



**HAL**  
open science

# Modélisation thermodynamique des solutions d'acides sulfurique et phosphorique en présence du minerai de phosphate : applications à l'encrassement, à la cristallisation et à l'optimisation multicritère d'une unité industrielle de production d'acide phosphorique

Ilias Bouchkira

## ► To cite this version:

Ilias Bouchkira. Modélisation thermodynamique des solutions d'acides sulfurique et phosphorique en présence du minerai de phosphate : applications à l'encrassement, à la cristallisation et à l'optimisation multicritère d'une unité industrielle de production d'acide phosphorique. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0056 . tel-03794762

**HAL Id: tel-03794762**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03794762>**

Submitted on 3 Oct 2022

**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.



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)  
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Modélisation thermodynamique des solutions d'acides  
sulfurique et phosphorique en présence du minerai de  
phosphate : applications à l'encrassement, à la  
cristallisation et à l'optimisation multicritère d'une unité  
industrielle de production d'acide phosphorique**

**THÈSE**

présentée et soutenue publiquement le 26 avril 2022

pour l'obtention du

**Doctorat de l'Université de Lorraine**

**Spécialité Génie des Procédés, des Produits et des Molécules**

par

**Ilias Bouchkira**

**Composition du jury**

*Rapporteurs :* Brahim Benyahia, Professeur, Université de Loughborough, Loughborough  
Isabelle Pitault, Chargée de Recherches, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon

*Examineurs :* Caroline Gentric, Professeure, Université de Nantes, Nantes (Présidente)  
Lhachmi Khamar, Professeur, Université Sultan Moulay Slimane, Khouribga  
(Co-directeur de thèse)  
Saad Benjelloun, Professeur-Assistant, Université Mohammed VI Polytechnique, Benguerir  
(Co-directeur de thèse)  
Abderrazak M. Latifi, Professeur, Université de Lorraine, Nancy (Directeur de thèse)

*Invités :* Lucie Coniglio-Jaubert, Maître de Conférences, Université de Lorraine, Nancy  
Sara El Bouzidi, Ingénieure Process Attaque Filtration, Groupe OCP, Jorf Lasfar

Mis en page avec la classe thesul.

# Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mon Directeur de thèse Monsieur le Professeur Abderrazak M. Latifi, qui a su m'encourager, me guider et me soutenir tant du point de vue scientifique qu'humain. Je le remercie et lui exprime ma profonde gratitude d'avoir pris la patience de m'intégrer dans son équipe au LRGP, de m'avoir initié à la recherche scientifique et d'avoir admirablement dirigé ce travail. Je suis très reconnaissant pour toutes les longues discussions, les conseils, l'accompagnement et le partage du savoir être et savoir faire.

Je tiens à remercier Messieurs Lhachmi Khamar et Saad Benjelloun pour leur co-encadrement et collaboration, de m'avoir accueilli dans leur équipe de recherches au laboratoire MSDA. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour leur aide, conseils, et accompagnement. Merci beaucoup pour m'avoir accompagné pendant ces années aussi bien professionnellement qu'à amicalement.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Brahim Benyahia et à Madame Isabel Pitault d'avoir accepté de rapporter sur cette thèse. Je voudrais les remercier d'avoir pris le temps de la lecture et des corrections du manuscrit. Faire partie du jury de ma soutenance m'honore beaucoup. Un remerciement spécial à Professeur Brahim Benyahia pour tout le soutien qu'il a mis en œuvre pour mon après thèse.

Je remercie Madame Caroline gentric d'avoir accepté de présider le jury, Madame Lucie Jaubert et Madame Sara El Bouzidi d'avoir pris le temps pour examiner le manuscrit, et surtout, d'avoir accepté de faire partie du jury. Votre présence me fait beaucoup d'honneur.

Un remerciement très spécial à mes parents Hassan et Rabia qui m'ont soutenu pendant tout ce cursus, je voudrais leur exprimer ma profonde gratitude pour tout l'amour et l'affection qu'ils m'ont témoignés. Je voudrais leur dédier ces travaux et j'espère que devenir docteur leur fera honneur et les comblera de bonheur. Un grand merci à mon frère Zakaria et mes deux sœurs Kamilia et Saoussane, merci pour tout l'amour et l'accompagnement moral que vous m'avez témoignés. Je suis très reconnaissant que nos liens familiaux soient assez forts, et qu'on se retrouve l'un à côté de l'autre dès que c'est nécessaire.

Je voudrais dédier ce travail aussi à mon frère et cher ami d'enfance Yahya El Fariq, et à sa famille qui m'ont également soutenu à plusieurs reprises. On a commencé ce cursus ensemble, et la vie nous a donnés enfin deux chemins différents à suivre. Je voudrais te remercier pour tout les fous rires, l'accompagnement et les conseils. Je suis toujours fier de toi, et j'espère que ces quelques mots t'expériment ma profonde gratitude.

J'arrive maintenant à mes amis avec qui j'ai passé toute ces années de recherche. Je commence par Cristian Cardenas « Les choses de France restent en France » et Alexis Courtais « J'ai peut-être une idée mon gars » qui m'ont accueilli et intégré dans l'équipe assez facilement. Grâce à vous, j'ai pu découvrir plein de choses et surtout de cultures, je n'oublierai jamais tous les fous rires et les fous moments partagés. Mes remerciements vont à mes amis du LRGP aussi, Fatima Matamoros, Andres Pina, Christian Quintero, Felipe Buendia, Thoma Delpietro, Nihad Kamar, Chakib Behloul, Jennifer Andrea. Je souhaite remercier mes amis du labo au Maroc, Mohamed Hamou, Marwan El Karii, Abdelouahed Ouardghi, Moussa Ziggaf, Mustafa Bahari, Amine Hamadi, Mohamed El Guide, Souhail Maazioui, Sanae et Safae el Missaoui, Amine Hanini. La liste est très longue.



