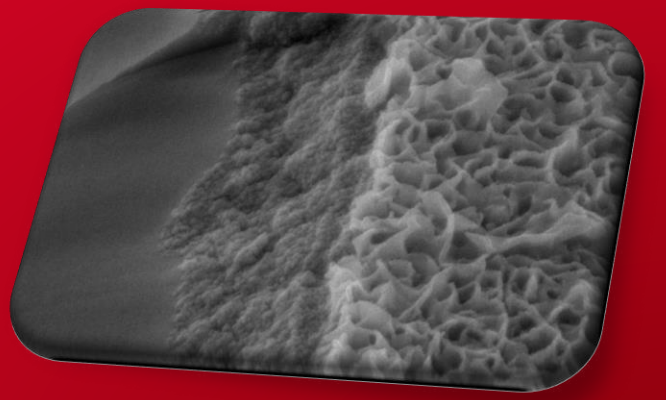
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



MODÉLISATION DU PROCESSUS DE PASSIVATION

DANS UN CODE CHIMIE-TRANSPORT

Pierre FRUGIER

CEA/DEN/DTCD/SECM/LCLT, Marcoule

pierre.frugier@cea.fr

www.cea.fr

Pourquoi ?

Comment ?

Pour quels résultats ?

CONTEXTE: LES LOIS DE DISSOLUTION

$$r_\phi = k_\phi \prod_i a_i^{-n_{ij}} \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{\sigma RT}\right)\right)$$

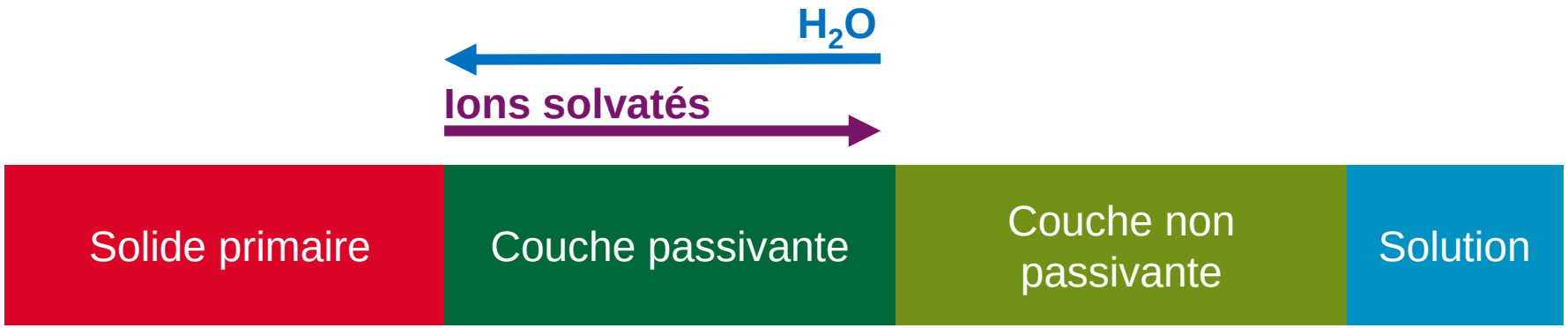
Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982

- Origine du formalisme : existe une réaction retour de condensation
- Questionnements associés:
  - Applicabilité à une réaction globale somme de processus élémentaires - Gin et al. Chem. Geol 2008 -
  - Terme d'affinité : issu de la composition du minéral primaire ou ne prend en compte que les éléments capables de condenser sur la surface ? – Oelkers et al. GCA 2001 -
  - Forme mathématique de la fonction d'affinité f(A) ? - Schott, Oelkers et al. CR Geoscience 2012 -
  - Effet de l'hétérogénéité de la surface ? - Fischer & Luttge, E&P S. 2017-
  - Effet de l'orientation cristallographique ? - Daval GCA 2017-
  - Effet de la passivation ?

