



**HAL**  
open science

## Etude du mélange eau/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> dans les conditions de l'oxydation hydrothermale choix de l'équation d'état et ajustement sur des données expérimentales

G. Lemoine, H.-A. Turc, A. Leybros, J.-C. Ruiz, Y. Sommer de Gelicourt, H. Muhr

### ► To cite this version:

G. Lemoine, H.-A. Turc, A. Leybros, J.-C. Ruiz, Y. Sommer de Gelicourt, et al.. Etude du mélange eau/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> dans les conditions de l'oxydation hydrothermale choix de l'équation d'état et ajustement sur des données expérimentales. 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP 2017), Jul 2017, Nancy, France. cea-02434023

**HAL Id: cea-02434023**

**<https://cea.hal.science/cea-02434023>**

Submitted on 9 Jan 2020

**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.

# ÉTUDE DU MELANGE EAU/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> DANS LES CONDITIONS DE L'OXYDATION HYDROTHERMALE : CHOIX DE L'EQUATION D'ETAT ET AJUSTEMENT SUR DES DONNEES EXPERIMENTALES

Gaëtan LEMOINE<sup>1</sup>, Hubert-Alexandre TURC<sup>2</sup>, Antoine LEYBROS<sup>1</sup>, Jean-Christophe RUIZ<sup>1</sup>, Yann SOMMER DE GELICOURT<sup>3</sup>, Hervé MUHR<sup>4</sup>

1- CEA, DEN, DE2D, SEAD, LPSD, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

2- CEA, DEN, DE2D, SEAD, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

3- ANSYS France, Montigny-le-Bretonneux, France

4- Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy, France

\* Adresse courriel pour correspondance : [gaetan.lemoine@cea.fr](mailto:gaetan.lemoine@cea.fr)

Mots clés : Traitement de déchets nucléaires ; Oxydation hydrothermale ; Simulation numérique ; Equation d'état.

## Contexte

L'Oxydation HydroThermale (OHT) est une technologie étudiée depuis une vingtaine d'années au CEA, dans le but de développer un procédé de traitement d'effluents radioactifs organiques. En effet, l'OHT permet, grâce aux propriétés particulières de l'eau supercritique ( $T > 374$  °C,  $P > 221$  bar), d'obtenir une minéralisation complète des composés organiques, avec des temps de séjour très courts, permettant une mise en œuvre dans des procédés continus compacts. En contact avec un oxydant, les composés organiques sont rapidement convertis en CO<sub>2</sub> et en eau ; il n'y a pas de formation de NO<sub>x</sub> ni de SO<sub>x</sub> en raison de la température opératoire modérée (450 – 500 °C) par comparaison à des procédés d'incinération (1000 – 1100 °C).

Afin de prédire les phénomènes complexes, fortement couplés, se produisant dans un réacteur continu d'OHT, et d'aider à la conception et au dimensionnement de pilotes expérimentaux, un modèle numérique est développé depuis plusieurs années au Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD) du CEA. Le laboratoire dispose actuellement d'un modèle prenant en compte l'hydrodynamique, la thermique et la réaction de combustion, qui permet d'obtenir des profils de température au sein du réacteur, par exemple. Cependant, la précision de ce modèle peut encore être améliorée, notamment par le choix d'une équation d'état adaptée.

Parmi les différents paramètres influant sur la thermohydraulique du procédé, il a été mis en évidence que l'évolution isobare (à 300 bar) de la densité du mélange eau/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, dans l'ensemble du domaine de température auquel opère le procédé (30 – 700 °C) doit être affinée.

Le travail présenté se focalise sur le choix d'une équation d'état capable de décrire précisément ces variations de densité, puis sur l'ajustement de celle-ci sur des données expérimentales obtenues grâce à un dispositif *ad hoc*.