*À mes parents **H**assan et **R**abia,  
Celle thèse vous appartient.  
Mes mots ne seraient jamais à la hauteur de l'amour  
et l'affection que vous m'avez témoignés tout au  
long de ce cursus. J'aimerais vous exprimer toute  
ma gratitude et ma reconnaissance. Cette dédicace  
est pour moi, la meilleure façon de vous honorer  
et vous montrer à quel point vous avez été magnifique.*





# Sommaire

Liste des tableaux

xiii

Nomenclature

xvii

Introduction générale

1

Chapitre 1

Généralités et étude bibliographique

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1.1    | Grandeurs thermodynamiques . . . . .                | 9  |
| 1.1.1  | Introduction . . . . .                              | 9  |
| 1.1.2  | Grandeurs extensives . . . . .                      | 9  |
| 1.1.3  | Énergie libre de Gibbs . . . . .                    | 10 |
| 1.1.4  | Potentiel chimique . . . . .                        | 11 |
| 1.1.5  | État de référence et conditions standards . . . . . | 12 |
| 1.1.6  | Solution idéale . . . . .                           | 12 |
| 1.1.7  | Propriétés thermodynamiques d'excès . . . . .       | 12 |
| 1.1.8  | Activité de l'eau - coefficient osmotique . . . . . | 13 |
| 1.1.9  | Coefficient d'activité . . . . .                    | 13 |
| 1.1.10 | Volume de solutions aqueuses . . . . .              | 14 |
| 1.1.11 | Masse volumique des solutions aqueuses . . . . .    | 15 |
| 1.1.12 | Capacité thermique - Enthalpie . . . . .            | 15 |
| 1.1.13 | Solubilité . . . . .                                | 17 |
| 1.2    | Modèles thermodynamiques . . . . .                  | 18 |
| 1.2.1  | Théorie de Debye-Hückel . . . . .                   | 18 |
| 1.2.2  | Modèle de Bromley - Zemaitis . . . . .              | 20 |
| 1.2.3  | Modèle de Wilson . . . . .                          | 22 |
| 1.2.4  | Modèle eUNIQUAC . . . . .                           | 23 |

|       |                            |    |
|-------|----------------------------|----|
| 1.2.5 | Modèle LIQUAC . . . . .    | 24 |
| 1.2.6 | Modèle de Pitzer . . . . . | 25 |
| 1.2.7 | Modèle eNRTL . . . . .     | 27 |
| 1.3   | Conclusion . . . . .       | 29 |

## Chapitre 2

### Modélisation thermodynamique du procédé de fabrication d'acide phosphorique dihydrate

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.1   | Introduction . . . . .  | 33 |
| 2.2   | Revue de la littérature . . . . .                                       | 33 |
| 2.3   | Modélisation thermodynamique . . . . .                                  | 34 |
| 2.3.1 | Procédé dihydrate . . . . .   | 34 |
| 2.3.2 | Bilans de matière et de charge et équilibres . . . . .                  | 35 |
| 2.4   | Base de données expérimentales . . . . .                                | 39 |
| 2.4.1 | Mesures effectuées en laboratoire dans ce travail . . . . .             | 39 |
| 2.4.2 | Mesures de la littérature . . . . .                                     | 39 |
| 2.5   | Analyse d'estimabilité . . . . .  | 44 |
| 2.5.1 | Approche locale . . . . .   | 44 |
| 2.5.2 | Approche globale . . . . .  | 46 |
| 2.6   | Identification des paramètres . . . . .                                 | 47 |
| 2.7   | Résultats et discussions . . . . .                                      | 55 |
| 2.7.1 | Analyse de sensibilité globale . . . . .                                | 55 |
| 2.7.2 | Analyse d'estimabilité . . . . .  | 56 |
| 2.7.3 | Identification des paramètres et seuil optimal d'estimabilité . . . . . | 58 |
| 2.8   | Conclusion . . . . .  | 60 |

## Chapitre 3

### Exploitation du modèle thermodynamique pour l'optimisation multicritère du procédé dihydrate

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.1   | Contexte de l'étude . . . . .                  | 65 |
| 3.2   | Revue de la littérature . . . . .              | 67 |
| 3.3   | Problème d'optimisation . . . . .              | 67 |
| 3.3.1 | Fonctions objectifs . . . . .                  | 68 |
| 3.3.2 | Variables de décision . . . . .                | 69 |
| 3.3.3 | Contraintes d'égalité et d'inégalité . . . . . | 70 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.4   | Résultats de l'optimisation . . . . .  | 73 |
| 3.4.1 | Approche de résolution . . . . .       | 73 |
| 3.4.2 | Front de Pareto . . . . .              | 74 |
| 3.4.3 | Méthode d'aide à la décision . . . . . | 75 |
| 3.4.4 | Modèle de substitution . . . . .       | 77 |
| 3.5   | Conclusion . . . . .                   | 78 |

## Chapitre 4

### Modélisation thermodynamique des problèmes d'encrassement dans la cuve d'attaque

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.1   | Introduction . . . . .   | 83 |
| 4.2   | Encrassement des unités de production d'acide phosphorique . . . . . | 83 |
| 4.2.1 | Impuretés liées aux procédés . . . . .                               | 84 |
| 4.2.2 | Impuretés liés au minerai de phosphate . . . . .                     | 84 |
| 4.3   | Modélisation thermodynamique . . . . .                               | 85 |
| 4.3.1 | Indice de saturation . . . . .                                       | 86 |
| 4.3.2 | Phases minérales considérées . . . . .                               | 86 |
| 4.4   | Résultats et discussions . . . . .                                   | 87 |
| 4.5   | Conclusion . . . . .   | 88 |