CAS D'UNE COUCHE PASSIVANTE

- Observation expérimentale :
  - L'épaisseur de la couche croit en $\sqrt{t}$

    lorsque la solution est saturée et qu'elle n'est plus dissoute par sa surface externe
  - Epaisseur couche passivante ↑ ⇒ Dissolution minéral primaire ↓
  - Un processus multi-élémentaire



- Ce qui va suivre est applicable quels que soient…

La nature du solide
Verre
Métal
Minéral multi-élémentaire

La structure
Amorphe
Cristallisée

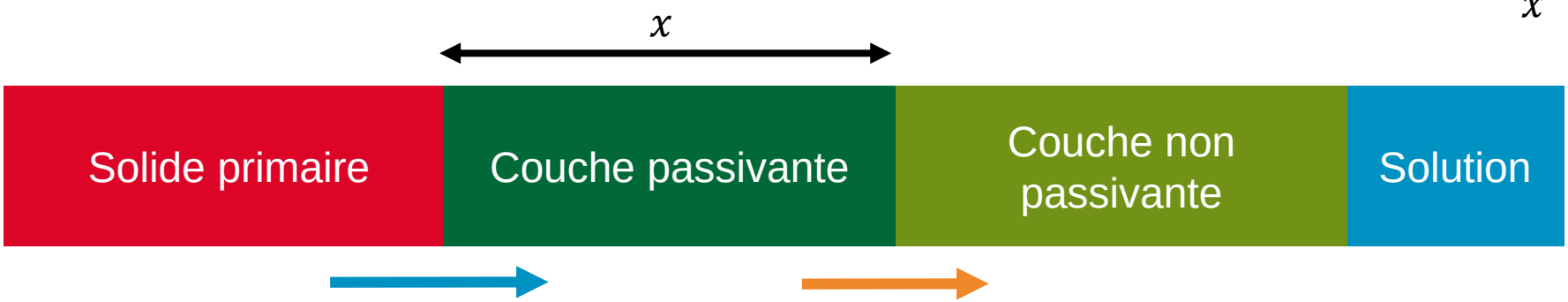
Le mécanisme de formation
Précipitation
Dissolution partielle
Condensation locale

Les propriétés de transport
10^{-20} - 10^{-9} m²/s

LA CINÉTIQUE DÉCROIT AVEC L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE PASSIVANTE : $r_1 = \frac{A}{x}$

- **x = Epaisseur de la couche passivante**

- Loi de Fick $J = -D\frac{\Delta C}{x}$



Cinétique d'altération du minéral primaire fonction de l'épaisseur x

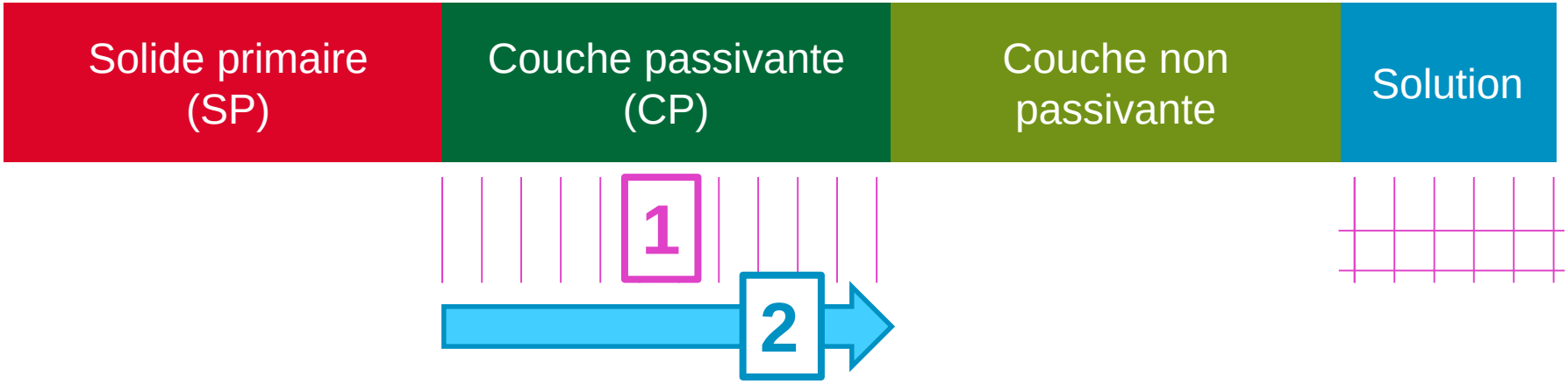
$$r_1 = \frac{A}{x}$$

Cinétique de dissolution de la couche passivante

$$r_2 = k\left(1 - \frac{Q}{K}\right)$$

- **A:**
  - Simple à mesurer avec x et r_1.
  - Intègre le transport concomitant de nombreux éléments
  - Intègre l'effet de gradients de concentration difficilement accessibles
  - Des processus de transport complexes (ruptures de liaisons, transport de charges…)

