHALLCROSS et G. W. STEVENS. 1994, «Prediction of multicomponent ion exchange equilibria», *Chemical Engineering Science*, vol. 49, n° 14, doi :10.1016/0009-2509(94)E0041-N, p. 2277–2286, ISSN 0009-2509. **86**
- MOTELLIER, S., J. LY, L. GORGEON, Y. CHARLES, D. HAINOS, P. MEIER et J. PAGE. 2003, «Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation», *Applied Geochemistry*, vol. 18, n° 10, doi :10.1016/S0883-2927(03)00049-0, p. 1517–1530, ISSN 0883-2927. **86**
- MYERS, G. E. et G. E. BOYD. 1956, «A Thermodynamic Calculation of Cation Exchange Selectivities.», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 60, n° 5, doi :10.1021/j150539a003, p. 521–529, ISSN 0022-3654. **87, 104**
- NISHIDA, K., K. KAJI et T. KANAYA. 2001, «High concentration crossovers of polyelectrolyte solutions», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n° 19, doi :10.1063/1.1367383, p. 8671–8677, ISSN 0021-9606, 1089-7690. **88**
- PRABHU, V. M., M. MUTHUKUMAR, G. D. WIGNALL et Y. B. MELNICHENKO. 2001, «Dimensions of polyelectrolyte chains and concentration fluctuations in semidilute solutions of sodium–poly(styrene sulfonate) as measured by small-angle neutron scattering», *Polymer*, vol. 42, n° 21, doi :10.1016/S0032-3861(01)00382-2, p. 8935–8946, ISSN 0032-3861. **105**
- PRIGOGINE, I. et R. DEFAY. 1954, *Chemical Thermodynamics*, Longmans, Green and Co LTD. Google-Books-ID : 8wsJAQAAIAAJ. **98**
- R CORE TEAM. 2014, «R : A language and environment for statistical computing.», . **104**
- REDDY, M. et J. A. MARINSKY. 1970, «Further investigation of the osmotic properties of hydrogen and sodium polystyrenesulfonates», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 74, n° 22, doi :10.1021/j100716a007, p. 3884–3891, ISSN 0022-3654. **104, 105**
- SAFRONOV, A. P., Y. A. SMIRNOVA, G. H. POLLACK et F. A. BLYAKHMAN. 2004, «Enthalpy of Swelling of Potassium Polyacrylate and Polymethacrylate Hydrogels. Evaluation of Excluded-Volume Interaction», *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 205, n° 11, doi :10.1002/macp.200400067, p. 1431–1438, ISSN 1521-3935. **88, 93**
- SAINIO, T., M. LAATIKAINEN et E. PAATERO. 2007, «Sorption of Solvent Mixtures in Ion Exchange Resins», dans *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Ion Exchange and Solvent Extraction Series, CRC Press, ISBN 978-0-8493-7397-8, p. 1–44. **89**
- SCHNEIDER, S. et P. LINSE. 2002, «Swelling of cross-linked polyelectrolyte gels», *The European Physical Journal E*, vol. 8, n° 1, doi :10.1140/epje/i2002-10043-y, p. 457–460, ISSN 1292-8941. **88**
- SEN, A. K., S. ROY, V. A. JUVEKAR, A. K. SEN, S. ROY et V. A. JUVEKAR. 2012, «On the Importance of Purification of Sodium Polystyrene Sulfonate, On the Importance of Purification of Sodium Polystyrene Sulfonate», *International Scholarly Research Notices, International Scholarly Research Notices*, vol. 2012, 2012, doi :10.5402/2012/514509, %002010.5402/2012/514509, p. e514 509, ISSN . **105**
- SHALLCROSS, D. C., C. C. HERRMANN et B. J. MCCOY. 1988, «An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria», *Chemical Engineering Science*, vol. 43, n° 2, doi : 10.1016/0009-2509(88)85040-1, p. 279–288, ISSN 0009-2509. **86**

