**MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMO-HYDRO-CHIMIO-MECANIQUE D’UN MILIEU GRANULAIRE CARBONATE À HAUTE TEMPERATURE**

**Résumé:** La compréhension et la maîtrise des facteurs qui gouvernent le traitement thermique des milieux granulaires sont nécessaires dans plusieurs applications de l’industrie chimique et pharmaceutique. La cinétique des réactions chimiques qui se produisent au sien des milieux granulaires carbonatés à haute température présente des caractéristiques spécifiques. Elle couvre une grande partie de la réactivité chimique qui est principalement irréversible. L’objet de cet article est de modéliser ces spécificités en s’intéressant aux thématiques thermo-hydro-chimio-mécaniques due aux phénomènes de transport et aux réactions chimiques résultant aux dégagements de dioxyde de carbone (CO2) et au changement de phase eau - vapeur. Ces lois ont toutes une origine phénoménologique. Compte tenu de la complexité des mécanismes de transfert dans le milieu granulaire, il a été cependant nécessaire d’avoir recours à des hypothèses simplificatrices destinées à réduire le nombre des paramètres intervenant dans la modélisation.

**Mots clés:** Milieu granulaire/ Modélisation/ Traitement thermique / Matière organique / Transfert de matière / Transfert de chaleur / Environnement / Thermodynamique des systèmes irréversibles / Volume élémentaire représentatif / Réactions chimiques,

**Abstract:** Understanding and control of the factors that govern the thermal treatment of granular media are required in several applications of the chemical and pharmaceutical industry. The kinetics of chemical reactions that occur in its granular carbonate of high temperature has specific characteristics. It covers much of the chemical reactivity which is mostly irreversible. The purpose of this article is to model those specified in addressing thematic thermo-hydro-mechanical transport phenomena, chemical reactions due to release of carbon dioxide (CO2) and phase change water - steam, these laws all have a phenomenological origin. Given the complexity of the transfer in the granular medium, it was however necessary to use simplifying assumptions to reduce the number of parameters involved in modeling.

**Keywords:** Granular Midia / Modeling / High temperature / Macroscopic Scale / Organic matter / Environnement.

**Nomenclatures**

*Lettres Latines*

 : taux de déformation eulérien;

e : densité massique d’énergie interne du milieu;

Ec: énergie cinétique;

ei densité massique d’énergie interne du constituant « i »;

E : énergie interne;

f j : actions mécaniques de surface;

Fj : forces de volume;

gj : accélération de la pesanteur;

g : densité d’enthalpie libre massique du milieu;

gi : densité d’enthalpie libre massique du constituant « i »,

h : densité d’enthalpie massique du milieu ;

hi : densité d’enthalpie massique du constituant « i »;

 : flux de filtration de la phase « α » par rapport au solide;

 : flux de diffusion du constituant « i » par rapport au mouvement de la phase gazeuse;

Lr: coefficient phénoménologique lié aux réactions de la matière organique et des carbonates;

LCO2: le coefficient phénoménologique lié au transport par diffusion de dioxyde de carbone en phase gazeuse;

Lq: le coefficient phénoménologique lié à la conductivité thermique;

Lg: le coefficient phénoménologique lié au transport par filtration de la phase gazeuse;

m : masse totale;

mαi: masse du constituant « i » dans la phase α;

Mi : Masse molaire du constituant « i »;

 : pression de la phase gazeuse;

 : pression du constituant « i »;

Pj : quantité de mouvement du milieu;

qj : flux de chaleur par conduction;

Q : taux de chaleur reçue;

R : constante des gaz parfaits;

 : taux de densité volumique fourni par l’extérieur;

 : taux de densité surfacique fourni à travers la frontière;

S : densité massique d’entropie du milieu;

Si : densité massique d’entropie du constituant « i »;

t: temps;

T: température;

 : vitesse des particules solide;

 : vitesse apparente moyenne du constituant « i » ;

W : puissance des efforts extérieurs;

 : vecteur position actuelle d’une particule solide;

 : vecteur position de référence d’une particule solide;

*Lettres Grecques*

δjk : symbole de Kronecker;

εv: déformation volumique;

Ф : dissipation volumique du milieu;

Ф1: dissipation lie au comportement thermo-hydro-mécanique;

Ф2: dissipation associée au phénomène de conduction thermique;

Ф4 : dissipation associée au phénomène de filtration de la phase gazeuse;

Ф5 : dissipation associée au phénomène de diffusion du constituant de l’air et de dioxyde de carbone;

Ф6: dissipation associées aux phénomènes changement de phase et aux réactions chimiques;

 : accélération phénoménologique du constituant « i »;

 : contrainte mécanique déviatorique;

: fraction volumique de la phase α ;

: fraction volumique du constituant « i »;

ρ : masse volumique apparente totale;

ρα : masse volumique de la phase α;

ρi : masse volumique apparente du constituant « i »;

: masse volumique réelle du constituant « i »;

σjk : tenseur de contraintes de Cauchy;

 : tenseur de contraintes du constituant « i »;

ψ : densité d’énergie libre massique du milieu;

ψi: densité d’énergie libre massique du constituant « i »;

Ω : volume total;

Ωαi: volume du constituant i dans la phase α;

*Indices*

s: solides;

a: air;

CO2: dioxyde de carbone;

**1. Introduction**

Il existe également d’autres procédés qui englobent des poudres où la phase dominante est la phase fluide. C’est le cas par exemple des lits fluidisés et des transports pneumatiques. Dans ces applications, le dimensionnement et l’opération d’équipement nécessitent la connaissance de la mécanique des fluides pour intégrer les forces de traînées.

La mécanique des poudres intervient lorsque la phase dominante est la phase solide. Les premières études spécifiques à ce sujet n’ont été initiées que vers la seconde partie du XIXème siècle lors du développement de nouvelles poudres.

L’expansion de la mise en oeuvre des poudres (au début du XXème siècle) a un grand rapport avec un autre domaine scientifique aussi émergent dans cette période : la cristallisation et la précipitation. Ces procédés ont permis l’obtention de poudres très pures, de taille réduite et en grande quantité.

Dès l’origine de cette discipline, la mécanique des poudres s’est servie de la base théorique des équations de la mécanique des sols, dont les origines datent du XVIIIème siècle, initiée par les travaux pionniers de Coulomb et Rankine relatifs au frottement solide.

Mais le champ d’étude de la mécanique du sol est principalement de décrire le comportement statique, jusqu’à la condition de rupture (écoulement), alors que la mécanique des poudres s’intéresse également la statique, à la mise en écoulement et à l’écoulement lui-même, rendant nécessaire de nouvelles techniques et équations pour décrire les propriétés de ces poudres en écoulement, principalement gravitaire.

Cette étude proprement dite a été entamée dans la seconde partie du XXème siècle par les travaux pionniers de Jenike. A partir de cette époque et jusqu’à nos jours, de nombreux travaux ont complété la description théorique et abordé diverses applications mettant en oeuvre des poudres, en particulier dans des réalisations industrielles.

Pour comprendre les phénomènes observables, il faut s’intéresser à leurs sources, points de départ qui conduisent à leurs naissances. En toute rigueur, l’approche à l’échelle atomique est l’échelle fondamentale dans l’explication et la compréhension des phénomènes physiques. Cependant, il est difficile de pousser l’analyse dans le cas de milieux granulaires, à ce degré de détail; tant la géométrie et la diversité des phénomènes sont complexes. Pour ces raisons, il paraît toujours judicieux de choisir une échelle adaptée à l’étude envisagée.

Pour ce qui concerne les milieux granulaires, il existe deux échelles couramment adoptées. D’une part, l’échelle dite « microscopique » et, d’autre part, l’échelle dite « macroscopique ». La première permet d’étudier les phénomènes à l’échelle des pores et ainsi de mettre en évidence les mécanismes élémentaires qui s’y développent. La seconde permet de considérer le milieu poreux, comme la superposition de milieux continus distincts en équilibre localement et en interaction mutuelle globalement au sein d’un Volume Elémentaire Représentatif **(VER)**. C’est cette dernière échelle qui sera considérée par la suite. Cette superposition constitue traditionnellement la base du calcul en hydrogéologie **[2]**, qui consiste à écrire les équations phénoménologiques à l'échelle du pore et à obtenir les équations macroscopiques par intégration sur un volume élémentaire représentatif. C’est cette dernière échelle qui sera considérée par la suite. Néanmoins, on fera appel à l’échelle microscopique pour tenter d’expliquer certains résultats expérimentaux.