## Chapitre 5

### Modélisation de la cristallisation du gypse dans un réacteur batch

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 5.1   | Contexte de l'étude . . . . .                 | 95  |
| 5.2   | Travaux de la littérature . . . . .           | 95  |
| 5.3   | Modèle de bilan de population . . . . .       | 97  |
| 5.3.1 | Nucléation . . . . .                          | 98  |
| 5.3.2 | Croissance cristalline . . . . .              | 99  |
| 5.3.3 | Bilan de matière . . . . .                    | 99  |
| 5.4   | Méthodes de résolution . . . . .              | 100 |
| 5.4.1 | Méthode des moments (1D) . . . . .            | 100 |
| 5.4.2 | Méthode des différence finies (1D) . . . . .  | 101 |
| 5.4.3 | Méthode des différences finies (2D) . . . . . | 102 |
| 5.5   | Résultats et discussions . . . . .            | 104 |
| 5.5.1 | Estimabilité et identification . . . . .      | 104 |
| 5.5.2 | Méthode des moments (1D) . . . . .            | 107 |

|       |                                     |     |
|-------|-------------------------------------|-----|
| 5.5.3 | Méthode des différences finies (1D) | 109 |
| 5.5.4 | Méthode des différences finies (2D) | 110 |
| 5.6   | Conclusion                          | 113 |

## Chapitre 6

### Validation expérimentale du modèle thermodynamique

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 6.1   | Protocole expérimental                               | 117 |
| 6.2   | Plans d'expériences                                  | 120 |
| 6.3   | Procédure expérimentale et analyses                  | 123 |
| 6.4   | Analyse de la composition chimique                   | 124 |
| 6.4.1 | Composition de la phase liquide                      | 124 |
| 6.4.2 | Composition de la phase solide                       | 124 |
| 6.5   | Validation du modèle développé                       | 125 |
| 6.5.1 | Comparaison entre les prédictions et les expériences | 125 |
| 6.5.2 | Test de Kolmogorov-Smirnov                           | 130 |
| 6.5.3 | Test F de Fisher-Snedecor                            | 132 |
| 6.5.4 | Analyses DRX et indices de saturation                | 134 |
| 6.6   | Développement d'une interface graphique              | 138 |
| 6.7   | Conclusion   | 139 |

### Conclusion générale et perspectives

### Annexe A : Valeurs des paramètres inconnus du modèle de Pitzer

### Annexe B : Modèle d'optimisation multicritère

### Bibliographie

# Table des figures

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Représentation schématique d'un procédé industriel de production d'acide phosphorique par voie humide . . . . .  | 35 |
| 2.2 | Prédictions du modèle concernant la spéciation des acides sulfurique et phosphorique. . . . .  | 50 |
| 2.3 | Comparaison des prédictions et des mesures de la solubilité du gypse et de l'anhydrite dans l'acide sulfurique. . . . .  | 51 |
| 2.4 | Prédictions du modèle par rapport aux mesures de la littérature pour les données de solubilité de huit minéraux différents. . . . .  | 52 |
| 2.5 | Comparaison des prédictions et des mesures de l'activité de l'eau dans quatre systèmes aqueux binaires. . . . .  | 53 |
| 2.6 | Comparaison des prédictions et des mesures de l'activité de l'eau dans quatre systèmes aqueux binaires. . . . .  | 54 |
| 2.7 | Indices de sensibilité globale de Sobol des 21 paramètres du modèle calculés à partir d'un ensemble de 10 000 échantillons. (A), (B), (C) et (D) sont les sensibilités globales par rapport à la molalité $HSO_4^-$ , à la molalité $SO_4^{2-}$ , à l'activité de l'eau et à la molalité $H^+$ respectivement. . . . . | 57 |
| 2.8 | Classement des 21 paramètres inconnus par la méthode d'orthogonalisation basée sur les indices de sensibilité globale de Sobol. (A) : cas de l'activité de l'eau. (B) : Cas des molalités des ions. (C) cas de l'activité de l'eau et des molalités des ions. . . . .  | 57 |
| 2.9 | Valeurs de $J^{mse}$ pour chaque cas $mse$ . (A) : activité de l'eau, (B) : molalités des espèces, (C) : activité de l'eau et molalités des espèces. . . . .   | 59 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 2.10 | Valeurs de $J_{cc,L}$ pour chaque cas $mse$ . (A) : activité de l'eau, (B) : molalités des espèces, (C) : activité de l'eau et molalités des espèces. . . . .   | 59  |
| 3.1  | Représentation schématique de la cuve de digestion d'un procédé industriel de production d'acide phosphorique par voie humide . . . . .   | 65  |
| 3.2  | Front de Pareto du problème d'optimisation avec quatre points numérotés de 1 à 4 et détaillés dans le tableau 3.2. . . . .  | 74  |
| 3.3  | Effet des facteurs de tolérance relative $\alpha_i$ . (A) Indice de saturation du gypse, (B) Indice de saturation de la bassanite. . . . .  | 76  |
| 3.4  | Comparaison entre les solutions optimales, les pratiques industrielles et la meilleure solution optimale. . . . .   | 78  |
| 4.1  | Prédiction des indices de saturation des différentes phases minérales considérées. . . . .  | 89  |
| 4.2  | Indice de sensibilité globale de Sobol. (A) : Sensibilité par rapport à la concentration d'acide sulfurique. (B) : Sensibilité par rapport à la concentration d'acide phosphorique. (C) : Sensibilité par rapport à la température. . . . . | 90  |
| 5.1  | Résultats de modélisation. (A) : Diagramme de parité pour les mesures d'équilibre. (B) : Diagramme de parité pour les données de sursaturation. . . . .   | 107 |
| 5.2  | Résultats de la méthode des moments. (A) : Concentrations du phosphate tricalcique et d'acide sulfurique. (B) : Concentrations du gypse et d'acide phosphorique. . . . .  | 108 |
| 5.3  | Distribution des tailles des particules normées à différents instants. . . . .  | 108 |
| 5.4  | Résultats des différences finies centrées. (A) : Concentrations du phosphate tricalcique et d'acide sulfurique. (B) : Concentrations du gypse et d'acide phosphorique . . . . .   | 109 |
| 5.5  | Distribution des tailles des particules (normée) dans le temps. . . . .   | 110 |