DEUX APPROCHES DE MODÉLISATION



- 1. Modèle chimie-transport / moléculaire à l'intérieur de la couche :
  - Avantages :
    - Modélisation explicite
    - Outil de compréhension
  - Inconvénients :
    - Mécanismes sous jacents incompris
    - Complexité numérique Échelle du nm vs échelle du cm pour le transport dans la solution

→ Cf. conférence de O. Bildstein "Coupling reactive transport models with specific alteration models for engineered materials: the example of steel corrosion relative to glass & iron interactions"

- 2. Modélisation du flux arrivant en solution :
  - Avantages :
    - Simple
    - Se focalise sur l'effet de la couche passivante sur la géochimie de la solution et son effet rétroactif sur sa dissolution
  - Inconvénients :
    - Modélisation implicite

Pourquoi ?

Comment ?

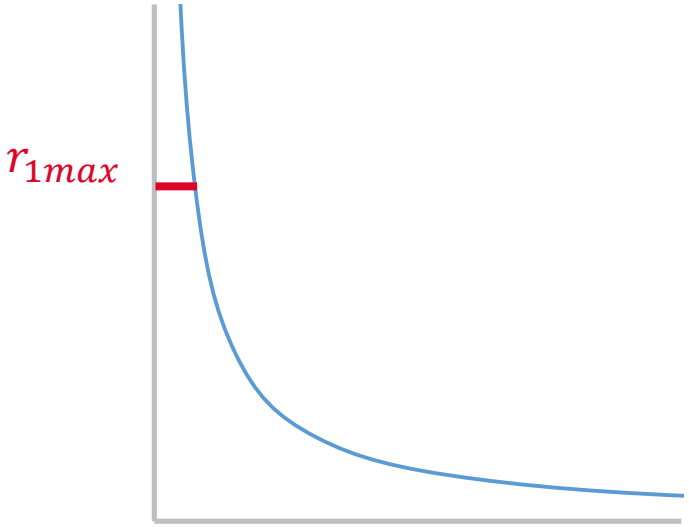
Pour quels résultats ?

PREMIERS INSTANTS t = 0

- La cinétique d'hydrolyse des liaisons des éléments mobile est bornée
- t = 0 → x =0 → $r_1 = r_{1max}$

$$\cancel{r_1 = \frac{A}{x}}$$

$$\boxed{r_1 = \frac{r_{1max}}{1 + x\frac{r_{1max}}{A}}}$$



COMPARAISON AVEC LE FORMALISME ISSU D'UNE RÉSOLUTION DE LA LOI FICK

→ Cas d'une dissolution nulle de la couche passivante $r_2=0$

- **Seconde loi de Fick résolue :**
  - pour un milieu semi-infini
  - avec un coefficient de diffusion constant D
  - avec un gradient de concentration égal à la concentration C_0 d'un élément mobile dans le verre
  - Dérivation / x pour calculer le flux en x=0
  - Intégration dans le temps du flux traversant la surface S et se diluant dans le volume de solution V pour y avoir la concentration C_f
  - Notion d'épaisseur équivalente « x » issu d'un simple bilan de matière
  - Résultat pour x avec ces hypothèses :
- **Intégration de** $r_1 = \frac{A}{x}$ **conduit à :**