À l’échelle macroscopique, on peut distinguer deux approches. D’une part, l’approche par macroscopisation **[3]** qui permet de définir des variables de description d’un milieu multiphasique dispersé par la prise de moyenne de variables microscopiques. D’autre part, l’approche phénoménologique **[4]** qui consiste à appliquer les principes de la Thermodynamique des Processus Irréversibles **(TPI)** et de la Mécanique des Milieux Continus **(MMC)** afin d’établir les relations qui régissent les phénomènes observables. C’est cette dernière approche qui sera adoptée dans cette étude.

Les différentes approches théoriques en thermodynamique parmi lesquelles on peut citer la thermodynamique classique, la thermodynamique des systèmes irréversibles **[5]** et sa version généralisée **[6]**, la thermodynamique rationnelle **[7]**, la thermodynamique basée sur la théorie des variables internes.

Ces différentes classes permettent de formuler des modèles consistants qui décriront les phénomènes de transport en milieux poreux. Par exemple Hassanizadeh et Gray **[8]** utilise les bases de la thermodynamique rationnelle en faisant l'hypothèse simplificatrice de l'équilibre local pour décrire les écoulements diphasiques en milieu poreux. On peut aussi citer Bennethum et al qui ont développé une théorie mixte basée sur la thermodynamique rationnelle **[9, 10]**; ou encore Gray et al qui eux aussi ont mis au point un modèle macroscopique d'écoulement en milieu poreux consistant avec la physique et la thermodynamique microscopique **[11]**.

Dans cette étude, nous avons choisi d'adopter l'approche de la thermodynamique des systèmes irréversibles qui a pour ambition de dégager les principales équations déterministes de l'évolution irréversible d'un système soumis à des sollicitations mécaniques ou thermiques. Bien que particulièrement désignée à cette fin, elle ne s'oppose en rien à la thermodynamique « classique » mais constitue une généralisation de celle-ci, dont le formalisme met volontairement l'accent sur la description des transformations réversibles des systèmes physiques.

La thermodynamique des systèmes irréversibles repose donc sur les deux grands principes de la thermodynamique et comme toute théorie macroscopique, reste muette sur la nature physique intrinsèque des phénomènes de couplage qu'elle décrit. Cette tâche appartient à la thermodynamique statistique. Cependant, la thermodynamique des systèmes irréversibles fournira des bases solides pour la conception des modèles numériques de transferts de chaleur et de masse dans les milieux poreux.

Les sources d'irréversibilités sont la propagation de la chaleur, diffusion (transferts de masse) et réactions chimiques;

Dans cette étude, on présente les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes liés au transport de matières. Ensuite, on établira un modèle de transfert de matière et d’énergie dans le phosphate lors de la calcination en introduisant les lois de transport découlant des relations phénoménologiques obtenues par cette modélisation. Ce milieu est un système ouvert qui échange de la matière avec l'environnement extérieur.

**2. Description du milieu granulaire lors de la calcination.**

Le milieu granulaire à haute température est un milieu triphasique, il constitué de plusieurs composants chimiques différents que l’on désignera naturellement par le terme «constituant». Dans cette étude, le milieu granulaire est considéré comme la superposition de deux milieux continus en interaction. Il comprend une phase solide constituée de grains solides formant le squelette granulaire ou poreux, une phase liquide et une phase gazeuse composée par un mélange d’air et dioxyde de carbone.

**2. 1. Phénomènes pris en compte.**

On s’intéresse dans cette étude aux six interactions ci-dessous pouvant agir au sein du milieu.

i. Déformation du squelette;

ii. Conduction de chaleur: le phénomène de conduction s’attache aux échanges de chaleur entre les phases solide et gazeuse; et au sein de ces phases;

iii. Filtration des phases à travers le squelette solide: le phénomène de filtration caractérise le mouvement des phases liquides et gazeux à travers la phase solide;

iv. Diffusion de constituants gazeuse au sein de la phase gazeuse: le phénomène de diffusion se rapporte au mouvement de l’air, vapeur et de dioxyde de carbone au sein de la phase gazeuse;

v. Changement de phase liquide-vapeur: le phénomène de changement de phase correspond au passage d’un état liquide à l’état vapeur (réciproquement d’un état vapeur à l’état liquide) du constituant liquide (réciproquement vapeur);

vi. Les réactions chimiques associent à la calcination;

**2. 2. Hypothèses simplificatrices**

Dans cette étude, on admet les hypothèses suivantes:

1. La température est localement identique dans toutes les phases;

2. Les constituants gazeux se comportent comme des gaz parfaits. Cette hypothèse implique que l’état de contraintes macroscopique des phases gazeux peut-être décrit par l’intermédiaire des pressions à l’échelle des pores;

3. La phase liquide est constitue de l’eau.

**2. 3. Variables d’analyse**

Pour modéliser le comportement du phosphate à haute température, il convient de définir toutes les variables d’état et tous les paramètres nécessaires à la description thermodynamique du milieu.

On note  le variable d’état de la phase α avec α = s, l ou g.

**2. 3. 1. Masses volumiques**

Tout d’abord, on présente les variables d’état associées aux variations massiques de chaque constituant à l’intérieur du VER. Ici, il convient de distinguer deux définitions de masses volumiques:

En notant ms,ml, mv, ma et mco2 respectivement les masses solide, liquide, vapeur air et CO2 ainsi que mgla masse gazeuse.

Avec  **(1)**

On définie les masses volumiques comme suit:

Masse volumique réelle:  **(2)**

Masse volumique apparente:  **(3)**

On définit également les fractions volumiques θαassociées à chaque phase αpar:

 **(4)** Avec  **(5)**



**2. 3. 2- Variables cinématiques**

Il convient également de définir les variables cinématiques et de déformation du milieu granulaire. Dans cette étude, on s’intéresse plus particulièrement à la déformation du squelette solide. Pour cette raison, la description macroscopique adoptée privilégie la cinématique du squelette et, par conséquent, les mouvements des fluides interstitiels sont définis par rapport à ce dernier **[12, 13, 14, 15].** À l’instant *t*, le vecteur position d’une particule solide, assimilée à un point du domaine, est décrit par la transformation:

 **(6)**

Où est la kieme composante du vecteur position actuel fonction du vecteur position de référence et du temps t.

La cinématique d’une particule solide est décrite à partir de la donnée de la vitesse de la particule du squelette coïncidant avec le point géométrique par son vecteur de position (a) à chaque instant t:

 **(7)**

On définit le tenseur « taux de déformation eulérien » dkj du squelette solide dans le cas de transformations infinitésimales par:

 **(8)**

Le choix de privilégier le squelette du point de vue de la cinématique du milieu conduit à décrire le mouvement des fluides interstitiels en termes de mouvements relatifs au squelette **[14]**. On note alors etla composante de la vitesse apparente moyenne des phases liquide et gazeuse au sein du **VER**. Le phénomène physique associé à la filtration de la phase fluide, par rapport au mouvement du squelette, est décrit par **[15]**:

* Le flux de filtration de la phase liquide par rapport au mouvement de la phase solide:

 **(9)**

* Le flux de filtration de la phase gazeuse par rapport au mouvement de la phase solide:

 **(10)**

De même, on note,et  les composantes des vitesses apparentes moyennes respectivement des constituants air, vapeur et de dioxyde de carbone au sein de la phase gazeuse. Le phénomène physique associé à la diffusion des constituants air, vapeur et CO2, par rapport au mouvement de la phase gazeuse, est décrit par **[15]**:

* Le flux de filtrationde constituant l’air par rapport au mouvement de la phase gazeuse:

 **(11)**

* Le flux de filtrationde constituant vapeur par rapport au mouvement de la phase gazeuse:

 **(12)**

* Le flux de filtrationde constituant CO2 par rapport au mouvement de la phase gazeuse:

 **(13)**

On peut généraliser de filtration de constituant « i » par rapport au mouvement de la phase gazeuse: par  avec i = a, v, CO2 **(13a)**

La vitesse apparente moyenne de la phase gazeuse est définie comme étant la vitesse barycentrique massique de ses constituants air, vapeur et CO2:

 **(14)**

L’énergie cinétique moyenne de la phase gazeuse est définie comme étant l’énergie massique de ses constituants air, vapeur et CO2:

 **(15)**

Par conséquent, étant données les définitions des flux de diffusion de l’air, vapeur et de CO2 (11, 12, 13, 14), on écrit:

 **(16)**

Les accélérations apparentes des constituants sont définies par les dérivées suivant le mouvement des constituants **[15]**:

 **(17)**

**2. 3. 3- Variables thermodynamiques**

**2. 3. 3.1- Energie interne**

On introduit les variables thermodynamiques notamment l’énergie interne, l’entropie, l’énergie libre, l’enthalpie libre.