---

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.6  | Résultats des différences finies centrées (2D). (A) : Concentrations du phosphate tricalcique et d'acide sulfurique. (B) : Concentrations du gypse et d'acide phosphorique . . . . .   | 111 |
| 5.7  | Distributions des tailles des particules normées en fonction du temps. (A1-B1) : à t=0 min. (A2-B2) : à t=10 min. (A3-B3) : à t=30 min. (A4-B4) : à t=100 min. . . . .   | 112 |
| 6.1  | Montage expérimental. (1) : Bain thermostaté. (2) : Agitateur. (3) : Réacteur batch. (4) : Thermostat. (5) : Ampoule d'acide sulfurique. (6) : Pompe à vide. (7) : Dispositif de filtration. (8) : Hotte de laboratoire. . . . . | 118 |
| 6.2  | Composition chimique des phases liquides produites . . . . .   | 127 |
| 6.3  | Comparaison des prédictions du modèle développé avec les mesures . . . . .   | 128 |
| 6.4  | Comparaison des prédictions du modèle développé avec les mesures . . . . .   | 129 |
| 6.5  | Comparaison des prédictions du modèle développé avec les mesures . . . . .   | 130 |
| 6.6  | Test de Kolmogorov-Smirnov pour vérifier la normalité des échantillons utilisés pour la validation statistique. Les échantillons sont centrés et réduits.  | 131 |
| 6.7  | Résultats de diffraction aux rayons X des échantillons solides. (A) : expérience 4. (B) : expérience 7. (C) : expérience 9. . . . .  | 135 |
| 6.8  | Résultats de diffraction aux rayons X des échantillons solides. (A) : expérience 10. (B) : expérience 13. (C) : expérience 17. . . . .   | 136 |
| 6.9  | Résultats de diffraction aux rayons X des échantillons solides. (A) : expérience 20. (B) : expérience 24. (C) : expérience 26. . . . .   | 137 |
| 6.10 | Différentes zone de l'interface graphique développée . . . . .   | 140 |
| 6.11 | Résultats de simulation de l'attaque du minerai de phosphate à l'aide de l'interface graphique . . . . .   | 141 |





# Liste des tableaux

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Réactions d'équilibre en phase aqueuse avec leur constante d'équilibre et enthalpie à 298 $K$ . . . . .   | 40 |
| 2.2 | Activité de l'eau et spéciation de différents systèmes impliqués dans la digestion du minerai de phosphate. . . . .   | 41 |
| 2.3 | Données de solubilité de plusieurs minéraux impliqués dans la digestion du minerai de phosphate. . . . .  | 42 |
| 2.4 | Données de solubilité de plusieurs minéraux impliqués dans la digestion du minerai de phosphate. . . . .  | 43 |
| 2.5 | Paramètres inconnus du modèle étudié : correspondance entre le paramètre et le numéro qui lui est associé. . . . .  | 58 |
| 2.6 | Résultats de l'analyse d'estimabilité et d'identification pour l'ensemble des systèmes étudiés . . . . .  | 62 |
| 3.1 | Réactions impliquées dans la digestion et leur constante d'équilibre et enthalpie correspondantes à 298 $K$ .<br>(-) signifie que la réaction est totale et n'implique pas d'équilibre. . . . . | 72 |
| 3.2 | Quatre solutions du front de Pareto . . . . .   | 74 |
| 3.3 | Mesures industrielles et solutions optimales. $SL$ and $UL$ se réfèrent aux pertes syncristallisées et inattaquées. . . . .   | 79 |
| 3.4 | Niveaux du plan d'expériences : $L_{(+1)}$ and $L_{(-1)}$ . $SL$ and $UL$ se réfèrent aux pertes syncristallisées et inattaquées. . . . .   | 79 |
| 4.1 | Phases minérales et leur réaction de formation-dissolution. . . . .   | 91 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 4.2 | Phases aqueuses utilisées par le modèle développé . . . . .   | 92  |
| 5.1 | Estimabilité et identification. : Cas de PBE monodimensionnelle (méthode des moments). . . . .                      | 105 |
| 5.2 | Estimabilité et identification. Cas de PBE monodimensionnelle (méthode des différences finies). . . . .             | 105 |
| 5.3 | Résultats d'estimabilité et d'identification. Cas de PBE bidimensionnelle (méthode des différences finies). . . . . | 106 |
| 5.4 | Variations de la taille moyenne des cristaux de gypse avec le temps - Méthode des moments (1D). . . . .             | 109 |
| 5.5 | Variations de la taille moyenne des cristaux de gypse avec le temps - méthode des différences finies (1D). . . . .  | 109 |
| 5.6 | Variations de la taille moyenne des cristaux de gypse avec le temps - méthode des différences finis (2D). . . . .   | 113 |
| 6.1 | Description des réactifs utilisés pour la réalisation des expériences . . . . .                                     | 119 |
| 6.2 | Description du premier plan d'expériences . . . . .   | 120 |
| 6.3 | Description du deuxième plan d'expériences . . . . .  | 120 |
| 6.4 | Conditions opératoires pour le premier plan d'expériences . . . . .   | 121 |
| 6.5 | Conditions opératoires pour le deuxième plan d'expériences . . . . .  | 122 |
| 6.6 | Analyses effectuées des deux phases liquide et solide . . . . .   | 123 |
| 6.7 | Validation du modèle developpé par le test F de Fisher-Snedecor. . . . .  | 133 |
| 6.8 | Conditions opératoires et indices de saturation du gypse. . . . .   | 134 |
| 1   | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $H_3PO_4 - H_2O$ . . . . .                                      | 147 |
| 2   | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $H_2SO_4 - H_2O$ . . . . .                                      | 147 |
| 3   | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $HF - H_2O$ . . . . .   | 148 |
| 4   | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $H_2SiF_6 - H_2O$ . . . . .                                     | 148 |
| 5   | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $H_2SiF_6 - H_2O$ . . . . .                                     | 148 |
| 6   | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $MgCl_2 - H_2O$ . . . . .                                       | 148 |
| 7   | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $CaSO_4 - H_2O - H_2O$ . . . . .                                | 149 |