- SOLDANO, B. et D. CHESNUT. 1955, «The Osmotic Approach to Ion-exchange Equilibrium. I. Anion Exchangers», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, n° 5, p. 1334–1339. [87](#)
- SOLDANO, B. et Q. V. LARSON. 1955, «Osmotic Behavior of Anion and Cation Exchangers», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, n° 5, p. 1331–1334. [87](#)
- SOLDANO, B., Q. V. LARSON et G. E. MYERS. 1955, «The Osmotic Approach to Ion-exchange Equilibrium. II. Cation Exchangers», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, n° 5, p. 1339–1344. [87](#)
- SOLDATOV, V., S. PRISTAVKO, V. ZELENKOVSKII et E. KOSANDROVICH. 2013, «Hydration of ion exchangers : Thermodynamics and quantum chemistry calculations», *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, n° 5, doi :10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.001, p. 737–744, ISSN 1381-5148. [89](#)
- SOLDATOV, V. S., E. M. POLHOVSKI et Z. I. SOSINOVICH. 2004, «Non-exchange sorption of electrolytes by ion exchangers : I. Sorption of hydrochloric and perchloric acids and their sodium salts by Dowex 1×8 resin», *Reactive and Functional Polymers*, vol. 60, doi :10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.009, p. 41–48, ISSN 1381-5148. [88](#)
- SOLDATOV, V. S. et V. M. ZELENKOVSKII. 2012, «Computer Modeling of Strong Acid Cation Exchangers on Styrene: Divinylbenzene Matrix», dans *Ion Exchange Technology I*, édité par I. Dr. et M. Luqman, Springer Netherlands, Dordrecht, ISBN 978-94-007-1699-5 978-94-007-1700-8, p. 509–545. [89](#)
- STOKES, R. H. et R. A. ROBINSON. 1973, «Solvation equilibria in very concentrated electrolyte solutions», *Journal of Solution Chemistry*, vol. 2, n° 2-3, doi :10.1007/BF00651972, p. 173–191, ISSN 0095-9782, 1572-8927. [90](#)
- TIIHONEN, J., I. MARKKANEN, A. KÄRKI, P. ÄÄNISMAA, M. LAATIKAINEN et E. PAATERO. 2002, «Modelling the sorption of water–ethanol mixtures in cross-linked ionic and neutral polymers», *Chemical Engineering Science*, vol. 57, n° 11, doi :10.1016/S0009-2509(02)00097-0, p. 1885–1897, ISSN 0009-2509. [88](#)
- TIIHONEN, J., I. MARKKANEN, M. LAATIKAINEN et E. PAATERO. 2001, «Elasticity of ion-exchange resin beads in solvent mixtures», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, n° 5, doi :10.1002/app.1959, p. 1256–1264, ISSN 1097-4628. [88](#), [92](#)
- TRELOAR, L. R. G. 1975, *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford University Press, ISBN 978-0-19-152330-4. [88](#)
- VO, B. S. et D. C. SHALLCROSS. 2005, «Modeling Solution Phase Behavior in Multicomponent Ion Exchange Equilibria Involving H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup> Ions», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 50, n° 6, p. 1995–2002. [86](#)
- WATANABE, Y., K. OHNAKA, S. FUJITA, M. KISHI et A. YUCHI. 2011, «Effects of the Spaces Available for Cations in Strongly Acidic Cation-Exchange Resins on the Exchange Equilibria by Quaternary Ammonium Ions and on the Hydration States of Metal Ions», *Analytical Chemistry*, vol. 83, n° 19, doi :10.1021/ac201692b, p. 7480–7485, ISSN 0003-2700. [89](#)
- WOLERY, T. J. 1990, «On the Thermodynamic Framework of Solutions (With special reference to aqueous electrolyte solutions)», *American Journal of Science*, vol. 290, n° 3, p. 296–320. [101](#)
- YUCHI, A. 2014, «Diverse Secondary Interactions between Ions Exchanged into the Resin Phase and Their Analytical Applications», *Analytical Sciences*, vol. 30, n° 1, doi :10.2116/analsci.30.51, p. 51–57. [89](#)

YUCHI, A., S. KURODA, M. TAKAGI, Y. WATANABE et S. NAKAO. 2010, «Effects of the Exchange Capacity and Cross-Linking Degree on the Hydration States of Anions in Quantitative Loading onto Strongly Basic Anion-Exchange Resins», *Analytical Chemistry*, vol. 82, n° 20, doi :10.1021/ac101707j, p. 8611–8617, ISSN 0003-2700. [89](#)

## 5.12 Dérivées utiles

$$\frac{\partial \varphi_w}{\partial n_w} = \frac{\varphi_w}{n_w} (1 - \varphi_w) = \frac{\Phi_w}{N_w} (1 - \varphi_w) \quad (5.110)$$

$$\frac{\partial \varphi_{i,j}}{\partial n_w} = -\frac{\Phi_w}{N_w} (\varphi_{i,j}) \quad (5.111)$$

$$\frac{\partial \varphi_{i,j}^*}{\partial n_w} = -\frac{\Phi_w}{N_w} (\varphi_{i,j}^*) \quad (5.112)$$

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial n_w} = -\frac{\Phi_w}{N_w} (\varphi_s) \quad (5.113)$$

$$\frac{\partial \Phi_p}{\partial n_w} = -\frac{\Phi_w}{N_w} (\Phi_p) \quad (5.114)$$

$$\frac{\partial I_s}{\partial n_w} = -I_s \frac{V_w}{V} \quad (5.115)$$

$$\frac{\partial \kappa_D}{\partial n_w} = -\frac{\kappa_D V_w}{2V} = -\frac{\kappa_D}{2N_s} \frac{N_s}{N_w} \Phi_w \quad (5.116)$$

$$\frac{\partial \varphi_w}{\partial n_{i,j}} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}}{N_w V_w} (\varphi_w) \quad (5.117)$$

$$\frac{\partial \varphi_{i,j}}{\partial n_{i,j}} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}}{N_w V_w} (\varphi_{i,j} - 1) \quad (5.118)$$

$$\frac{\partial \varphi_{i,j}^*}{\partial n_{i,j}} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}}{N_w V_w} (\varphi_{i,j}^*) \quad (5.119)$$