La densité massique d’énergie interne d’un constituant iest notée ei.

La densité volumique d’énergie interne d’un constituant iest par définition le produit. La densité volumique d’énergie interne étant une variable extensive, la densité volumique d’énergie interne totale est donnée par :

 **(18)**

**2. 3. 3. 2- Densité massique d’entropie**

La densité massique d’entropie d’un constituant iest notée si. La densité volumique d’entropie d’un constituant iest par définition le produit. La densité volumique d’entropie étant un variable extensive, la densité volumique d’entropie totale est donnée par :

 **(19)**

**2. 3. 3. 3- Densité d’énergie libre**

  **(20)**

**2. 3. 3. 4- Densité d’enthalpie libre massique**

  **(21)**

**3. Modèle de transport de matière et d’énergie d’un milieu granulaire a haute température**

**3. 1. Équation générale des bilans de la mécanique**

Soit F(t) une grandeur physique quelconque et fi(x,t) ces densités volumiques associées:

 **(22)**

Avec i = s, l, v, a ou CO2 indiquant un constituant.

Les équations de bilan s’écrivent sous la forme générale :

 **(23)**

Avec *R* le taux de densité volumique fourni par l’extérieur et *r*, le taux de densité surfacique fourni à travers la frontière.

Soit la décomposition suivante de la grandeur f(x, t):

** (24)**

Par conséquent, la dérivée matérielle d’une grandeur F(t) s’exprime sous la forme **[13]**:

** (25)**

Les dérivées totales par rapport au temps sont toutes définies par rapport aux particules du solide du Volume Elémentaire Représentatif. On utilise alors les relations suivantes :

 **(26)**

Or, la grandeur *f(x,t)* est de nature additive ce qui permet d’écrire:

 **(27)**

On définit également les flux de filtration de chaque phase par rapport au mouvement du squelette rigide **((9) et (10))** et les flux de diffusion des trois constituants de la phase gazeuse **((11), (12) et (13))**. Grâce à une décomposition simple, on fait apparaître le flux de filtration des phases liquideet gazeuse, ainsi que les flux de diffusion des constituants air (), vapeur () et de dioxyde de carbone ()dans la phase gazeuse.

** (28)**

Après simplifications, on en déduit la relation suivante:

 **(29)**

De ce qui précède, on écrit que la dérivée matérielle d’une grandeur physique F(t) est:

 **(30)**

** (31)**

**3. 2. Équations de bilans de masses**

À partir de **(31)** et en remplaçant les densités volumiques de F(t) par les masses volumiques respectives de chaque constituant *i*, on obtient les bilans de masse.

La décomposition de la densité f(x, t) permet de mettre en évidence tous les phénomènes pris en compte. En effet, d’après la forme de la relation **(31)**, la dérivée matérielle d’une intégrale de volume s’interprète comme la somme de cinq termes. Le premier terme représente la dérivée matérielle de toute la grandeur physique F(t) considérée, attachée aux particules du squelette solide. Le deuxième terme exprime le flux de filtration de phase liquide dans leur mouvement relatif au squelette solide. Le troisième terme exprime le flux de filtration de phase gazeuse dans leur mouvement relatif au squelette solide. Les quatrièmes, cinquième et sixième termes traduisent des flux de diffusion de la vapeur d’eau, de l’air et de dioxyde de carbone dans leurs mouvements relatifs à la phase gazeuse. Par la suite, cette équation générale de la dérivée matérielle d’une grandeur F(t) servira à développer les équations de bilans de masses, de quantité de mouvement, d’énergie totale et d’entropie.

Dans cette étude, le volume Ω de masse m contient, à l’instant t, la masse ms de squelette solide, la masse ml de liquide, la masse ma d’air, la masse mv de la vapeur et la masse  de dioxyde de carbone. Chacune de ces grandeurs physiques est associée respectivement aux masses volumiques apparentes solide ρs, liquide ρl, air ρa, vapeur ρv et le dioxyde de carbone. En présence des réactions chimiques, on notera l’apport de masse au constituant i de la phase α par unité de temps et de volume du milieu en provenance des autres constituants et phases.

**3. 2. 1. Équation de bilan de la masse solide**

L’équation de bilan de la masse solide s’écrit sous sa forme générale :

 **(32)**

En explicitant cette relation à l’aide d’une dérivée totale par rapport au temps en suivant le solide dans son mouvement **(26)**, on obtient :

 **(33)**

**3. 2. 2. Équation de bilan de la masse liquide**

L’équation de bilan de la masse liquide s’écrit sous sa forme générale:

 **(34)**

En explicitant cette relation à l’aide d’une dérivée totale par rapport au temps en suivant le solide dans son mouvement **(26)**, on obtient :

 **(35)**

**3. 2. 3. Équation de bilan de la masse de la vapeur**

La forme générale de l’équation de bilan de la masse de la vapeur s’écrit:

 **(36)**

En explicitant cette relation à l’aide d’une dérivée totale par rapport au temps en suivant le solide dans son mouvement (26), on obtient:

 **(37)**

On écrit aussi 

Sachant que  **(37a)**

**3. 2. 4. Équation de bilan de la masse d’air**

La forme générale de l’équation de bilan de la masse d’air s’écrit:

 **(38)**

En explicitant cette relation à l’aide d’une dérivée totale par rapport au temps en suivant le solide dans son mouvement **(26)**, on obtient :

 **(39)**

On écrit aussi 

**3. 2. 5. Équation de bilan de la masse de dioxyde de carbone**

 **(40)**

En explicitant cette relation à l’aide d’une dérivée totale par rapport au temps en suivant le solide dans son mouvement **(26)**, on obtient:

 **(41)**

On écrit aussi 

L’équation de bilan massique d’un constituant gazeux « i » s’écrit comme suit:

 **(41a)**

**3. 2. 2. 6. Équation de bilan de la masse totale**

Les relations (33), (35), (37), (39) et (41) conduisent au bilan de masse totale:

 **(42)**

**Avec  (42a)**

**3. 2. 7. Équation de bilan de la masse de la phase gazeuse**

Les relations (37), (39) et (41) conduisent au bilan de masse de la phase gazeuse :

 **(43)**

**Avec  (43a)**

**3. 3. Equation de bilan de quantité de mouvement**

Soit la quantité de mouvement de l’ensemble de constituants définie par:

 **(44)**

Par ailleurs, en vue d’établir le bilan de quantité de mouvement, on doit définir les actions existantes au niveau du domaine Ω. Une hypothèse classique en Mécanique des milieux continus consiste à considérer que les efforts extérieurs agissant sur ce domaine sont, d’une part, des forces de volume par unité de masse et, d’autre part, des forces de surface par unité de surface. Les forces sont des actions locales de contact produites sur la surface infinitésimale  de l’élément de volume Ω. Le bilan de quantité de mouvement se traduit par:

 **(45)**

Où Fj et fj représentent respectivement les forces de volume et les actions de surface agissant sur Ω et Γ.

En développant la dérivée matérielle de la quantité de mouvement Pj, l’équation générale (31) donne:

**(46)**

Or, grâce à une décomposition simple, on fait apparaître les flux de filtration associés aux phases liquide  et gazeuse, les flux de diffusion associés à chaque constituant de la phase gazeuse,et  et la vitesse de la phase solide.

**(47)**

Ce qui donne après simplification (16):

 **(48)**

Donc, en remplaçant cette égalité dans l’équation de départ, on a la relation:

**(49)**

Par le même procédé, on peut écrire la relation ci-dessus comme suit:

 **(50)**

 **(51)**

De plus, d’après l’équation de bilan de masse totale (42) et en transformant les dérivées partielles par rapport au temps en dérivées totales par rapport au mouvement du squelette solide (26), on obtient:

**(52)**

Enfin, explicitons le terme de droite de l’égalité. Soit est le vecteur unitaire normal extérieur à la surface, on peut montrer l’existence du tenseur de contraintes totales de Cauchy .