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$C(x,t) = C_0\, erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$J_{x=0} = \left(-D\frac{dC}{dx}\right)_{x=0}$$

$$C_f(t) = \frac{S}{V}2C_0\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

$$x = \frac{C_f V}{C_0 S}$$

$$x = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{D_{fick}t}$$

$$x = \sqrt{2At}$$

→ Choisir la constante D conduit à préférer le formalisme :

$$r_1 = \frac{r_{1max}}{1 + x\frac{r_{1max}}{D\frac{\pi}{2}}}$$

IMPLÉMENTATION DU MODÈLE DANS LE CODE

Modèle

- **Variable:**

x (m) épaisseur

- ***Equation:***

r_1 (m/s)

$$r_1 = \frac{r_{1max}}{1 + x\frac{r_{1max}}{D\frac{\pi}{2}}}$$

$\Leftrightarrow$

Code (Hytec, Crunchflow*, Phreeqc**…)

- **Variable:**

C_{CP} (mol/m^3) Concentration en mol de couche passivante /m^3

** Crunchflow a été modifié pour permettre de prendre en compte les concentrations des minéraux dans les équations cinétiques (O. Bildstein, CEA)*
*** en cours (M. Debure BRGM)*

- **Equation**: Monod (inhibition)

r_m (mol/m²/s)

$$r_m = k_m \frac{K_{in}}{K_{in} + C_{PL}}$$

RELATION ÉPAISSEUR-CONCENTRATION

- x = f(C): des [m] aux [mol/m^3]

$$\rho_{CP}\, x_{CP}\, S = C_{CP}\, V$$

ρ_{CP} [mol$_{PL}$/m$^3_{PL}$], densité du solide primaire
x_{CP} épaisseur de la couche passivante
S surface d'échange

$$x_{CP} = \frac{C_{CP}}{\rho_{CP}\, S/V}$$

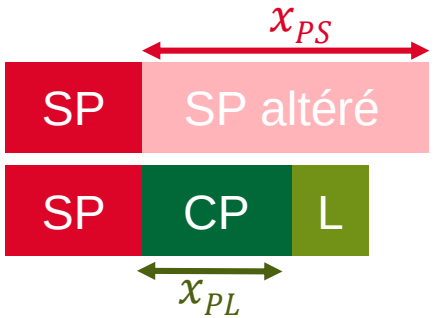
C_{CP} [mol$_{PL}$/m$^3_{H2O}$] Concentration de couche passivante
V volume du fluide

$$\boxed{x_{CP} = \frac{C_{CP}}{\rho_{CP}\, Sp\, C_{SP}}}$$

Surface couche passivante = surface solide primaire
S_p [m^2/mol$_{SP}$], surface spécifique du solide primaire
C_{SP} [mol$_{SP}$/m$^3_{H2O}$] Concentration du solide primaire
S/V [m^{-1}] Surface du solide primaire sur volume de solution
$S/V = S_p C_{SP}$

SOLIDE PRIMAIRE → COUCHE PASSIVANTE
RAPPORT DES ÉPAISSEURS & PRISE EN COMPTE DE LA CHIMIE

- Bilan de masse des éléments



$$F_i = \frac{i_{CP}\,\rho_{CP}\,x_{CP}}{i_{SP}\,\rho_{SP}\,x_{SP}}$$

F_i	fraction de "i" restant dans la CP
i_{SP}	[mol_i/mol_{PS}], fraction molaire de i dans SP
ρ_{SP}	[mol_{PS}/m^3], densité molaire du SP
x_{SP}	Epaisseur du SP
i_{CP}	[mol_i/mol_{PL}], fraction molaire de i dans CP
ρ_{CP}	[mol_{PL}/m^3], densité molaire de la CP
x_{CP}	Epaisseur de la CP

- Example simple : cas de…
  - CP occupe le volume du SP altéré : $x_{CP} = x_{SP}$
  - Un élément du SP est entierement retenu dans la CP : $F_i = 1$