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial n_{i,j}} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}}{N_w V_w} (\varphi_s) \quad (5.120)$$

$$\frac{\partial \Phi_p}{\partial n_{i,j}} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}}{N_w V_w} (\Phi_p) \quad (5.121)$$

$$\frac{\partial I_s}{\partial n_{i,j}} = \frac{1}{2} \left( \frac{z_i^2}{V} - 2I_s \frac{V_{i,j}}{V} \right) \quad (5.122)$$

$$\frac{\partial \kappa_D}{\partial n_{i,j}} = \frac{\kappa_D}{4I_s} \left( \frac{z_i^2}{V} - 2I_s \frac{V_{i,j}}{V} \right) = \frac{\kappa_D}{2N_s} \left( \frac{z_i^2}{z_s^2 \frac{n_s}{N_s} + \sum_i z_i^2 \sum_j \frac{n_{i,j}}{N_s}} - \frac{V_{i,j} N_s}{V_w N_w} \Phi_w \right) \quad (5.123)$$

$$\frac{\partial \varphi_w}{\partial n_{i,j}^*} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}^*}{N_w V_w} (\varphi_w) \quad (5.124)$$

$$\frac{\partial \varphi_{i,j}}{\partial n_{i,j}^*} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}^*}{N_w V_w} (\varphi_{i,j}) \quad (5.125)$$

$$\frac{\partial \varphi_{i,j}^*}{\partial n_{i,j}^*} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}^*}{N_w V_w} (\varphi_{i,j}^* - 1) \quad (5.126)$$

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial n_{i,j}^*} = -\frac{\Phi_w V_{i,j}^*}{N_w V_w} (\varphi_s) \quad (5.127)$$

$$\frac{\partial \Phi_p}{\partial n_{i,j}^*} = -\frac{\Phi_w}{N_w} \frac{V_{i,j}^*}{V_w} \Phi_p - \frac{z_i V_s}{V_w} \quad (5.128)$$

$$\frac{\partial I_s}{\partial n_{i,j}^*} = -I_s \frac{V_{i,j}^*}{V} \quad (5.129)$$

$$\frac{\partial \kappa_D}{\partial n_{i,j}^*} = -\frac{\kappa_D V_{i,j}^*}{2V} = -\frac{\kappa_D}{2N_s} \frac{V_{i,j}^* N_s}{V_w N_w} \Phi_w \quad (5.130)$$

$$\frac{\partial \varphi_w}{\partial n_s} = -\frac{\Phi_w V_s}{N_w V_w} (\varphi_w) \quad (5.131)$$

$$\frac{\partial \varphi_{i,j}}{\partial n_s} = -\frac{\Phi_w V_s}{N_w V_w} (\varphi_{i,j}) \quad (5.132)$$

$$\frac{\partial \varphi_{i,j}^*}{\partial n_s} = -\frac{\Phi_w V_s}{N_w V_w} (\varphi_{i,j}^*) \quad (5.133)$$

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial n_s} = -\frac{\Phi_w V_s}{N_w V_w} (\varphi_s - 1) \quad (5.134)$$

$$\frac{\partial \Phi_p}{\partial n_s} = -\frac{\Phi_w V_s}{N_w V_w} (\Phi_p - 1) \quad (5.135)$$

$$\frac{\partial I_s}{\partial n_s} = \frac{1}{2} \left( \frac{z_s^2}{V} - 2I_s \frac{V_s}{V} \right) \quad (5.136)$$

$$\frac{\partial \kappa_D}{\partial n_s} = \frac{\kappa_D}{4I_s} \left( \frac{z_s^2}{V} - 2I_s \frac{V_s}{V} \right) = \frac{\kappa_D}{2N_s} \left( \frac{z_s^2}{z_s^2 \frac{N_s}{N_s} + \sum_i z_i^2 \sum_j \frac{n_{i,j}}{N_s}} - \frac{V_s N_s}{V_w N_w} \Phi_w \right) \quad (5.137)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^{\text{Mann}}}{\partial n_s} &= -RT|z_s| \left( 2 \left( \frac{z_s n_s}{z_s n_s - \sum_i z_i \sum_j n_{i,j}^*} \right) - \left( \frac{z_s n_s}{z_s n_s - \sum_i z_i \sum_j n_{i,j}^*} \right)^2 \right) \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) \\ &\quad - RT n_s |z_s| \left( \frac{z_s n_s}{z_s n_s - \sum_i z_i \sum_j n_{i,j}^*} \right) \Gamma b \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\partial \kappa_D}{\partial n_s} \\ &= -RT|z_s| \left( 2(\beta_s) - (\beta_s)^2 \right) \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) \\ &\quad - RT|z_s| (\beta_s)^2 \Gamma \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\kappa_D b}{2} \left( \frac{z_s^2}{z_s^2 \frac{N_s}{N_s} + \sum_i z_i^2 \sum_j \frac{n_{i,j}}{N_s}} - \frac{V_s N_s}{V_w N_w} \Phi_w \right) \end{aligned} \quad (5.138)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^{\text{Mann}}}{\partial n_{i,j}^*} &= -RT|z_s| \left( \frac{z_i}{z_s} (\beta_s)^2 \right) \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) \\ &\quad - RT n_s |z_s| \left( \frac{z_s n_s}{z_s n_s - \sum_i z_i \sum_j n_{i,j}^*} \right) \Gamma b \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\partial \kappa_D}{\partial n_{i,j}^*} \\ &= -RT|z_s| \frac{z_i}{z_s} (\beta_s)^2 \Gamma \ln(1 - \exp(-\kappa_D b)) \\ &\quad + RT|z_s| (\beta_s)^2 \Gamma \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\kappa_D b}{2} \frac{V_{i,j}^* N_s}{V_w N_w} \Phi_w \end{aligned} \quad (5.139)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^{\text{Mann}}}{\partial n_{i,j}} &= -RT n_s |z_s| \left( \frac{z_s n_s}{z_s n_s - \sum_i z_i \sum_j n_{i,j}^*} \right) \Gamma b \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\partial \kappa_D}{\partial n_{i,j}} \\ &= -RT|z_s| (\beta_s)^2 \Gamma \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\kappa_D b}{2} \left( \frac{z_i^2}{z_s^2 \frac{N_s}{N_s} + \sum_i z_i^2 \sum_j \frac{n_{i,j}}{N_s}} - \frac{V_{i,j} N_s}{V_w N_w} \Phi_w \right) \end{aligned} \quad (5.140)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^{\text{Mann}}}{\partial n_w} &= -RT n_s |z_s| \left( \frac{z_s n_s}{z_s n_s - \sum_i z_i \sum_j n_{i,j}^*} \right) \Gamma b \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\partial \kappa_D}{\partial n_w} \\ &= RT|z_s| (\beta_s)^2 \Gamma \frac{\exp(-\kappa_D b)}{1 - \exp(-\kappa_D b)} \frac{\kappa_D b}{2} \frac{N_s}{N_w} \Phi_w \end{aligned} \quad (5.141)$$