 **(53)**

En transformant l’intégrale de surface en intégrale de volume en appliquant le théorème de la divergence, on obtient:

 **(54)**

Les résultats ((36), (42) et (44)) fournissent l’équation de bilan de la quantité de mouvement:

 **(55)**

**3. 4. Equation de bilan d’énergie totale (Premier principe de la Thermodynamique)**

Le bilan d’énergie totale est obtenu en appliquant le premier principe de la thermodynamique au système matériel contenu dans le volume Ω à l’instant t: «Pour tout domaine matériel Ω du système considéré et dans les évolutions réelles, la dérivée matérielle de l’énergie totale est égale à la somme des puissances des efforts extérieurs exercés sur le système et du taux de chaleur reçu par le système» **[13]**. En notant Ec l’énergie cinétique, Ei l’énergie interne, W la puissance des efforts extérieurs et Q le taux de chaleur reçu, l’expression du premier principe s’écrit:

 **(56)**

Par la suite, les différents termes de cette expression **(56)** sont développés séparément

**3. 4. 1. Dérivée matérielle de l’énergie cinétique**

Soit Ec l’énergie cinétique définie par:

 **(47)**

D’après la relation de la dérivée matérielle (31) d’une quantité physique F(t) et en remplaçant les densités volumiques de F(t) par les masses volumiques multipliées deux fois par les vitesses barycentriques associées respectivement à chaque constituant i, on obtient:

 **(58)**

Décomposons cette égalité comme la somme de termes associés à chaque constituant i.

**3. 4. 1. 1. Phase solide**

 **(59)**

De ce fait, en appliquant le résultat obtenu pour la conservation de la masse de la phase solide **(33)** et en transformant la dérivée partielle par rapport au temps en dérivée totale **(35)**, on obtient :

 **(60)**

**3. 4. 1. 1. Phase liquide**

 **(61)**

D’après l’équation de bilan de masse de la phase liquide **(35)** et en écrivant la définition du flux de filtration de la phase liquide, on obtient après simplification:

** (62)**

 **(62a)**

Exprimons les vitesses barycentriques de la phase liquide, en dehors de ceux de la dérivée partielle, du gradient et celle associée à l’apport de liquide au constituant liquide en fonction du flux de filtration et de la vitesse barycentrique de la phase solide. On peut alors écrire.

 **(63)**

 **(64)**

On utilise cette définition au niveau du terme faisant intervenir le flux de filtration de la phase liquide  et on transforme la dérivée partielle par rapport au temps de la vitesse barycentrique de la phase liquide  en dérivée totale.

 **(65)**

Cette écriture fait apparaître l’expression du flux de filtration de la phase liquide. Ainsi, on écrit.

 **(66)**

Ensuite, on formule toutes les vitesses barycentriques de la phase liquide en fonction du flux de filtration de la phase liquide et de la vitesse barycentrique de la phase solide

 **(67)**

En développant la dérivée totale par rapport au temps du flux de filtration du liquide  et en utilisant la formulation de bilan de masse liquide (35), on obtient.

 **(68)**

Ce qui, après simplification, donne le résultat final suivant:

 **(69)**

**3. 4. 1. 3. Phase gazeuse**

**3. 4. 1. 3. 1. Le constituant vapeur**

 **(70)**

 **(71)**

D’après l’équation de bilan de masse de la vapeur (37) et en exprimant la vitesse barycentrique de la phase solide en fonction des flux de filtration de la phase gazeuse, de diffusion de la vapeur et de la vitesse barycentrique du constituant vapeur, on obtient:

 **(72)**

Après simplification, on déduit:

 **(73)**

Exprimons les vitesses barycentriques de la vapeur en fonction du flux de diffusion de la vapeur et de la phase gazeuse.

 **(74)**

En développant cette nouvelle expression et en transformant la dérivée partielle en dérivée totale par rapport au temps **(26)** et en considérant la définition de l’accélération phénoménologique de la vapeur **(64)**, on obtient:

 **(75)**

Ce qui donne, en développant la vitesse barycentrique de la vapeur en fonction des flux de diffusion de la vapeur, de filtration de la phase gazeuse et de la vitesse barycentrique de la phase solide à l’intérieur de la dérivée totale par rapport au mouvement de la phase solide:

 **(76)**

 **(77)**

 **(78)**

D’après (37) et (43) on obtient

 **(79)**

** (80)**

** (81)**

**(82)**

En développant l’expression littérale des dérivées totales des flux et en introduisant les résultats obtenus lors des bilans de masses, on a:

**(83)**

**I. 3. 4. 1. 3. 2. Constituant de dioxyde de carbone de la phase gazeuse**

 **(84)**

 **(85)**

D’après l’équation de bilan de masse du constituant de dioxyde de carbone **(41)** et en exprimant la vitesse barycentrique de la phase solide en fonction des flux de filtration de la phase gazeuse, de diffusion du constituant dioxyde de carbone de la phase gazeuse et de la vitesse barycentrique duconstituant dioxyde de carbone, on obtient:

 **(86)**

Après simplification, on en déduit:

**(87)**

Exprimons les vitesses barycentriques du constituant dioxyde de carbone en fonction du flux de diffusion de dioxyde de carbone et de la phase gazeuse.

**(88)**

En développant cette nouvelle expression et en transformant la dérivée partielle en dérivée totale par rapport au temps **(26)** et en considérant la définition de l’accélération phénoménologique de constituant i **(64)**, on obtient:

 **(89)**

Ce qui donne, en développant la vitesse barycentrique du constituant dioxyde de carbone en fonction des flux de diffusion de dioxyde de carbone, de filtration de la phase gazeuse et de la vitesse barycentrique de la phase solide à l’intérieur de la dérivée totale par rapport au mouvement de la phase solide:

**(90)**

 **(91)**

 **(92)**

D’après (32) et (34); on obtient

 **(93)**

 **(94)**

 **(95)**

**(96)**

 **(97)**

En développant l’expression littérale des dérivées totales des flux et en introduisant les résultats obtenus lors des bilans de masses, on a:

**(98)**

**I. 3. 4. 1. 3. 3. Constituant air de la phase gazeuse**

 **(99)**

** (100)**

D’après l’équation de bilan de masse de l’air **(39)** et en exprimant la vitesse barycentrique de la phase solide en fonction des flux de filtration de la phase gazeuse, de diffusion de l’air de la phase gazeuse et de la vitesse barycentrique du constituant air, on obtient:

 **(101)**

Après simplification, on déduit:

 **(102)**

Exprimons les vitesses barycentriques de l’air de la phase gazeuse en fonction du flux de diffusion de l’air et de la phase gazeuse.

 **(103)**

En développant cette nouvelle expression et en transformant la dérivée partielle en dérivée totale par rapport au temps **(26)** et en considérant la définition de l’accélération phénoménologique de l’air **(64)**, on obtient:

 **(104)**

Ce qui donne, en développant la vitesse barycentrique de l’air en fonction des flux de diffusion de l’air, de filtration de la phase gazeuse et de la vitesse barycentrique de la phase solide à l’intérieur de la dérivée totale par rapport au mouvement de la phase solide :

 **(105)**

 **(106)**

**** **(107)**

D’après (39) et (43); on obtient

 **(108)**

**(109)**

**(110)**

**(111)**

**(112)**

En développant l’expression littérale des dérivées totales des flux et en introduisant les résultats obtenus lors des bilans de masses, on a:

**(113)**

**3. 4. 1. 4. Bilan général de l’énergie cinétique**

**(114)**

**(115)**

**(116)**

**(117)**



**(118)**

Cependant, il serait plus judicieux d’exprimer la somme des accélérations phénoménologiques des constituants de la phase gazeuse par l’accélération de la phase gazeuse elle même à laquelle s’ajouteraient des termes encore indéterminés.

D’après (13a) et (64) on écrit





 **(119)**

 **(120)**

 **(121)**

 **(122)**

 **(123)**

 **(124)**

**(125)****(126)** **(127)**

 **(128)**

 **(129)**

D’après l’équation de bilan massique d’un constituant gazeux (41a); on écrit

 **(130)**

On écrit donc

**(131)**

**(132)**

Après simplification en développant toutes les dérivées partielles par rapport au temps, on obtient le résultat suivant:

**(133)**

L’équation de bilan d’énergie cinétique est par conséquent:

**(134)**

**(135)**



**(136)**

**(137)**

**(138)**

**(139)**

**D’après (42a) et (43a); on écrit**

**(140)**

**3. 5. Dérivée matérielle de l’énergie interne**

Soit Ei l’énergie interne définie par:

 **(141)**

D’après la relation de la dérivée matérielle d’une quantité physique F(t) **(31)** et en remplaçant les densités volumiques de F(t) par les masses volumiques multipliées par les énergies internes massiques ei associées respectivement à chaque constituant i, on obtient:

**(142)**

En notant el’énergie interne massique, l’énergie volumique ρede tout le domaine Ω est définie par:

 **(143)**

On obtient après simplification:



**(144)**



**(145)**

En utilisant **(42)** le résultat final est:

**(146)**

**3. 6. Puissance des efforts extérieurs**

La puissance des forces mécaniques et des forces à distance développée dans le volume Ω peut être décomposée en somme de puissances associées à chaque composant du VER de la façon suivante :

 **(147)**

 **(148)**

D’après (48) et (53) 

On écrit:

 **(149)**

On écrit encore:

 **(150)**

Les forces mécaniques extérieures agissant sur le volume Ω sont les applications simultanées d’une action de volume et d’une action de surface. Or, le tenseur de contraintes de Cauchy est un tenseur qui ne fait pas la distinction entre les contraintes supportées par les éléments constitutifs du volume Ω.