---

|    |  |     |
|----|--|-----|
| 8  | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $AlCl_3 - H_2O$ . . . . .                | 149 |
| 9  | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $CaCl_2 - H_2O$ . . . . .                | 149 |
| 10 | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $K_2SO_4 - MgSO_4 -$<br>$H_2O$ . . . . . | 150 |
| 11 | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ .              | 150 |
| 12 | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $NaSO_4 - NaCl - H_2O$ .                 | 151 |
| 13 | Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système $MgSO_4 - MgCl_2 -$<br>$H_2O$ . . . . .  | 152 |



# Nomenclature

## Symboles latins

|                 |  |   |
|-----------------|--|---|
| $a_w$           | Activité de l'eau                                    | -   |
| $a_i$           | Activité de l'élément $i$                            | -   |
| $A_\phi$        | Constante de Debye-Hückel                            | $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1/2}$       |
| $b$             | Paramètre universel de Debye-Hückel                  | $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ |
| $C_p$           | Capacité thermique                                   | $J.K^{-1}$                                |
| $C_p^{id}$      | Capacité thermique idéale                            | $J.K^{-1}$                                |
| $C_p^{ex}$      | Capacité thermique d'excès                           | $J.K^{-1}$                                |
| $C_p^0$         | Capacité thermique de référence                      | $J.K^{-1}$                                |
| $C_{i,j}^{(0)}$ | Paramètre d'interaction binaire de Pitzer            | -   |
| $C_{i,j}^{(1)}$ | Paramètre d'interaction binaire de Pitzer            | -   |
| $C_{pas}$       | Capacité thermique d'acide sulfurique                | $J.K^{-1}$                                |
| $C_{pps}$       | Capacité thermique d'une suspension de phosphate     | $J.K^{-1}$                                |
| $C_{pout}$      | Capacité thermique d'un flux de sortie               | $J.K^{-1}$                                |
| $C_{prph}$      | Capacité thermique de l'acide phosphorique de retour | $J.K^{-1}$                                |
| $C_{pw}^0$      | Capacité thermique de l'eau à l'état de référence    | $J.K^{-1}$                                |
| $d$             | Nombre de paramètre du modèle de Pitzer              | -   |
| $D_n$           | Statistique du test de Kolmogorov-Smirnov            | -   |
| $D_n^*$         | Statistique critique du test de Kolmogorov-Smirnov   | -   |
| $f$             | Terme de Debye-Hückel                                | -   |
| $G_i$           | Paramètre d'interaction du modèle de Bromley         | -   |
| $G$             | Énergie libre de Gibbs                               | $J$                                       |
| $G^{ex}$        | Énergie de Gibbs d'excès                             | $J$                                       |
| $G^{id}$        | Énergie libre de Gibbs d'une solution idéale         |   |
| $G_x$           | Terme de croissance dans la direction de la longueur | $m/s$                                     |
| $G_y$           | Terme de croissance dans la direction de la largeur  | $m/s$                                     |
| $H$             | Enthalpie d'une solution                             | $J$                                       |
| $H_0$           | Hypothèse nulle de test statistique                  | -   |
| $H^{id}$        | Enthalpie d'une solution idéale                      | $J$                                       |

## Nomenclature

---

|                        |  |                                 |
|------------------------|--|---------------------------------|
| $H^{ex}$               | Enthalpie d'excès d'une solution             | $J$                             |
| $I$                    | Force ionique                                | -                               |
| $J^{mse}$              | Erreur quadratique moyenne                   | -                               |
| $K_{i0}$               | Constante d'équilibre à 25°C                 | -                               |
| $k_v$                  | Facteur de forme volumique                   | $m^{-3}$                        |
| $k$                    | Constante de Boltzmann                       | $J.K^{-1}$                      |
| $k_{ij}^e$             | Mesures expérimentales                       | -                               |
| $\overline{k_{ij}^e}$  | Moyenne des mesures expérimentales           | -                               |
| $K_s$                  | Constante d'équilibre                        | -                               |
| $m$                    | Nombre total d'espèces chimiques             | -                               |
| $M_w$                  | Masse molaire de l'eau                       | $kg \cdot mol^{-1}$             |
| $m_{sa}$               | Débit massique d'acide sulfurique            | $kg/s$                          |
| $m_i$                  | molalité de l'élément $i$                    | $mol/kg$ d'eau                  |
| $N_a$                  | Nombre d'avogadro                            | $mol^{-1}$                      |
| $n$                    | Distribution des tailles des particules      | -                               |
| $P$                    | Pression                                     | $Pa$                            |
| $P_j$                  | Paramètre de modèle $j$                      | -                               |
| $P_s$                  | Pression de référence                        | $Pa$                            |
| $Q_{ij}$               | Paramètre d'interaction du modèle de Bromley | -                               |
| $Q_H$                  | Enthalpie de réactifs                        | $J./s$                          |
| $Q_{AG}$               | Chaleur d'agitation                          | $J./s$                          |
| $Q_{R+D}$              | Chaleur de réaction/dilution                 | $J./s$                          |
| $Q_{out}$              | Enthalpie de sortie de réaction              | $J./s$                          |
| $Q_{loss}$             | Pertes thermiques                            | $J./s$                          |
| $Q_{cool}$             | Chaleur de refroidissement                   | $J./s$                          |
| $R_N$                  | Terme de nucléation                          | -                               |
| $R_{N1}$               | Terme nucléation primaire                    | -                               |
| $R_{N2}$               | Terme nucléation secondaire                  | -                               |
| $R$                    | Constante des gaz parfaits                   | $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
| $r_{c,L}$              | Rapport critique                             | -                               |
| $r_{cc,L}$             | Rapport critique corrigé                     | -                               |
| $r$                    | Coefficient de Pearson                       | -                               |
| $S_{i,j}$              | Indice de sensibilité                        | $J.K^{-1}$                      |
| $S_{i,j}^*$            | Indice de sensibilité normalisé              | -                               |
| $S_{i,j}^m$            | Prédictions du modèle                        | -                               |
| $\overline{S_{i,j}^m}$ | Moyenne des prédictions du modèle            | -                               |
| $ST_i$                 | Indice de Sobol total                        | -                               |
| $S_c$                  | Excès d'acide sulfurique                     | $w\%$                           |
| $SL$                   | Pourcentage des pertes syncristallisées      | $\%$                            |
| $S$                    | Ratio de sursaturation                       | -                               |
| $SI$                   | Indice de saturation                         | -                               |
| $T$                    | Température                                  | $K$                             |
| $T_0$                  | Température de référence                     | $K$                             |
| $T_{sa}$               | Température d'acide sulfurique               | $K$                             |
| $T_{ps}$               | Température d'une suspension de phosphate    | $K$                             |