## Chapitre 6

# Conclusion et perspectives

L'introduction de ce manuscrit a présenté les problématiques industrielles et scientifiques au sein desquelles le travail de thèse était inscrit. La modélisation des résines échangeuses d'ions utilisées pour purifier l'eau des circuits de centrale nucléaire comporte un aspect chimie à l'équilibre et un aspect transport, qui doivent être couplés. Chacun de ces deux aspects présente des complexités particulières qui rendent difficile une modélisation extrêmement détaillée : la description de solutions concentrées pour la chimie et l'inhomogénéité des vitesses locales, ainsi que le couplage électrostatique des flux d'espèces chargées pour le transport. Le second chapitre a présenté les modèles utilisés dans le code OPTIPUR, qui constituent une approche simplifiée de ces problèmes complexes. Les résines échangeuses d'ions y sont traitées comme des solutions idéales des formes pures. La diffusivité spécifique à chaque ion est prise en compte par l'utilisation de l'équation de Nernst-Planck linéarisée pour décrire le flux entre deux zones considérées comme chimiquement homogènes : d'une part la solution interstitielle et d'autre part l'eau stagnante à l'interface d'une bille de résine et à l'équilibre avec cette dernière. L'épaisseur du film stagnant est quant à elle définie à l'aide d'une corrélation empirique.

La comparaison des résultats issus de ce modèle avec des mesures expérimentales montre un accord satisfaisant, obtenu sans paramètre ajustable. L'approche utilisée dans OPTIPUR semble donc, au moins dans le cas testé, capturer l'essentiel des phénomènes physiques importants.

La prise en compte des limitations au transfert de masse conduit à un problème plus compliqué du point de vue numérique et le schéma itératif séquentiel utilisé dans le code OPTIPUR pour le couplage chimie-transport montre ses limites, tant en terme de robustesse que de durée de calcul. Nous avons décrit comment la méthode d'accélération de convergence proposée par Anderson pouvait être appliquée pour améliorer le couplage chimie-transport et démontré sur quelques cas-tests simples son intérêt. Cette méthode, peu appliquée jusqu'à présent dans le domaine du transport réactif, représente un compromis intéressant entre le couplage itératif séquentiel et la méthode globale implicite. En effet, dans la méthode d'Anderson, les calculs de chimie et de transport sont réalisés de façon séparée, ce qui permet d'utiliser un code modulaire, mais les informations issues des itérations passées sont utilisées pour former une approximation de l'inverse du jacobien du problème. L'approche globale implicite consiste quant à elle à former le jacobien et à résoudre le système linéaire qu'il constitue. La méthode d'Anderson est du type quasi-Newton et présente des propriétés de convergence meilleures que l'itération de point fixe, mais dégradées par rapport à la méthode de Newton. L'intérêt de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend fortement de l'application. Ici, la comparaison a été menée uniquement par rapport à la méthode séquentielle itérative, avec une nette amélioration des temps de calculs sur les cas testés. De plus, la méthode d'Anderson est relativement simple à programmer, permet de conserver le caractère modulaire du code et également d'éviter l'apparition de concentrations totales négatives non physiques lors des itérations. Il serait probablement possible de l'intégrer à un code de transport réactif comme HYTEC, même si d'autres problématiques absentes dans le cas d'OPTIPUR, comme la porosité variable ou le milieu insaturé seraient à prendre en compte. Enfin, pour revenir à OPTIPUR, rappelons-nous que le choix du point de départ du processus itératif est un élément qui conditionne fortement la

convergence. Ainsi, il est probable qu'une amélioration du choix de ce point puisse permettre de réduire encore les temps de calculs, peut-être de façon importante.