On admettra ici que les efforts surfaciques sont repris en moyenne par les constituants du milieu suivant la fraction volumique qu’ils occupent. De ce fait, on adopte la décomposition du tenseur des contraintes comme suit :

 **(151)**

 **(152)**

En termes de masse volumique, en prenant en compte les masses volumiques apparentes et en considérant les masses volumiques spécifiques définies par:

 **(153)**

Suite à cela, on déduit l’expression de la puissance des efforts extérieurs :



**(154)**



**(155)**

**(156)**

 **(157)**

Dans le cas d’un fluide, le tenseur de contraintes peut s’exprimer de la manière suivante **[13]**:

 **(158)**

Avec la contrainte moyenne à l’échelle des pores déterminée complètement par l’état thermodynamique du fluide, le symbole de Kronecker  et  si j≠k et  le tenseur déviatorique rendant compte des effets de la viscosité du constituant i. La présence du signe « moins » devant la contrainte moyenne est liée à la convention de signe de la Mécanique des Milieux Continus qui impose la traction positive.

De ce fait, on simplifie l’équation **(157)**:

**(159)**

Dans l’hypothèse où les fluides sont assimilables à des gaz parfaits et en remarquant que **et en transformant les intégrales de surface en intégrales de volume par le théorème de la divergence, on obtient:



**(160)**

**3. 6- Taux de chaleur reçu**

Le taux de chaleur reçu *Q* par le milieu en l’absence de chaleur extérieure au système s’exprime classiquement par le flux de chaleur par conduction à la surface *d*Γ du volume considéré.

 **(161)**

**4. Bilan**

Si on additionne maintenant tous les résultats obtenus, on arrive à:

**(162)**

En prenant en compte le potentiel de densité d’enthalpie massique défini par **[18]**:

 **(163)**

D’après **(55);** on simplifie l’équation **(161)** par:



**(164)**

**(165)**



**(166)**

**(167)**



**(168)**

**(169)**

**3. 7. Équation de bilan d’entropie**

Le bilan d’entropie est donné par l’application du second principe de la thermodynamique (ou inégalité de Clausius-Duhem): « Il existe un repérage universel de température, fonction positive, appelée température absolue et notée T, et une fonction de l’état thermodynamique du système étudié, fonction additive et appelée entropie, telles que pour tout système matériel Ω du système considéré et à tout instant t, la dérivée matérielle de l’entropie contenue dans le sous système est supérieure ou égale au taux d’entropie» **[13]**. En notant S l’entropie, l’expression du second principe s’écrit:

 **(170)**

Le bilan d’entropie est obtenu en appliquant le second principe de la thermodynamique :

 **(170)**

Soit *S* la densité d’entropie définie par:

 **(171)**

D’après la relation de la dérivée matérielle d’une quantité physique F(t) **(31)** et en remplaçant les densités volumiques de F(t) par les masses volumiques multipliées par les entropies massiques Si associées respectivement à chaque constituant i, on obtient:

 **(172)**

En notant *s* l’entropie, l’entropie massique de tout le domaine Ω définie par:

 **(173)**



**(174)**



**(175)**

On obtient après simplification:

**(176)**

En prenant en compte le résultat obtenu pour le bilan de masse totale **(42)**:



**(177)**

En insérant ce résultat de l’équation de bilan d’entropie **(170)**, on obtient:

**(178)**

D’après **(169)**

 **(179)**

**(180)**

Soit encore en simplifiant par la température T :

**(181)**

**(182)**

En considérant deux nouveaux potentiels thermodynamiques, la densité d’énergie libre.

**Si**et la densité d’enthalpie libre massique , on obtient:

**(183)**

**(184)**

Or, en prenant en compte les équations de bilan de masse de chaque phase et constituant et en notant que:

En raison du postulat de l’état local supposé vérifié pour tout fluide i = l, g, a et CO2 appartenant à l’élément de volume Ω considéré et en choisissant de décrire le problème thermodynamique par les variables d’état de pression ** et de température T (variables externes contrôlables), on utilise les définitions des densités d’énergie libre massique et d’enthalpie libre massique dans les développements théoriques **[18]**:

 **(185)**

 **(186)**

 **(187)**

On obtient par simplification:

**(188)**

**(189)**

En insérant **(187)**, on obtient:

**(190)**

**(191)**

**(192)**

**(193)**

**(194)**

Ce qui donne finalement:

**(195)**

 **(196)**

 **(197)**

 **(198)**



**(199)**

**(200)**

D’après (42a); (43a) et (3) et sachant que  **(201)**

D’après (3) 

On écrit



**(202)**

Cette équation traduit la dissipation par unité de volume du milieu initial. Dans cette étude, le bilan d’entropie **(202)** fait apparaître six termes dissipatifs de natures différentes:

- Une dissipation intrinsèque faisant intervenir l’entropie massique *s*, l’enthalpie libre massique *g* et la densité massique d’énergie libre ψ:

 **(203)**

- Une dissipation associée au phénomène de conduction de chaleur dans le milieu:

 **(204)**

- Une dissipation associée au phénomène de filtration de la phase liquide:

 **(205)**

- Une dissipation associée au phénomène de filtration de la phase gazeuse:

 **(206)**

- Une dissipationassociée au phénomène de diffusion des constituants vapeur, air et dioxyde de carbone au sein de la phase gazeuse:

 **(207)**

- Les dissipations associées aux phénomènes du changement de phase et des réactions chimiques de la matière organique et carbonates dus au dégagement de la vapeur et de dioxyde de carbone:

 **(208)**

Nous utilisons ces dissipations seront utilisées par la suite pour établir les relations phénoménologiques qui définissent la loi de comportement thermo-hydro-mécanique **(203)** et les lois de transport de matière **((204) à (208))**.

**I. 3. 8. Lois de transport**

Le taux de production interne d’entropie associé à la dissipation φ par unité de volume peut être interprété comme la somme de produits de forces thermodynamiques, notés, par les flux généralisés notés relatifs à chaque phénomène *p* pris en compte.

 **(209)**

La force thermodynamique, qui est associée au *pième* phénomène particulier, est considérée comme l’action principale qui provoque le phénomène. Le flux généralisé, qui est la manifestation apparente du phénomène *p*, peut être perçu comme l’effet induit par l’ensemble des forces.

Les lois de transport sont obtenues à partir des relations phénoménologiques **(204)** à **(208)**. Ces relations peuvent être mises en évidence en admettant qu’au voisinage de l’équilibre, les flux et les forces ne sont pas indépendantes puisque ces relations s’annulent identiquement à l’équilibre. On admet alors qu’il existe une relation linéaire qui exprime chaque flux en fonction de chacune des forces thermodynamiques susceptibles de les engendrer. Cependant, pour un système isotrope à l’équilibre, cette approximation linéaire n’est possible que dans le cas où les flux et les forces sont de même nature tensorielle. Ce résultat, issu directement de l’algèbre tensorielle, est plus connu sous l’appellation de loi ou principe de Curie **[19]**. On obtient alors une relation dite phénoménologique :

 **(210)**

Où est le tenseur des coefficients phénoménologiques propres au phénomène prépondérant *p* considéré et le tenseur des coefficients phénoménologiques de couplages dus aux phénomènes *n* ≠ *p*. et correspondent respectivement à la force prépondérante et aux forces de couplages engendrant le flux.

Précisons qu’une telle écriture nécessite également que les forces et les flux soient linéairement dépendants. Établies dans un contexte précis, les conditions de réciprocité ou relations **d’Onsager [20]** permettent de limiter le nombre de ces coefficients en soumettant les effets croisés à une symétrie ** pour tous les phénomènes *n*.