---

|             |   |       |
|-------------|---|-------|
| $T_{rph}$   | Température de l'acide phosphorique de retour     | $K$   |
| $T_{out}$   | Température d'un flux de sortie                   | $K$   |
| $UL$        | Pourcentage des pertes inattaquées                | %     |
| $V_{jk}$    | Paramètre d'interaction du modèle de Bromley      | -     |
| $V$         | Volume molaire                                    | $m^3$ |
| $V_{ps}$    | Volume d'une suspension de phosphate              | $m^3$ |
| $V_{rph}$   | Volume de l'acide phosphorique de retour          | $m^3$ |
| $V_{out}$   | Volume d'un flux de sortie                        | $m^3$ |
| $V^{id}$    | Volume idéal d'une solution                       | $m^3$ |
| $V^{ex}$    | Volume d'excès d'une solution                     | $m^3$ |
| $V^0$       | Volume de référence d'une solution                | $m^3$ |
| $V_m$       | Volume molaire                                    | $m^3$ |
| $w_1$       | Pourcentage d'acide sulfurique en section 1       | %     |
| $w_2$       | Pourcentage d'acide sulfurique en section 2       | %     |
| $w_3$       | Pourcentage d'acide sulfurique en section 3       | %     |
| $x_j$       | Fraction molaire du composant j                   | $n\%$ |
| $Z$         | Matrice d'estimabilité                            | -     |
| $\tilde{Z}$ | Statistique du test F de Fisher-Snedecor          | -     |
| $Z^*$       | Statistique critique du test F de Fisher-Snedecor | -     |
| $\bar{z}_i$ | Grandeur molaire partielle                        | -     |
| $z_i$       | Charge de l'élément $i$                           | -     |
| $Z_m$       | Charge de cation $M$                              | -     |
| $Z_x$       | Charge d'anion $X$                                | -     |
| $Z^{ex}$    | Grandeur molaire partielle d'excès                | -     |
| $Z_i^{id}$  | Grandeur molaire partielle d'une solution idéale  | -     |

## Symboles grecs

|                     |  |              |
|---------------------|--|--------------|
| $\alpha_{i,j}$      | Coefficient stoechiométrique de $i$ dans la réaction $j$ | -            |
| $\alpha$            | Coefficient de dissymétrie                               | -            |
| $\beta$             | Coefficient d'aplatissement                              | -            |
| $\beta_{i,j}^{(0)}$ | Paramètre d'interaction binaire de Pitzer                | -            |
| $\beta_{i,j}^{(1)}$ | Paramètre d'interaction binaire de Pitzer                | -            |
| $\gamma_i$          | Coefficient d'activité de l'élément $i$                  | -            |
| $\gamma_{+-}$       | Coefficient d'activité moyen                             | -            |
| $\delta_M$          | Nombre d'élément $M$ dans $i$                            | -            |
| $\Delta H$          | Enthalpie molaire  | $J.mol^{-1}$ |
| $\Delta x$          | Pas de taille dans la direction de longueur              | $m$          |
| $\Delta y$          | Pas de taille dans la direction de largeur               | $m$          |
| $\epsilon_0$        | Permittivité diélectrique                                | $F.m^{-1}$   |

|                 |  |          |
|-----------------|--|----------|
| $\zeta$         | Terme source de l'équation de population   | -        |
| $\theta_F$      | Point de congélation                       | -        |
| $\lambda_{i,j}$ | Paramètre d'interaction binaire de Pitzer  | -        |
| $\mu_i^{ex}$    | Potentiel chimique d'excès                 | -        |
| $\mu_k$         | Moment d'ordre k                           | $m^3$    |
| $\mu_k^*$       | Moment d'ordre k centré                    | $m^3$    |
| $\mu_i$         | Potentiel chimique                         | -        |
| $\mu_i^0$       | Potentiel chimique à l'état de référence   | -        |
| $\mu_i^{id}$    | Potentiel chimique d'une solution idéale   | -        |
| $\nu_M$         | Nombre de cations M                        | -        |
| $\nu_X$         | Nombre d'anions X                          | -        |
| $\rho_w$        | Densité de l'eau                           | $kg/m^3$ |
| $\rho_s$        | Densité d'un solide                        | $kg/m^3$ |
| $\rho$          | Densité                                    | $kg/m^3$ |
| $\rho_{ps}$     | Densité d'une suspension de phosphate      | $kg/m^3$ |
| $\rho_{rph}$    | Densité de l'acide phosphorique de retour  | $kg/m^3$ |
| $\rho_{out}$    | Densité d'un flux de sortie                | $kg/m^3$ |
| $\sigma_x$      | Écart type dans la direction de x          | $m$      |
| $\sigma_y$      | Écart type dans la direction de y          | $m$      |
| $\phi$          | Coefficient osmotique                      | -        |
| $\tau$          | Période de vibration                       | $s^{-1}$ |
| $\psi_{i,j,k}$  | Paramètre d'interaction ternaire de Pitzer | -        |

## Abréviation

|             |  |
|-------------|--|
| <i>CPU</i>  | Temps de calcul                        |
| <i>CSD</i>  | Distribution de taille des particules  |
| <i>DRX</i>  | Diffraction aux rayons X               |
| <i>exp</i>  | Expérience                             |
| <i>mod</i>  | Modèle                                 |
| <i>mse</i>  | Erreur quadratique moyenne             |
| <i>NA</i>   | Nombre d'anions                        |
| <i>NC</i>   | Nombre de cations                      |
| <i>NM</i>   | Nombre de molécule                     |
| <i>PBE</i>  | Modèle de bilan de population          |
| <i>PDH</i>  | Pitze-Debye-Hückel                     |
| <i>RMSE</i> | Racine de l'erreur quadratique moyenne |
| <i>SI</i>   | Indice de saturation                   |
| <i>tot</i>  | Total                                  |