En ce qui concerne la modélisation fine de l'équilibre d'échange d'ions et plus particulièrement la variation des coefficients de sélectivité avec le contenu de la résine, nous avons succinctement résumé la bibliographie sur le sujet pour déterminer quels étaient les phénomènes majeurs à prendre en compte. Nous avons adopté une approche dans laquelle l'eau contenue dans les billes de résine est prise en compte explicitement, dans la lignée de l'approche historique osmotique. La particularité est de combiner cette approche à celle proposée par Stokes et Robinson pour les solutions concentrées, qui consiste à décrire l'hydratation des ions comme un ensemble de réactions chimiques. L'hydratation est ainsi variable en fonction de la quantité d'eau libre : plus les solutions sont concentrées et moins les ions sont hydratés. Nous avons également pris en compte un terme de mélange suivant des statistiques de fraction volumique, l'élasticité de la matrice de polymère suivant des statistiques non gaussiennes et les interactions électrostatiques en supposant qu'elles suivent celles établies pour un polyélectrolyte linéaire. Toutes ces contributions ont été exprimées sous la forme d'une énergie de Gibbs, ce qui nous a permis d'exprimer les potentiels chimiques des espèces dans la phase résine. A partir de là, le lien avec les coefficients de sélectivité apparents a pu être établi. Nous avons ensuite décrit comment cette approche pouvait être intégrée au système d'équilibres chimiques que le code OPTIPUR résout, sans cependant aller jusqu'à l'implémenter réellement. Finalement, nous avons appliqué le modèle sur différents exemples pour lesquels les données expérimentales nécessaires (variation du contenu en eau de la résine sous différentes formes pures en fonction de l'humidité relative) étaient disponibles. Nous avons ainsi pu déterminer les différents paramètres du modèle et les avons utilisés pour calculer les coefficients de sélectivité apparents et leur variation, obtenant un bon accord avec les données de la littérature. Ce modèle paraît donc prometteur et demanderait à ce stade d'être testé sur des résines échangeuses d'anions et avec des données expérimentales plus récentes.

# Liste des symboles

## Lettres romaines

- A** Désigne le contre-ion A. 85–87
- $a$  Index de volume représentatif, la numérotation commençant à 1 et suivant le sens de l'écoulement. 18–20, 22, 23, 25, V
- $A_{DH}$  Pente limite de Debye-Hückel. 14
- $a_w$  Activité de l'eau. 99–103
- $a_{sp}$  Aire spécifique : rapport entre la surface des billes d'une résine et le volume total du lit ( $m^{-1}$ ). 11, 34, 53, 54, 80
- A** Paramètre empirique de la contribution à l'énergie de Gibbs du passage à l'état vitreux. 93–96, 103, 104
- $a_s$  Activité d'un site. 100–103
- B** Désigne le contre-ion B. 85–87
- $B_1$  Grandeur intermédiaire utilisée pour simplifier les notations dans le modèle d'équilibre d'échange d'ions, définie par l'équation 5.48. 96, 97
- $B_2$  Grandeur intermédiaire utilisée pour simplifier les notations dans le modèle d'équilibre d'échange d'ions, définie par l'équation 5.49. 96
- $b$  Distance moyenne entre les groupes fonctionnels du polymère. 93–96, 103, 127
- $\mathcal{C}_{mob}$  Opérateur de chimie, qui calcule la concentration mobile de chaque espèce de base dans chaque zone. 52, 53, 55, 80
- C** Concentration totale d'une espèce de base ( $mol \cdot m^{-3}$ ). 15–18, 20, 22–25, 34, 35, 40, 41, 62, 63, 72, 73
- $d_p$  Diamètre efficace des billes de résine (m). 12, 16, 19, 20, 22, 23, 25, 33–35, 40, II
- D** Coefficient de diffusion ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ). i, 12, 13, 17–20, 22, 34, 35, 37, 38, II
- $D_{dd}$  Coefficient de diffusion-dispersion axiale ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ). 11, 16–18, 20, 22, 23, 34
- E** Vecteur résiduel dans la méthode d'Anderson. 59, 60, 64, 65, 70, 77
- $\mathcal{E}$  Matrice contenant l'erreur sur le Jacobien. 66, 67
- $e$  Vecteur contenant une erreur numérique. 64, 66, 67
- F** Constante de Faraday. 12, 13, 18, 19, 34, 93, 95
- F** Flux de l'espèce en indice entre deux volumes représentatifs ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ). 11–13, 19, 34, 35, 62, 63
- $\mathcal{F}$  Opérateur de chimie, qui calcule le flux de chaque espèce de base dans chaque zone interface et la zone interstitielle associée. 52, 53, 55–57, 61, 80
- G** Matrice approximant l'inverse du Jacobien dans la méthode d'Anderson. 60, 61, 71
- G** Energie de Gibbs. 35, 92–96, 98, 99, 101–103, 127
- $h$  Hauteur dans le lit de résine (m). 16–18
- $H_{lit}$  Hauteur totale du lit de résine (m). 16, 17, 40
- H** Humidité apparente dans la résine, c'est à dire nombre moyen de groupe fonctionnel par molécule d'eau. 100–103
- I** Matrice identité. 54, 55, 57, 61, 70, 80, 81
- $I_s$  Force ionique de la solution sur une échelle de molarité ou molalité suivant le contexte. 14, 93, 126, 127
- J** Jacobien. 51, 52, 66, 67, 70, 71, 81