Dans cette étude, étant donnée la complexité du problème, on admet que seule la force prépondérante engendre le flux. Cette hypothèse de découplage des phénomènes impose que soient satisfaites des inégalités plus fortes que celle demandée par le seul second principe de la thermodynamique. L’inégalité de Clausius-Duhem implique que la dissipation totale  doit être supérieure ou égale à zéro alors que le découplage induit que chaque dissipation doit être supérieure ou égale à zéro. En d’autres termes, on suppose, par exemple, que le gradient de température n’aura aucune influence sur le transport des constituants et réciproquement, les gradients de pressions interstitielles n’auront aucune influence sur la conduction de chaleur. D’après la relation **(140)**, ceci se traduit par :

**(211)**

Compte tenu de ces hypothèses, on peut développer les différentes relations phénoménologiques apparaissant dans l’équation de bilan d’entropie **(202)**. Par la suite, on admet que les propriétés physiques du sol sont isotropes:

 **(212)**

Où *Lp* est un coefficient phénoménologique scalaire attaché au phénomène *p*.

**I. 3. 8.1. Loi de conduction de la chaleur (Loi de Fourier)**

La loi de conduction de chaleur se déduit de **(204)** en écrivant:

** **(213)**

La forme linéaire existante entre la force thermodynamique et le flux de conduction de chaleur est:

** **(214)**

Où *Lq* est le coefficient phénoménologique lié à la conductivité thermique λ.

Avec ** **(214a)**

**I. 3. 8. 2. Loi de filtration de la phase liquide (Loi de Darcy généralisée)**

La loi de filtration de la phase liquide à travers le squelette se déduit de **(205)**:

 **(215)**

La forme linéaire existante entre la force thermodynamique et le flux de filtration de la phase liquide à travers le squelette est:

 **(216)**

Où *Ll* est le coefficient phénoménologique lié au transport par filtration de la phase liquide.

Le terme correspond à l’accélération phénoménologique de la phase liquide. Ce terme permet de prendre en compte les différents régimes et domaines d’écoulements susceptibles de se produire au sein du milieu granulaire à haute température. Dans cette étude, on fait l’hypothèse que les accélérations de la phase gazeuse sont négligeables devant le terme de pression de la phase gazeuse. Le terme Fjcorrespond à la force engendrée par l’accélération de la pesanteur notée gj.

On peut alors en déduire la loi de filtration de la phase liquide sous la forme:

 **(217)**

Avec *Fl* le coefficient phénoménologique lié au transport convectif relatif à la phase gazeuse défini par:

** **(218)**

**I. 3. 8. 3. Loi de filtration de la phase gazeuse (Loi de Darcy généralisée)**

La loi de filtration de la phase gazeuse à travers le squelette se déduit de **(206)**:

 **(219)**

La forme linéaire existante entre la force thermodynamique et le flux de filtration de la phase gazeuse à travers le squelette est:

** **(220)**

Où *Lg* est le coefficient phénoménologique lié au transport par filtration de la phase gazeuse.

Le terme correspond à l’accélération phénoménologique de la phase gazeuse. Ce terme permet de prendre en compte les différents régimes et domaines d’écoulements susceptibles de se produire au sein du milieu granulaire à haute température. Dans cette étude, on fait l’hypothèse que les accélérations de la phase gazeuse sont négligeables devant le terme de pression de la phase gazeuse. Le terme Fjcorrespond à la force engendrée par l’accélération de la pesanteur notée gj.

On peut alors en déduire la loi de filtration de la phase gazeuse sous la forme:

** **(221)**

Avec *Fg* le coefficient phénoménologique lié au transport convectif relatif à la phase gazeuse défini par:

** **(222)**

**I. 3. 8. 4. Loi de diffusion des constituants vapeur, air et de dioxyde de carbone (Loi de Fick)**

La loi de diffusion des constituants air et vapeur et de dioxyde de carbone au sein de la phase gazeuse se déduit de **(207)**:

 **(223)**

Les termes, et correspondent aux accélérations phénoménologiques des constituants vapeur, dioxyde de carbone et air appartenant à la phase gazeuse. Dans cette étude, on fait l’hypothèse que ces accélérations sont négligeables devant le terme lié aux pressions à l’échelle des pores. Ainsi que l’entropie et l’énergie interne sont constantes.

**I. 3. 4. 5. Lois des réactions chimiques associés aux phénomènes de traitement thermique à haute température**

**I. 3. 4. 5. 1. Loi de changement de phase liquide-vapeur**

Loi de changement de phase d’un état liquide à l’état vapeur et réciproquement se déduit de **(208)**. On écrit alors

 **(224)**

La forme linéaire existante entre la force thermodynamique et le flux changement de phase est:

 **(225)**

LCl: est le coefficient phénoménologique lié au changement de phase liquide-vapeur.

**I. 3. 4. 5. 2. Réaction chimique due au dégagement de CO2**

Loi de réaction chimique se déduit de **(208)**: On écrit alors.

 ***(226)***

La forme linéaire existante entre la force thermodynamique et le flux dû au dégagement de dioxyde de carbone est:

 **(227)**

 et : sont les coefficients phénoménologiques liés aux réactions de dégagement de dioxyde de carbone et de l’air.

**II. ETUDE DES CAS**

**II. 1- séchage d’un milieu granulaire**

Dans le cas du séchage seulement la loi du au changement de phase eau – vapeur qui intervient.

En tenant compte **(42a)** et **(43a)** et à savoir que l’air est inactif (inerte) et aussi les hypothèses simplificatrices.

Le terme correspond à l’accélération phénoménologique du constituant «i». Ce terme permet de prendre en compte les différents régimes et domaines d’écoulements susceptibles de se produire au sein du phosphate lors du séchage. Dans ce cas, on fait l’hypothèse que les accélérations de la phase  sont négligeables devant le terme de pression de la phase. Ainsi que l’accélération de la pesanteur gj.

L’équation **(202)** devient

 **(202a)**

A partir de bilan d’entropie **(202 a)** et de la loi ou principe de Curie on obtient:

* La loi de filtration de la phase liquide à travers le squelette;

 ***(217 a)***

* La loi de filtration de la phase gazeuse à travers le squelette;

** ***(221 a)***

* La loi de diffusion de la vapeur au sein de la phase gazeuse;

 ***(223 a)***

* Loi de changement de phase d’un état liquide à l’état vapeur et réciproquement;

 ***(225 a)***

D’après la relation **(III. 72)** et les définitions des masses volumiques, la densité volumique d’énergie interne d’un constituant *i* peut se mettre sous la forme:

 ***(228)***

De l’équation ***(228)***, en prenant en compte un volume macroscopique unité (Ω = 1), découlent deux autres relations **[21; 22]**:

* Relation intégrale de Gibbs:

 ***(229)***

* Relation de Gibbs:

 ***(230)***

L’écriture de la différentielle totale exacte de la densité volumique d’énergie interne ***(229)*** donne:

 ***(231)***

Par combinaison des relations **(230)** et **(231)**, on retrouve la relation de Gibbs-Duhem sous la forme:

 ***(232)***

En phase liquide, lors d’une transformation isotherme (*dT*=0), la relation **(232)** peut se mettre sous la forme:

 ***(233)***

L’enthalpie libre massique, dans le cas du constituant liquide, peut alors s’écrire sous la forme:

 ***(234)***

où est une constante qui ne dépend que de la température.

En phase vapeur, lors d’une transformation isotherme (dt = 0) et sous l’hypothèse que la vapeur se comporte comme un gaz parfait **(\*\*\*\*)**, l’enthalpie libre massique de ce constituant s’écrit:

 ***(235)***

L’enthalpie libre massique, dans le cas du constituant vapeur, peut alors s’écrire sous la forme:

 ***(236)***

Où  est une constante qui ne dépend que de la température et une pression de référence.

À l’état d’équilibre thermodynamique, où la pression de vapeur régnante est , les enthalpies libres massiques du liquide et de la vapeur sont égales. On peut alors écrire d’après **(236)**:

 ***(237)***

Où est définie par:

 **(238)**

A partir de **(236)**, **(237)** et **(238)** on trouve:

 **(239)**

D’après **(239)** et en prenant en compte les flux de filtration des phases liquide **(217.a)** et gazeuse **(221. a)** ainsi que le flux de diffusion de la vapeur **(223. a)**, le flux de changement de phase **(225. a)** peut s’écrire par les paramètres précédents.



Avec





**

A partir des équations de bilan des masses on trouve la variation de l’humidité dans le phosphate.