…alors l'équation donne la densité de la CP

$$\rho_{CP} = \frac{i_{SP}}{i_{CP}}\,\rho_{SP}$$

- Cas général :
  - La chimie de la CP donne F_i et ρ_{CP}
  - L'équation donne $x_{CP} = f(x_{SP})$

$$x_{CP} = \left(F_i \frac{i_{SP}\,\rho_{SP}}{i_{CP}\,\rho_{CP}}\right) x_{SP}$$

RÉSUMÉ DES ÉQUATIONS

- Modèle

$$r_1 = \frac{r_{1max}}{1 + x_{PS}\frac{r_{1max}}{A\frac{\pi}{2}}}$$

- Code

$$r_m = k_m \frac{K_{in}}{K_{in} + C_{CP}}$$

- Relation concentration épaisseur

$$x_{CP} = \frac{C_{CP}}{\rho_{CP}\, Sp\, C_{SP}}$$

- Chimie de la CP

$$x_{CP} = \left(F_i \frac{i_{SP}\,\rho_{SP}}{i_{CP}\,\rho_{CP}}\right) x_{SP}$$

- **Ainsi :**

$$\boxed{k_m = r_{1max}}$$

$$\boxed{K_{in} = \frac{D\frac{\pi}{2}}{r_{1max}} F_i \frac{i_{SP}}{i_{CP}} \rho_{SP}\, S_p C_{SP}}$$

IMPLÉMENTATION

- Réactions solide-solide parfois impossibles à écrire dans un code

- Aussi la réaction de diffusion 1 est implémentée en deux temps 3 + 4

3: Dissolution congruente du SP

4: Précipitation de la CP

CODE DE CALCUL

- Exigences portant sur le code
  - Disponibilité du formalisme de l'équation de Monod (inhibition)
  - Intérêt pour un pas de temps de calcul adaptatif
    - Premiers instants : x petit requiert un pas de temps court

    → plus la dissolution est lente, plus le calcul est rapide

- Codes disponibles
  - HYTEC : OK
  - CrunchFlow: OK - Olivier Bildstein (CEA)
  - Phreeqc en cours

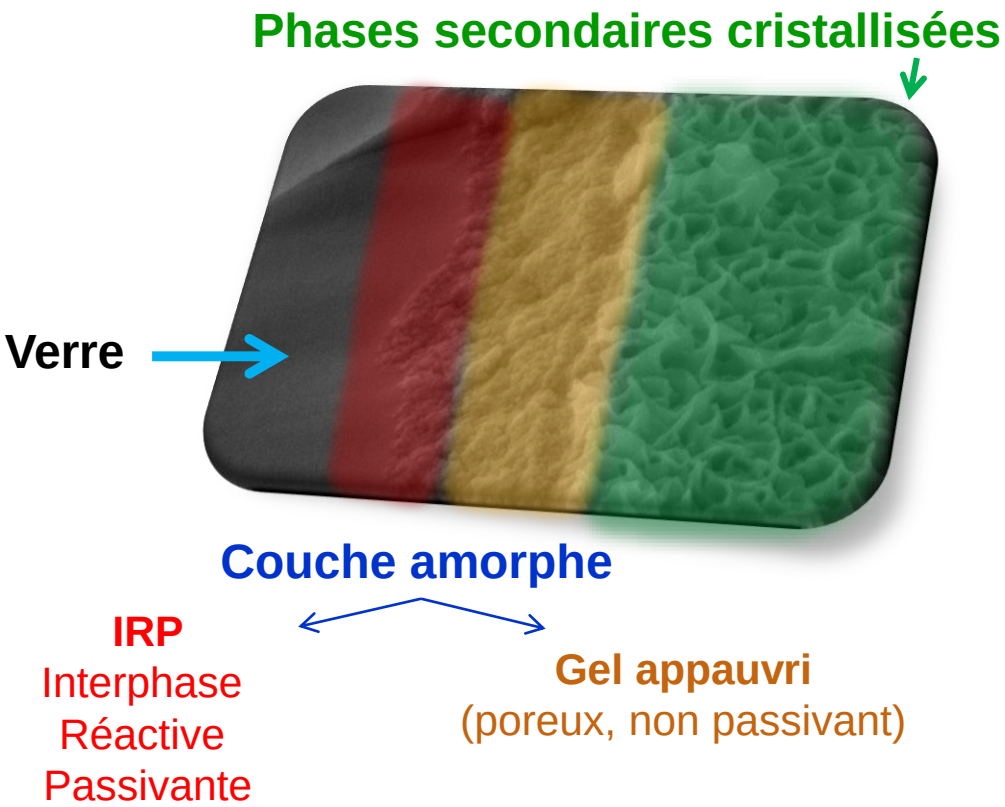
- **Développement récent pour décrire les variations de composition de la CP lorsque change la composition du fluide.** Il est désormais possible de prendre en compte plusieurs compositions de CP et les propriétés de transport associées via une généralisation du formalisme de Monod implémentée à cet effet dans HYTEC par Jérome Corvisier (Ecole des Mines).