# Introduction générale

## Contexte de l'étude

De nos jours, la demande mondiale en phosphates et en dérivés phosphatés est en constante augmentation. En effet, suite à un accroissement démographique très élevé qu'a connu le monde ces dernières décennies, il devient crucial d'augmenter les surfaces agricoles et surtout d'améliorer le rendement agricole afin d'assurer une suffisance alimentaire. Une des solutions les plus prometteuses pour atteindre cet objectif est l'utilisation des engrais, en particulier les engrais phosphatés. Toutefois, il est impératif de mieux exploiter ces ressources naturelles, notamment en optimisant les procédés de leur valorisation.

L'acide phosphorique est un produit chimique intermédiaire et de base pour la production des fertilisants phosphatés. À l'échelle industrielle, il existe deux voies pour sa production. La première voie dite «sèche» est basée sur la combustion directe du minerai de phosphate. Cette voie est très peu répandue, vu qu'elle consomme beaucoup d'énergie, et a un impact qui n'est pas bénin sur l'environnement. La deuxième voie dite «humide» est basée sur l'attaque du minerai de phosphate par une solution acide très concentrée. Cette voie est très répandue, vu ses avantages en matière de rendement, et la flexibilité de ses procédés. Ces derniers consistent essentiellement à faire réagir le minerai de phosphate avec un mélange d'acides sulfurique et phosphorique au sein d'une cuve d'attaque, constituée de plusieurs réacteurs. La réaction met en jeu deux étapes principales : (i) la dissolution du minerai de phosphate dans le mélange d'acides, (ii) et la cristallisation des sulfates de calcium et la production d'acide phosphorique (simultanément). Ces deux produits sont séparés par la suite dans une filtration sous vide, située en aval de la cuve d'attaque.

Selon la configuration des réacteurs au sein de la cuve et des conditions opératoires, on distingue cinq technologies principales du procédé humide. Il s'agit : (i) des procédés dihydrate qui sont très populaires et largement utilisés au niveau industriel. Ils sont simples à mettre en œuvre, peuvent être adaptés à différents types de minerais, et ont l'avantage d'être facilement contrôlables. (ii) Des procédés hémihydrate qui sont conçus pour produire un acide phosphorique plus concentré. Ces procédés sont avantageux en matière de consommation d'énergie puisque l'unité de concentration en aval de la cuve, qui est énergivore, n'est plus nécessaire. Toutefois, ces procédés opèrent sous des températures plus élevées, ce qui entraîne des problèmes de corrosion et de formation de mousse au niveau des réacteurs. (iii) Les procédés hémihydrate vers dihydrate sont efficaces en matière de concentration de l'acide phosphorique produit et de filtrabilité des sulfates de calcium produits. Cependant, leur contrôle pose encore de nombreux problèmes par rapport aux procédés précédents. (iv) Les procédés hémihydrate avec recristallisation sont moins coûteux puisque leur conception et leur mise en œuvre nécessitent un investissement en capital moins conséquent et surtout un faible coût d'exploitation. Cependant, leurs inconvénients sont principalement dus aux problèmes de corrosion et à la complexité de leurs contrôle. (v) Enfin les procédés dihydrate vers hémihydrate présentent des avantages et des inconvénients très similaires, la seule différence est que la température de réaction est plus basse, ce qui permet d'éviter les problèmes de corrosion et de production de mousse. En outre, ces procédés sont conçus pour produire des sulfates de calcium difficilement filtrable.

---

Les procédés qui nous intéressent dans ce travail de thèse sont les procédés humides dihydrate. En effet, bien qu'ils soient largement répandus dans l'industrie, ces procédés posent encore plusieurs problèmes qui doivent être adressés afin d'optimiser davantage leurs performances. Ces problèmes sont liés notamment à plusieurs phénomènes mis en jeu lors de l'attaque du minerai de phosphates et qui ne sont toujours pas maîtrisés.

Parmi les problèmes qui se posent, les pertes chimiques des phosphates lors de la réaction de digestion du minerai méritent d'être analysées et étudiées afin d'améliorer davantage les performances du procédé. En effet, trois types de pertes chimiques se distinguent. Il s'agit (i) des pertes chimiques inattaquées qui sont dues à l'enrobage des particules de phosphates par les sulfates de calcium produits les rendant ainsi inaccessibles par l'acide d'attaque. (ii) Des pertes syncristallisés qui sont dues à l'insertion des espèces phosphatées dans le réseau cristallin des sulfates de calcium qui sont considérés comme produit indésirable. (iii) Des pertes solubles en eau qui sont dues à l'évacuation de l'acide phosphorique avec le gâteau de filtration des sulfates de calcium, lorsque les qualités de filtrabilité et de lavabilité du gâteau sont dégradées.

Par ailleurs, la présence de plusieurs impuretés, qui sont issues du minerai de phosphates ou de l'eau du procédé non traitée, sont à l'origine de plusieurs réactions secondaires qui se produisent simultanément avec la réaction principale de l'attaque. La plupart de ces réactions sont néfastes pour les performances du procédé. En effet, elle conduisent à la production de plusieurs minéraux indésirables qui causent l'encrassement des équipements du procédé, tels que les réacteurs, les échangeurs de chaleur, les conduites etc., impactant ainsi directement leur durée de vie.

Enfin, la production de sulfates de calcium avec des caractéristiques optimales de filtrabilité et de lavabilité fait partie des défis majeurs des industriels. En effet, ces caractéristiques permettent de minimiser les pertes d'acide phosphorique liées à l'étape de filtration (pertes solubles en eau), et produire un gypse valorisable.