## Méthodes

Afin de prédire de manière précise l'évolution de la densité du mélange présent dans un réacteur d'OHT tout en limitant la ressource de calcul nécessaire, l'approche par équation d'état a été retenue, préférentiellement à l'utilisation de données tabulées par exemple. Parmi les différentes équations d'état cubiques décrites dans la littérature [1, 2], l'équation VTPR (Volume-Translated Peng-Robinson (éq. 1)) a été choisie pour sa capacité à représenter correctement la densité sur toute la gamme de température considérée [3]. Pour la description de la densité des mélanges, cette équation a été couplée à une loi de mélange quadratique (éq. 2).

$$P = \frac{RT}{v + c - b} - \frac{a\alpha(T)}{(v + c)^2 + 2b(v + c) - b^2} \quad (\text{éq. 1})$$

$$a\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}, \quad b = \sum_i x_i b_i, \quad c = \sum_i x_i c_i \quad (\text{éq. 2})$$

Ces équations comportent plusieurs paramètres ajustables : les translations de volume  $c_i$  peuvent être ajustées pour chaque corps pur  $i$ , et les paramètres d'interaction binaire  $k_{ij}$  permettent un ajustement sur des données de mélange. Ce travail d'ajustement, d'abord pour les corps purs puis sur des mélanges, a été réalisé. En ce qui concerne les corps purs, des données de référence NIST [4] ont été utilisées, mais pour les mélanges aucune donnée expérimentale n'a été identifiée dans la littérature pour nos conditions de pression (300 bar) et de température (30 °C à 700 °C).

Un dispositif *ad hoc* a donc été mis en place, consistant en une enceinte fermée à volume constant capable d'atteindre des valeurs élevées de pression et de température. Le principe des essais est d'introduire une quantité connue d'eau et de gaz (air ou mélanges  $N_2/CO_2$  selon les cas) dans le réacteur à pression et température ambiantes, puis de fermer le réacteur et de le chauffer progressivement. Du fait de l'augmentation de température, la pression augmente au sein du réacteur, jusqu'à atteindre la pression cible de 300 bar à laquelle la température est stabilisée. Cette température est relevée, permettant d'obtenir, pour chaque composition préparée, un couple température/densité à 300 bar.

## Résultats

Des points expérimentaux ont ainsi été obtenus, pour des mélanges ternaires  $H_2O/N_2/O_2$  et  $H_2O/N_2/CO_2$ , à une pression constante de 300 bar et pour des compositions variées, de manière à être représentatif des différentes compositions pouvant être rencontrées dans un procédé d'OHT.

Les différents paramètres ajustables de l'équation VTPR (translations de volume et surtout coefficients d'interaction binaire) ont alors été ajustés sur ces points  $T/\rho$  à 300 bar : ils ont été choisis de manière à minimiser l'erreur moyenne entre les points expérimentaux et les prédictions numériques.

Le choix de cette équation VTPR ainsi que son ajustement sur des données expérimentales permet *in fine* un bon accord entre les densités prédites par l'équation et celles obtenues expérimentalement. Les erreurs moyennes obtenues sont en effet de l'ordre de 4 %, ce qui représente une amélioration très significative si on les compare, par exemple, aux résultats obtenus *via* une équation Peng-Robinson simple, avec des paramètres d'interaction binaire issus de la littérature [5], pour lesquels l'erreur moyenne est de 12 %.

## Perspectives

Cette équation d'état VTPR ajustée sur des données expérimentales devra ensuite être intégrée à la simulation numérique de l'OHT, réalisée avec le logiciel Fluent. Cela se fera à l'aide d'une UDF (fonction définie par l'utilisateur), de manière à s'assurer d'un bon couplage entre l'expression de la densité calculée par VTPR et les différentes équations de transport résolues par le logiciel (dont une grande partie fait intervenir la densité).

## Références :

- [1]. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 1972, 27:1197-1203.
- [2]. Peng DY, Robinson DB. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 1976, 15:59-64.
- [3]. Lieball KS. Numerical Investigations on a Transpiring Wall Reactor for Supercritical Water Oxidation. Thèse, Swiss Federal Institute of Technology Zurich 2003.
- [4]. Propriétés thermophysiques des systèmes fluides. 2016. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [5]. Queiroz JPS. On the Development of Computational Tools for the Modeling and Simulation of SCWO Process Intensified by Hydrothermal Flames. Thèse, Universidad de Valladolid 2014.