Pourquoi ?

Comment ?

Pour quels résultats ?

CAS DU MODÈLE D'ALTÉRATION DES VERRES GRAAL (Glass Reactivity in Allowance for the Alteration Layer)



	Phases secondaires cristallisées
Fe	Fe-silicate: $Na_{0.33}Fe_2Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$
Ni	Ni-silicate: $Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
Zn	Zn-silicate: $Zn_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
Mg	**Mg-silicate:** $Mg_4\ Si_6\ O_{15}\ (OH)_2 \cdot 6(H_2O)$ Brucite: $Mg(OH)_2$ Mg carbonates: $MgCO_3$
Ca	Ca carbonates: $CaCO_3$
Mo	Powellite: $CaMoO_4$
P	Hydroxylapatite: $Ca_5(PO_4)_3(OH)$

Couche amorphe = IRP + Gel appauvri

$SiO_2\mathbf{Ca}(OH)_2$
$SiO_2\mathbf{Al}(OH)_3Na(OH)$
$SiO_2\mathbf{Zr}(OH)_4(Na(OH))_2$
$SiO_2(\mathbf{Al}(OH)_3)_3(Ca(OH)_2)_{1.5}$
$SiO_2\mathbf{Zr}(OH)_4Ca(OH)_2$
$\mathbf{Si}O_2Al_{0.033}(OH)_{0.1}$

Gel appauvri

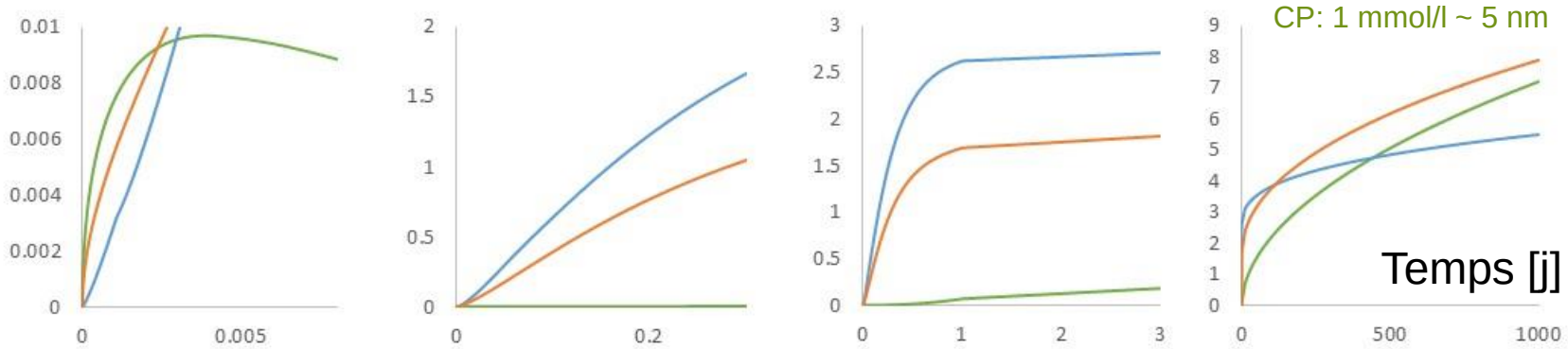
IRP

Construction d'un système de pôles pour rendre compte de la composition & de la solubilité de la couche amorphe →