- K** Constante d'équilibre d'une réaction chimique. 14, 15, 35–38, 40, 86, 91, 96, 97, 99, 103–105, 109, 112
- $\mathcal{L}^{-1}$  Fonction de Langevin inverse. 92–96, 103, 104
- L<sub>B</sub>** Longueur de Bjerrum. 93
- M** Constante liée à la convergence d'une méthode itérative. 52, 53, 55–57, 80
- m* Nombre d'itérations précédentes prises en compte dans la méthode d'Anderson. 58–61, 79
- N<sub>A</sub>** Nombre d'Avogadro. 93
- N<sub>b</sub>** Nombre d'espèces de base. 15–17, II
- N<sub>g</sub>** Nombre de grains de résine. 19
- n* Index d'itération de couplage chimie-transport. 51, 52, 58–67, 70, 77, V
- N<sub>mob</sub>** Nombre d'espèces mobiles. 19
- N** Nombre total de moles d'une espèce chimique. 91–105, 109, 112, 126, 127
- N<sub>r</sub>** Nombre de réactions. 15–19
- N<sub>s</sub>** Nombre d'espèces en solution. 13–15, 22
- n* Paramètre empirique de la contribution à l'énergie de Gibbs du passage à l'état vitreux. 93–96, 103
- p* Fraction volumique du lit mélangé occupé par un type de résine. 40
- $\mathcal{P}$  Matrice de l'opérateur de transport, qui correspond au calcul pour les zones interstitielles, pour toutes les espèces de base. 54–56
- P** Matrice du transport dans la colonne de résine. 23, 24, 55, 57, 71, 80
- Q** Quotient d'équilibre d'une réaction chimique. Avec la méthode des composants de base,  $Q_j = \frac{[S_j]}{\prod_{i=1}^{N_b} [S_i]^{v_{i,j}}}$ . Pour une réaction d'échange d'ions, le quotient d'équilibre correspond au coefficient de sélectivité apparent. 72, 85, II
- $\hat{Q}$  Coefficient de sélectivité corrigé des non-idéalités en phase aqueuse. 85, 101, 102
- O** Matrice du transport dans la colonne de résine. 23, 24
- Q** Matrice orthogonale dans la décomposition **QR**. 60, 61, 65
- R** Matrice triangulaire supérieure dans la décomposition **QR**. 60, 61, 65
- R** Taux de réaction, avec en indice l'espèce concernée ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ). 11, 12, 16–18
- $\mathfrak{R}$  Résiduel linéarisé dans la méthode d'Anderson. 58–60
- Re** Nombre adimensionnel de Reynolds =  $\frac{\rho_s U d_p}{\mu}$ . 12, 35
- R** Constante des gaz parfaits. 12, 13, 18, 19, 34, 35, 92–96, 99–101, 103, 127
- R – F** Désigne un groupe fonctionnel de la résine. 91
- R<sub>lim</sub>** Terme source correspondant à la condition limite en amont d'un lit de résine ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ). 23, 24
- $[S_k]$  Concentration de l'espèce *k* ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ). 11–19, 22, 35
- Sc** Nombre adimensionnel de Schmidt =  $\frac{\mu}{D_{e_s}}$ . 12, 35
- S<sub>lit</sub>** Section du lit de résine ( $\text{m}^2$ ). 18, 19
- S** Entropie. 92
- T** Température (K). 12, 13, 18, 19, 34, 35, 92–96, 99–101, 103, 127
- t* Temps (s). 11, 16–18, 20, 22, 25, 34, 62, 63
- $\mathcal{T}$  Opérateur de transport (sans indice), ou matrice le constituant (avec indice). 52–56, 65, 80
- U** Vitesse superficielle du fluide dans le lit de résine ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). 11, 16–18, 20, 22, 23, 34, 40, 55–57, 80, II
- u** Vecteur dans la méthode d'Anderson. 58, 59
- u* Erreur d'arrondi des calculs en virgule flottante. 67, 70
- V** Volume ( $\text{m}^3$ ). 17, 92, 126, 127
- v** Vecteur dans la méthode d'Anderson. 58, 59
- V** Volume partiel molaire de l'espèce en indice, supposé constant. 91, 92, 94–97, 99–105, 126, 127
- W** Matrice diagonale de pondération dans la méthode d'Anderson reformulée. 60, 61, 64, 65, 88
- w** Vecteur contenant les poids dans la méthode d'Anderson. 58–60
- X** Désigne un contre-ion quelconque. 91
- Y** Fraction des sites sous une forme donnée. 36, 92, 97, 100–102

$z$  Nombre de charge électrique d'une espèce. 12–15, 34, 85, 86, 91–103, 126, 127

### Lettres grecques

$\alpha$  Paramètre dans la discrétisation en temps. 22–25, 54–57, 80

$\alpha_d$  Coefficient de dispersivité (m). 17, 34

$\beta_A$  Facteur d'amortissement dans la méthode d'Anderson. 58–61, 64, 65, 67, 73, 75, 79, 80

$\beta$  Fraction d'une espèce sous forme libre dans le modèle, c'est à dire non associée et non hydratée pour un contre-ion, non associé pour un site et ne participant pas à l'hydratation pour l'eau. 92, 94, 96, 97, 99–101, 103, 115, 127

$\chi_{sw}$  Paramètre de Flory-Huggins décrivant les interactions. 93–96, 100–104, 109, 112