**III. 7. 2- La calcination d’un milieu granulaire biphasique**

Dans la cas de la calcination nous considérons que la loi du au changement de phase eau – vapeur n’intervient pas.

En plus, en tenant compte **(42.a)** et **(43.a)** et aussi les hypothèses simplificatrices.

Le terme correspond à l’accélération phénoménologique du constituant «i». Ce terme permet de prendre en compte les différents régimes et domaines d’écoulements susceptibles de se produire au sein du phosphate lors de la calcination. Dans ce cas, on fait l’hypothèse que les accélérations de la phase  sont négligeables devant le terme de pression de la phase. Ainsi que l’accélération de la pesanteur gj.

L’équation **202** devient en tenant compte **(16);**

**

***(202 b)***

A partir de bilan d’entropie **(202 b)** et de la loi ou principe de Curie on obtient:

* La loi de filtration de la phase gazeuse à travers le squelette;

 ***(221 b)***

* La loi de diffusion des constituants air et vapeur au sein de la phase gazeuse;

*****(223 b)***

* La loi de réaction chimique due au dégagement de dioxyde de carbone et de l’air;

 **(225 b)**

: est le coefficient phénoménologique lié au réaction lors de la calcination.



D’après **(225 b)** et en prenant en compte le flux de diffusion de dioxyde de carbone **(223 b)** peut s’écrire le flux de la réaction par les paramètres précédents.

A partir des équations de bilan des masses on trouve la variation de la masse volumique où la densité des constituant des milieux granulaires.

**Calcination du phosphate**

**Pr : perte au feu**

** : Le variable d’avancement**

Les applications industrielles de la cinétique hétérogène sont nombreuses et diverses. Nous prenons comme exemple le traitement thermique des phosphates.

Les processus physico-chimiques pendant la calcination des phosphates font intervenir des processus hétérogènes souvent très complexes grâce à la diversité des propriétés physico-chimiques et la complexité des phosphates comme matière primaire. Ils contiennent, selon les propriétés recherchées, des proportions variables de l’apatite, la dolomite la calcite, le quartz, le carbone organique et autres.

La cinétique des réactions chimiques qui se produisent au sein des systèmes chimiques hétérogènes présente des caractéristiques spécifiques.

Le caractère hétérogène des systèmes considérés implique notamment que plusieurs des processus et étapes réactionnelles se déroulent au niveau des interfaces qui délimitent et séparent les diverses phases du système réactionnel. Le rôle et l'influence des étapes et processus interfaciaux sont des éléments fondamentaux de la cinétique hétérogène. Cette influence se traduit également par le rôle très important de la forme et de la taille des réactifs et produits de réaction qui déterminent l'étendue des zones interfaciales et leur éventuelle variation.

 **(137)**

 **(138)**

 **(139)**

 **(140)**

** (141)**

**Caractéristiques minéralogiques du phosphate brut (%)**

|  |
| --- |
| Apatite 90Calcite 2.6Dolomite 1.8argiles 1.2Quartz 1.4Matière Organique 2.8Silice amorphe 0.2Pyrite 0.3 |

**Les réactions contribuent à l’émission de CO2**

Les réactions qui contribuent à l’émission de CO2 dans les conditions de la calcination sont.

**a. La décomposition des carbonates:**

* Décomposition de la dolomite

CaMg(CO3)2 → CaO +MgO + 2CO2

* Decomposition de la calcite

CaCO3 ———> CaO + CO2

**b. L’oxydation du carbone organique**

L'oxydation du carbone peut conduire à la formation de CO et CO2. Deux réactions indépendantes suffisent pour rendre compte des évolutions d'un système constitué de C, O2, CO et CO2. C'est le cas des deux réactions suivantes :

 Corg + O2 ———> CO2

 Corg + 1/2 O2 ———> CO

La calcination du phosphate se traduit par le dégagement du gaz CO2 formé doit pouvoir se dégager librement pour que la réaction progresse. Il en résulte un solide poreux permettant la circulation de CO2, ce qui est effectivement s'accompagne d'une réduction de volume.

Pour garder le volume constant on ajoute continûment le phosphate.

**V. 6. 3- étude expérimentale de la calcination d’un milieu granulaire carbonaté**

*** ***

C + O2 → CO2 

****



Les données expérimentales de la calcination nous permettent d’étudier l’évolution

**Model de transfert de matière en milieu polyphasique disperse avec prise en compte des réactions chimiques**

**Pr : perte au feu**

** : Le variable d’avancement**

Les applications industrielles de la cinétique hétérogène sont nombreuses et diverses. Nous prenons comme exemple le traitement thermique des phosphates.

Les processus physico-chimiques pendant la calcination des phosphates font intervenir des processus hétérogènes souvent très complexes grâce à la diversité des propriétés physico-chimiques et la complexité des phosphates comme matière primaire. Ils contiennent, selon les propriétés recherchées, des proportions variables de l’apatite, la dolomite la calcite, le quartz, le carbone organique et autres.

La cinétique des réactions chimiques qui se produisent au sein des systèmes chimiques hétérogènes présente des caractéristiques spécifiques.

Le caractère hétérogène des systèmes considérés implique notamment que plusieurs des processus et étapes réactionnelles se déroulent au niveau des interfaces qui délimitent et séparent les diverses phases du système réactionnel. Le rôle et l'influence des étapes et processus interfaciaux sont des éléments fondamentaux de la cinétique hétérogène. Cette influence se traduit également par le rôle très important de la forme et de la taille des réactifs et produits de réaction qui déterminent l'étendue des zones interfaciales et leur éventuelle variation.

Les lois de conservations s’écrivent comme suit:

* Conservation de masse de la phase fluide



 Pour milieu sec: f = l + g = g



* Conservation de masse de la phase solide



Relation entre la masse volumique apparente et la masse volumique réelle.

ρa: masse volumique apparente du milieu.

ρr: masse volumique réelle du milieu.





















**1. Variables physico-chimiques**

**a- Variable d’avancement**

**a-1. Bilan massique**

**Soit P1, P2, P3, P1,…….., Pn les n constituants chimiques qui participent aux réactions:**

****

**Le variable d’avancement :**

**: L’évolution du nombre de mole du mélange;**

**On écrit :  ou  avec **

**Pour un système polyphasique de r équations**

** : la masse totale est conservative**

****  : L’avancement de la réaction r

b. Affinité et potentiel chimique

\* pour un système d’une phase

****

\* pour un système polyphasique

****

**2. Equation du model**

**a. Bilan de masse**

**a.1 : Equation de bilan de masse pour un constituant i de la phase α**

****

**En introduisant le flux de diffusion, on écrit :**

****

**a.2: Expression de  en fonction de **

****

****

**Avec, Donc **

**La vitesse de la réaction: rr**

****

**Ceci implique **

**On écrit le bilan de masse pour l’ensemble du milieu.**

****

**LES HYPOTHESES**

**LES HYPOTHESES**

**Phénomènes pris en compte:**

**1. Milieu diphasique : milieu sec (Solide, gaz);**

**2. la phase gazeuse est un mélange des gaz parfaits**

**3. La phase solide est supposée indéformable;**

**4. Le de pesanteur gk est constant;**

**6. La température est constante dans le milieu (800°C);**

**7. la filtration de la phase gazeuse a travers la phase solide;**

**8. Diffusion de constituants au sein de la phase gazeuse**

**9. les réactions chimiques se fait au sein de l’interface solide-gaz**

**1. Milieu diphasique (solide + gaz): milieu sec;**

**2. la phase gazeuse est un mélange des gaz parfaits (air, CO, CO2);**

**3. La phase solide est supposée indéformable;**

**4. Le de pesanteur gk est constant;**

**6. La température est constante dans le milieu (800°C);**

**a. Bilan de masse**

**a.1 : Equation de bilan de masse pour un constituant i de la phase α**

****

**En introduisant le flux de diffusion, on écrit :**

****

**a.2: Expression de  en fonction de **

****

****

**Avec, Donc **

**La vitesse de la réaction: rr**

****

**Ceci implique **

**On écrit le bilan de masse pour l’ensemble du milieu.**

****

**II. Relations phénoménologiques**

**1. Relation phénoménologique de la filtration;**

**1.1. La phase gazeuse;**

**** Avec P0: Pression de référence

****

****

** Avec  et **

**2. Relation phénoménologique de diffusion**

****

**2. a. Pour la phase gazeuse.**

** Avec **

****

**Le flux global d’un constituant est donné par:**

****

**Les grandeurs accessibles aux mesures sont:**

****

****

****

****

****

****

****

****

**L’équation de bilan de matière s’écrit dans la phase gazeuse sous la forme**

****

****

****

**Pour la phase gazeuse on écrit: **

**Pour une unité de volume, on écrit**

****

**2. b. Pour la phase solide**

****

**Pour la phase solide **

**Pour une unité de volume, on écrit: **

**Les réactions contribuent à l’émission de CO2.**

1. • de composition de la dolomite

CaMg(CO3)2 → CaO +MgO + 2CO2  H=710kcal/kg CO2

1. • décomposition de la calcite

CaCO3 ———> CaO + CO2 H=965kcal/kg CO2

 50%

 **C + O2 CO2 + 394 KJ/ mole**

 50%

**C +1/2 O2 CO + 111 KJ/ mole**

 (42)