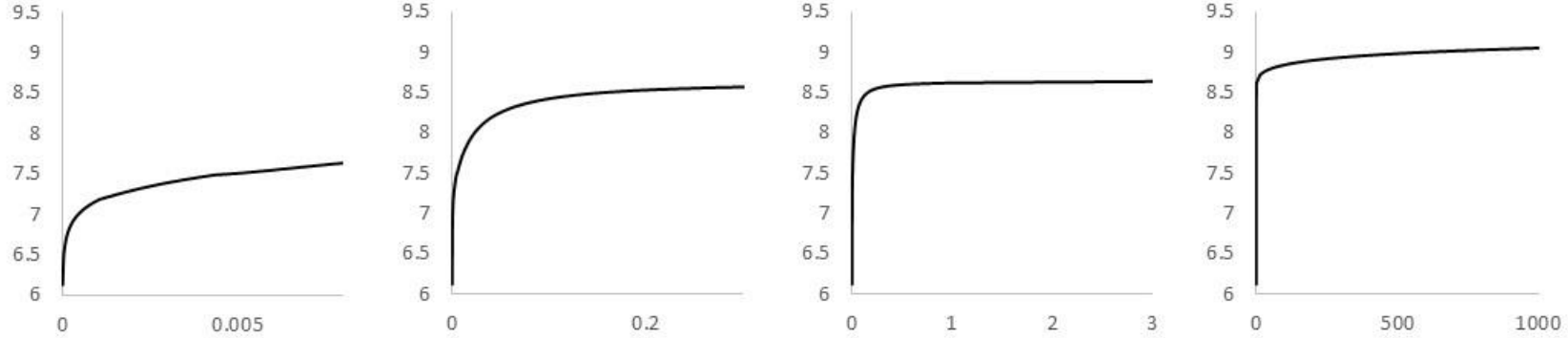
RÉSULTAT DE GRAAL : SON68, 80 CM^{-1}, 90°C, SYSTÈME FERMÉ
MÉCANISMES PRÉDOMINANTS ET ÉCHELLES DE TEMPS

Time	t = 500 s.	t = 12 h.	t = 3 d.	t > 3 y
Mécanismes prédominants	Interdiffusion	Dissolution	Saturation	Interdiffusion