$\delta$  Épaisseur du film de Nernst (m). 12, 13, 19, 20, 22, 24, 35

$\Delta E$  Matrice dont les colonnes contiennent les variations de l'erreur entre deux itérations consécutives. 59–61, 64–66

$\Delta h$  Hauteur du volume représentatif dans la discrétisation spatiale. 17–20, 22, 23, 55–57, 80, V

$\Delta t$  Pas de temps courant  $\Delta t = t^{n+1} - t^n$ . 22, 23, 25, 54–57, 64, 79, 80

$\Delta X$  Matrice dont les colonnes contiennent les variations de l'itéré  $x$  entre deux itérations consécutives. 59–61, 64, 65

$\Delta Y$  Matrice dont les colonnes contiennent les variations de l'itéré  $y$  entre deux itérations consécutives. 65

$\epsilon_{mob}$  Coefficient égal à 0 pour une espèce fixe et 1 pour une espèce mobile. 17–19

$\epsilon_{neg}$  Vecteur indiquant quelles concentrations totales sont autorisées à prendre des valeurs négatives. 63–65

$\epsilon$  Vecteur contenant une erreur numérique. 66

$\eta$  Index du pas de temps dans la discrétisation temporelle. 62, 63, V

$\gamma$  Coefficient d'activité. 14, 85, 86, 100, 102, 103

$\theta$  Vecteur des paramètres ajustés par la méthode des moindres carrés dans la méthode d'Anderson reformulée par Eyert. 59–61, 64, 65

$\gamma$  Allongement moyen relatif des chaînes du polymère, c'est à dire le rapport de la distance entre les deux extrémités de la chaîne et sa longueur totalement dépliée. 92–96, 103, 104, 109, 112

$\Gamma$  Paramètre de charge. 93–96, 103, 127

$\kappa$  Coefficient de transfert de masse ( $m \cdot s^{-1}$ ). 12, 13, 34, 35, 40, 53, 80

$\kappa_D$  Longueur inverse de Debye. 93–96, 103, 126, 127

$\lambda$  Valeur propre d'une matrice. 55, 80

$\lambda$  Coefficient d'activité pour un ensemble site contre-ion désigné en indice, dans la convention de Gaines Thomas. 100–102

$\Lambda$  Grandeur intermédiaire utilisée pour simplifier les notations dans le modèle d'équilibre d'échange d'ions, définie par l'équation 5.40. 95, 96, 99–103

$\mu$  Viscosité dynamique de la solution aqueuse ( $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ ). II

$\mu$  Potentiel électrochimique d'une espèce. 94–103

$\nu$  Coefficient stœchiométrique. 14, 15, 17–19, 35, II

$\omega$  Porosité. 11, 12, 16–20, 22–25, 34, 35, 40, 54–57, 61, 71, 80, 81

$\Omega$  Nombre de moles d'eau dans 1 kg. 99–101, 103

$\Phi$  Fraction volumique apparente. 91, 93–97, 99–103, 126, 127

$\phi$  Fraction volumique. 92, 94–97, 99, 100, 103, 126, 127

$\Pi$  Grandeur intermédiaire utilisée pour simplifier les notations dans le modèle d'équilibre d'échange d'ions, définie par l'équation 5.35. 94–96, 99, 100, 102, 103

$\Psi$  Potentiel électrique local (V). 12, 13, 18, 19, 34, 93, 95, 99, 100

$\Pi_p$  Matrice de permutation. 60, 61

$\rho_s$  Densité de la solution aqueuse ( $kg \cdot m^{-3}$ ). II

$\rho$  Rayon spectral. 24, 55–57, 70, 80, 81

$\tau$  Paramètre empirique du modèle d'élasticité. 92–96, 103, 104, 109, 112

$\theta$  Vecteur des paramètres ajustés par la méthode des moindres carrés dans la méthode d'Anderson. 58, 59

- $\mathcal{T}$  Fonction servant à borner l'erreur sur le Jacobien. 67
- $\Xi$  Fonction servant à borner l'erreur sur l'évaluation de la fonction  $f$ . 67, 70
- $\xi$  Critère de convergence des itérations de couplage. 62, 63
- $\zeta$  Avancement d'une réaction. 91, 92, 98, 99, 101

# Notations

## Exposants

- \* Désigne un ensemble contre-ion site fonctionnel associé. 91–99, 101–105, 126, 127
- elec** Désigne la contribution du potentiel électrique dans la résine, supposé homogène dans cette phase. 93, 94
- FH** Désigne la contribution de l'hydrophobie du polymère, sous la forme d'un terme de Flory-Huggins. 93, 94
- elas** Désigne une grandeur en lien avec l'élasticité. 92–96, 103
- Mann** Désigne la correction à l'idéalité électrostatique basée sur la théorie de condensation des contre-ions de Manning. 93, 94, 127
- vit** Désigne la contribution du passage à l'état vitreux. 93, 94
- $n$  Index de volume représentatif. 51, 52, 58–61, 64–67, 70, 77
- (GT) Désigne l'état standard pour une convention de Gaines-Thomas. 100, 101
- † Désigne la grandeur à l'interface avec le premier ou seul type de résine échangeuse d'ions. 11, 13, 19, 22, 23, 25, 34, 35, 40, 52–54, 56, 57, 61, 80, 81
- ‡ Désigne la grandeur à l'interface avec le second type de résine échangeuse d'ions dans le cas d'un lit mélangé. 11, 52–54, 56, 57, 61, 81
- (**m**) Désigne l'état standard pour une convention de concentrations molaires. 99–101, 103
- mix** Concerne un mélange. 92
- ⊕ Désigne la grandeur dans l'état standard. 14, 35, 92–96, 99–101, 103, 104, 109, 112
- $t^n$  Grandeur estimée au pas de temps  $\eta$ . 22–25, 62, 63
- $t^{n+1}$  Grandeur estimée au pas de temps  $\eta + 1$ . 22–25, 62, 63
- (**v**) Désigne l'état standard pour une convention de statistiques en volume. 94–96, 99, 100, 103
- ◊ Valeur au point fixe. 51, 52, 58, 61, 66, 67, 70