**III. 8- Discussions et analyses**

Nous avons présenté, ici, les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes liés au transport de matières et de l’énergie dans le milieu granulaire carbonaté à haute température y compris des interactions mises en jeu. Il s’agit des équations macroscopiques du problème thermo-hydro-chimio-mécanique dans le milieu triphasique à partir de: l’équation d’équilibre du système, de la loi de comportement du système, des équations de conservation de la masse et des transferts des constituants du milieu et aussi de l’équation de l’énergie du système. Cette modélisation est entièrement couplée dans laquelle toutes les inconnues du système sont peuvent obtenir simultanément par simulation numérique.

En effet, on fait apparaître six termes dissipatifs de natures différentes:

- Une dissipation intrinsèque faisant intervenir l’entropie massique *s*, l’enthalpie libre massique *g* et la densité massique d’énergie libre Ψ et déformation des squelette;

- Une dissipation associée au phénomène de conduction de chaleur dans le milieu;

- Une dissipation associée au phénomène de filtration de la phase liquide;

- Une dissipation associée au phénomène de filtration de la phase gazeuse;

- Une dissipationassociée au phénomène de diffusion des constituants vapeur, air et dioxyde de carbone au sein de la phase gazeuse;

- Les dissipations associées aux phénomènes du changement de phase et aux réactions chimiques de la matière organique et des carbonates dus au dégagement de la vapeur et de dioxyde de carbone;

A partir de ces dissipations, nous avons obtenus les lois phénoménologiques de transport: loi de Fourier (conduction de chaleur), loi de Darcy généralisée (filtration de phases), loi de Fick (diffusion), loi de changement de phase et de l’avancement des réactions chimiques associées au dégagement de dioxyde de carbone et au contribution de l’air dans la calcination. L’écriture de cette inégalité fait également apparaître un terme dissipatif lié au comportement thermo-hydro-mécanique indispensable à la compréhension et au suivi de l’évolution des phénomènes associés.

Il apparaît que, les sollicitations thermiques à haute température ont un impact sur les sollicitations hydriques, mécaniques et chimiques. Elles peuvent provoquer des variations des propriétés qui sont en relation directe avec la cinétique chimique. Dans ce loi les déformations dues aux variations de la température et de la concentration du constituant chimique. Le transfert de l’eau liquide, de la vapeur d’eau et de dioxyde de carbone a été obtenu en utilisant la loi de Darcy généralisée. La diffusion, la convection et les réactions chimiques ont été envisagées pour modéliser le transfert du constituant chimique. La vitesse de migration de l’eau peut être changée par différents modes d’adsorption, basé sur la loi de Fourier. La conductivité thermique du système est proportionnelle à la conductivité thermique de chaque constituant et à sa fraction; elle dépend du carré de la température et de son coefficient phénoménologique. Le système granulaire est donc très sensible aux sollicitations thermiques. Par conséquent, les problèmes des milieux granulaires carbonatés peuvent modifier par les processus de transfert thermique dominé par les zones de contact où à travers les pores. Il convient de mentionner que le constituant chimique influe sur la distribution de la chaleur dans le milieu via l’existence de sa chaleur spécifique dans les équations thermiques et aussi par la convection de chaleur suite au changement de la vitesse d’eau due au potentiel osmotique et des gaz volatils. En autre, les accélérations phénoménologiques du liquide et des constituants gazeux apparaissant dans le model; nous ont permis de prendre en compte les différents régimes d’écoulements susceptibles de se produire au sein du milieu granulaire à haute température.

En outre, la capacité à intégrer les différentes interactions thermo-hydro-mécaniques locales à haute température offre un cadre conceptuel idéal pour analyser la sensibilité du comportement macroscopique des milieux granulaires à différents mécanismes physico-chimiques. Ceci nous a permis de penser à optimiser l’énergie utilisée lors de traitement thermique d’un milieu granulaire carbonaté.

**III. 9- Conclusion**

L’aspect du milieu granulaire représenté décrit le comportement du milieu granulaire carbonaté à haute température (sollicitation thermique) qui tend à modifier leurs comportements hydriques, chimiques et mécaniques. Cette étude des lois phénoménologiques a apporté un éclairage nouveau sur les couplages entre eux en fonction de la température et du temps lors de la calcination. La cinétique des réactions chimiques présente des caractéristiques spécifiques. Elle couvre une grande partie de la réactivité chimique qui est principalement irréversible. Donc, il est importantde noter que le dégagement de la matière organique et des carbonates à un impact sur les propriétés du produit fini.

**RÉFÉRENCES**

**[2]** G. Marsily. Quantitative Hydrogeology. Groundwater Hydrology for Engineers. Academic

Press, 1986.

**[3].** The method of volume averaging, Theory and applications of transport in porous media, Kluwer Academic Publishers, London, 1999.

**[4].** The classical field theories, Handbuch der Physik, Springer Verlag, Berlin,1960.

**[5]** S. R. De Groot and P. Mazur. Non-equilibrium thermodynamics. New York, dover edition, 1984.

**[6]** D. Jou, J. Casas-Vasquez, and G. Lebon. Extended irreversible thermodynamics. Berlin,

springer-verlag edition, 2001.

**[7]** Truesdell. Rational thermodynamics. New York, mcgrawhill edition, 1969.

**[8]** S. M. Hassanizadeh and W. G. Gray. Mechanics and thermodynamics of multiphase flow in porous media including interphase boundaries. Adv in Water Resources, 13(4) :169.186, 1990.

**[9]** L. S. Bennethum and J. H. Cushman. Multiphase, multicomponent theory for multiscale swelling systems with interfaces. part ii : Constitutive theory. Int. Journal Eng. Sci., 2(34):241.270,

1996.

**[10]** L. S. Bennethum. Three pressures in swelling porous media. Transport in porous media, 1(54) :1.34, 2004.

**[11]** W. G Gray and C. T. Miller. Thermodynamically constrained averaging theory approach for modeling flow and transport phenomena in porous medium systems: 1. motivation and overview. Advances in water Resources, 28:161.180, 2004.

**[12].** Theory of finite deformations of porous solids, Indiana University Mathematical Journal, Vol. 21, N° 7, pp. 597-620, 1972.

**[13].** Mécanique des milieux poreux, Technip, Paris, 1991.

**[14].** Couplages hydromécaniques en milieu poreux non saturé avec changement de phase : application au retrait de dessication, Thèse de Doctorat de l’ENPC, Paris, 1994.

**[15].** Couplages thermohydromécaniques en milieux poreux : application à la consolidation d’un sol non saturé, Thèse de Doctorat de l’Université Montpellier II, Montpellier, 1998.

**[16].** Thermodynamique des milieux continus, Entropie, N° 55, pp. 7-14, 1974.

**[17].** Sur la notion d’état local en rhéologie, thermodynamiques des comportements rhéologiques, Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Sciences et techniques de l’armement, Vol. 53, N° 4, 1979.

**[18].** Thermodynamique, Dunod, Paris, 1965.

**[19].** Étude comparée de diverses théories de thermodynamique du non équilibre, Entropie, N° 100, pp. 75-86, 1981.

**[20] P. GERMAIN** Mécanique tomes I et II, Ellipses, Paris, 1986.

[21] E. A. Guggenheim, Dunod, *Thermodynamique*, Paris (1965).

[22] Bénet J. C., 1981, *Contribution à l’étude thermodynamique des sols non saturés avec changement de phase*, Thèse d’Etat, Université Montpellier 2, 335 p.

**Discussion**

Phosphates comme un milieu granulaires à trois phases

Si on veut étudier le séchage

Si on veut étudier la calcination des phosphates sec

Notant que le phosphates doivent passer par un séchage puis une calcination;

** (93)**