[B] mmol/l
[Si] mmol/l
PL mmol/l

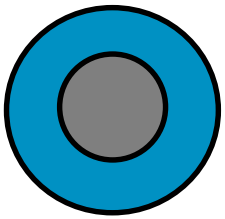


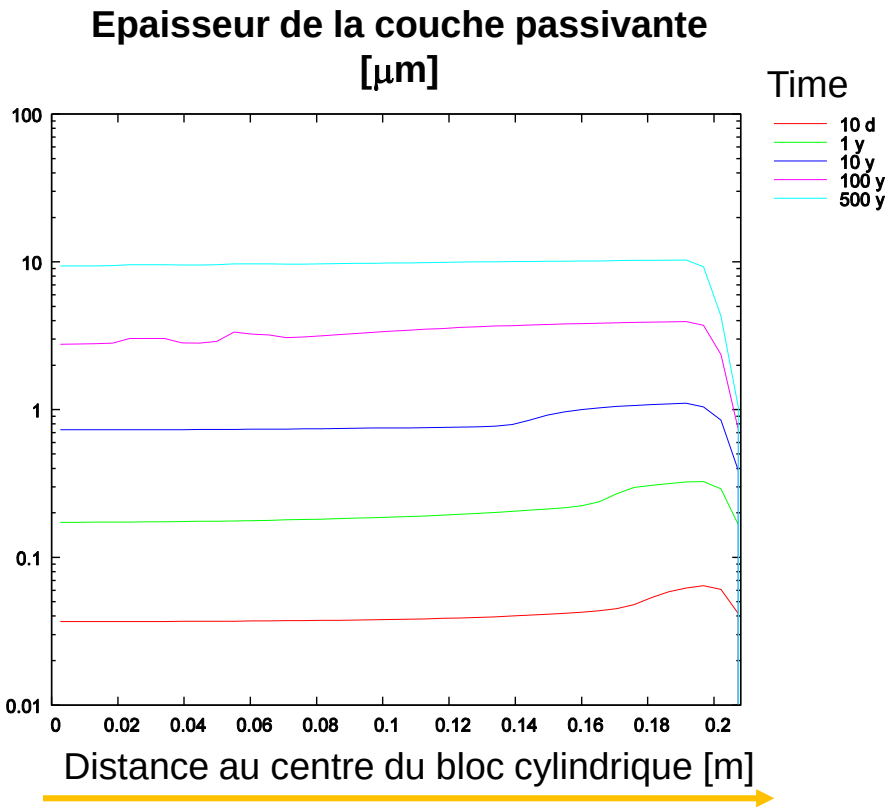
pH

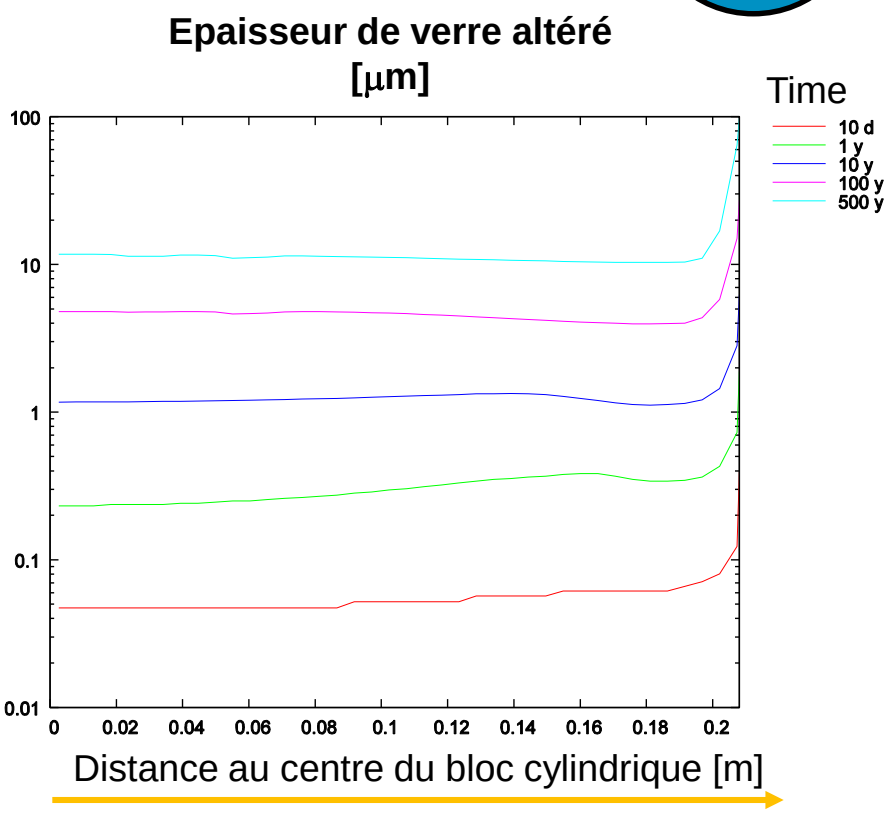


RÉSULTAT DE GRAAL : EPAISSEUR DE VERRE ALTÉRÉ ET DE COUCHE PASSIVANTE EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA POSITION

- Cas d'un bloc de verre fracturé dans un environnement d'eau de site et un transport diffusif







⇒ proche de la surface externe du bloc de verre, la CP est fine et l'épaisseur de verre altéré grande.

CONSÉQUENCE DE LA PASSIVATION SUR LA CHIMIE DE LA SOLUTION: [C] = f ($\frac{S}{V}\sqrt{t}$)

- Pendant le régime diffusif : flux de matière proportionnel à $\sqrt{t}$ & $\frac{S}{V}$
- Conséquences : $\frac{S}{V}$ = Rapport Surface de solide sur volume de solution

Cas d'un verre

$\frac{S}{V}\sqrt{t}$ ↑

pH ↑ ***Pour les verres riches en Na***

[Si] ↑

Précipitation phases secondaires silicatés ↑

Altération du verre ↑

Cas d'un métal

$\frac{S}{V}\sqrt{t}$ ↑

Eh ↓ $xFe + yH_2O = Fe_xO_y + y\,H_2(g)$

[Fe] ↑

Minéraux secondaires ↑

Corrosion métallique ↑