## Indices

- idéal** Désigne l'idéalité. Toute déviation par rapport à cette idéalité sera prise en compte dans les coefficients d'activité. 15
- immob** Concerne la fraction immobile. 55, 57
- $a$  Grandeur estimée dans le volume représentatif  $a$  centré en  $(a - \frac{1}{2}) \Delta h$ . 18, 19
- mob** Concerne la fraction mobile. 53, 55–57, 80
- p** Désigne le polymère dans la phase résine. 91–96, 100–103, 126, 127
- $S_k$  Pour l'espèce  $S_k$ . 11–13, 16–18
- s** Désigne un site fonctionnel dans la phase résine. 91–103, 126, 127, I
- w** Désigne l'eau dans la phase résine. 91–103, 126, 127, I

## Souligné/surligné

- Désigne les vecteurs et matrices de l'accélération d'Anderson quand celle-ci est placée après le calcul de chimie et s'applique donc aux flux et/ou aux concentrations mobiles. 61, 65, 71
- Désigne la partie immobile dans le cadre du transport réactif et ce qui est à l'intérieur de la résine pour l'échange d'ions. 11, 12, 15, 17, 18, 20, 22–25, 34, 36, 62, 63, 85, 86, 100, 102, 103
- ~ Désigne la partie mobile. 11, 12, 17, 18, 20, 22–24, 34, 35, 40, 41, 62, 63

## Résumé

L'eau des circuits d'une centrale nucléaire est purifiée à l'aide de résines échangeuses d'ions. La prédiction de leurs performances constitue une aide importante pour l'exploitation de ces réacteurs. Les méthodes de transport réactif sont particulièrement adaptées pour cela et constituent la base du code OPTIPUR, dédié à la modélisation de ces résines. Le travail présenté comporte trois axes principaux. Le premier est l'intégration d'une limitation au transfert de masse dans une colonne de résines échangeuses d'ions, avec une mobilité spécifique à chaque espèce chimique, dans le cadre d'un découplage des calculs de chimie et de transport. Ce modèle permet, sans paramètre ajustable, de reproduire assez fidèlement une série d'expériences réalisées précédemment par le CEA. Le second axe concerne les aspects numériques du transport réactif, avec l'utilisation de la méthode d'Anderson pour accélérer la convergence du couplage chimie-transport dans un schéma itératif. En utilisant les informations issues des itérations précédentes et sans modification majeure du code, la robustesse et les temps de calcul ont pu être nettement améliorés. La troisième thématique abordée est celle de l'équilibre d'échange d'ions. Les bases d'un modèle prenant en considération l'évolution de l'humidité de la résine, ainsi que son élasticité sont proposées ; les interactions entre groupes fonctionnels, contre-ions et eau sont considérées comme des équilibres chimiques. Les constantes d'équilibre sont ajustées à partir de mesures de la teneur en eau de la résine à différentes pressions de vapeur d'eau. Finalement, des coefficients de sélectivité apparents peuvent être calculés et comparés aux mesures disponibles.

## Mots Clés

Transport réactif, couplage itératif, accélération d'Anderson, résines échangeuses d'ions, équilibre, sélectivité.

## Abstract

In nuclear power plants, the water contained in different circuits is purified by passing through ion exchange resins. Prediction of the performance of these resins is an important help to the plant operators. To this end, the method of reactive transport modeling are well suited and is the basis of the OPTIPUR code that was designed to model the resins. The work presented in this manuscript covers three main aspects. The first one is the integration of a limitation to mass transfer in a ion exchange deep bed, taking into account a specific mobility for each chemical species, in the context of separated calculations for chemistry and transport. This model was shown to reproduce experimental data, without adjustable parameters. The second part of this work deals with the numerical aspects of reactive transport modelling. A method developed by Anderson was used to accelerate the convergence of the chemistry transport coupling in an iterative scheme. Using the information from previous iterations, and without major changes in the code, calculation times were largely decreased, as well as the number of calculations failures. The third topic is ion exchange equilibrium. The basis of a model that takes into account the change in the water content of the resin and its elasticity are described. The interactions between the functional groups, the counterions and water are considered as chemical reactions. The corresponding equilibrium constants are fitted to measurements of the water content of the resin at different relative humidity. Finally, the selectivity coefficients can be calculated and compared to literature values.

## Keywords

Reactive transport modeling, iterative coupling, Anderson acceleration, ion exchange resins, equilibrium, selectivity.