Afin d'apporter des réponses à l'ensemble de ces problèmes, la thermodynamique des solutions concentrées d'acides sulfurique et phosphorique en présence du minerai de phosphate, est un sujet clé et incontournable et mérite une attention toute particulière. En effet, l'optimisation de ces procédés nécessite une bonne estimation des propriétés physiques mises en jeu dans les modèles phénoménologiques développés pour la prédiction de leurs performances. La précision de l'estimation de ces propriétés dépend certes de la nature et de la qualité des mesures expérimentales, mais également des différentes corrélations et des modèles thermodynamiques utilisés pour leurs prédictions.

## Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est de parfaire les connaissances techniques et scientifiques sur le fonctionnement des procédés de production d'acide phosphorique par voie humide.

La méthodologie mise en œuvre repose sur le développement d'un modèle thermodynamique et son identification et validation par des expériences de laboratoire et de la littérature, et ensuite son exploitation pour optimiser le fonctionnement, la conception et le dimensionnement des procédés de production d'acide phosphorique.

L'étude sera menée en s'inspirant du paradigme données-informations-connaissances-sagesse. En effet :

1. Un modèle thermodynamique fondé sur les phénomènes mis en jeu et décrit par des équations de bilans de matière, de charges, et d'équilibre sera développé (connaissances).
2. Ce modèle mettra inévitablement en jeu des paramètres inconnus dont les valeurs appropriées ne sont pas toujours disponibles. La question sera alors de savoir s'ils (tous ou seulement une partie) peuvent être estimables à partir des mesures expérimentales disponibles. D'où l'intérêt de l'analyse d'estimabilité des paramètres, et de méthodes de conception d'expériences optimales pour éventuellement effectuer le minimum d'expériences (souvent très coûteuses) qui contiennent le maximum d'informations (informations).
3. Pour que le modèle soit validé, il doit être confronté à la réalité de l'expérience. Ainsi, les paramètres inconnus et estimables du modèle seront d'abord identifiés à partir de mesures disponibles, et ensuite les prédictions du modèle identifié seront comparées aux mesures obtenues dans des conditions opératoires différentes de celles qui ont servi pour son identification. Il est par conséquent clair que la qualité et la quantité des mesures expérimentales sont capitales pour la compréhension et la modélisation des phénomènes (données).
4. Le modèle ainsi validé sera ensuite utilisé pour l'optimisation de la conception, du dimensionnement et du fonctionnement du procédé (sagesse).

---

## Plan du manuscrit

Le manuscrit de cette thèse est organisé autour des chapitres suivants :

Le premier chapitre détaille les aspects fondamentaux de thermodynamique des solutions électrolytiques, notamment les grandeurs et les modèles les plus utilisés.

Le deuxième chapitre présente la partie modélisation thermodynamique des solutions d'acides sulfurique et phosphorique en présence du minerai de phosphate. Dans ce chapitre, l'approche de l'estimabilité des paramètres inconnus du modèle est aussi détaillée. Les paramètres les plus estimables sont identifiés à partir de mesures effectuées en laboratoire et d'une grande base de données issues de la littérature.

Le troisième chapitre présente une première exploitation du modèle développé dans l'optimisation multicritère du procédé. Les fonctions objectifs sont ainsi prédites à l'aide du modèle, et les résultats d'optimisation sont comparés à des expériences effectuées au niveau industriel.

Le quatrième chapitre présente une deuxième exploitation du modèle, pour analyser et étudier les problèmes d'encrassement des unités du procédé. Le modèle développé est notamment utilisé pour identifier les phases solides qui ont plus de potentiel à précipiter lors de la production et causer ainsi des problèmes d'encrassement. Les résultats sont comparés à plusieurs études antérieures (industrielles et de la littérature) et démontrent la fiabilité du modèle.

Le cinquième chapitre présente une troisième exploitation du modèle. Il traite plus spécifiquement de la modélisation de la cristallisation des sulfates de calcium durant la production de l'acide phosphorique. Le modèle de cristallisation fait intervenir des termes sources qui sont prédits par le modèle.

Le sixième chapitre est dédié à l'expérimentation du procédé au niveau du laboratoire. Il permet de valider le modèle en confrontant ses prédictions aux mesures expérimentales.

Pour finir, le manuscrit se termine par une conclusion générale sur le travail réalisé ainsi que quelques propositions de perspectives pour de futures études.







# Chapitre 1

## Généralités et étude bibliographique

### Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Grandeurs thermodynamiques</b> . . . . .         | <b>9</b>  |
| 1.1.1      | Introduction . . . . .                              | 9         |
| 1.1.2      | Grandeurs extensives . . . . .                      | 9         |
| 1.1.3      | Énergie libre de Gibbs . . . . .                    | 10        |
| 1.1.4      | Potentiel chimique . . . . .                        | 11        |
| 1.1.5      | État de référence et conditions standards . . . . . | 12        |
| 1.1.6      | Solution idéale . . . . .                           | 12        |
| 1.1.7      | Propriétés thermodynamiques d'excès . . . . .       | 12        |
| 1.1.8      | Activité de l'eau - coefficient osmotique . . . . . | 13        |
| 1.1.9      | Coefficient d'activité . . . . .                    | 13        |
| 1.1.10     | Volume de solutions aqueuses . . . . .              | 14        |
| 1.1.11     | Masse volumique des solutions aqueuses . . . . .    | 15        |
| 1.1.12     | Capacité thermique - Enthalpie . . . . .            | 15        |
| 1.1.13     | Solubilité . . . . .                                | 17        |
| <b>1.2</b> | <b>Modèles thermodynamiques</b> . . . . .           | <b>18</b> |
| 1.2.1      | Théorie de Debye-Hückel . . . . .                   | 18        |
| 1.2.2      | Modèle de Bromley - Zemaitis . . . . .              | 20        |
| 1.2.3      | Modèle de Wilson . . . . .                          | 22        |
| 1.2.4      | Modèle eUNIQUAC . . . . .                           | 23        |
| 1.2.5      | Modèle LIQUAC . . . . .                             | 24        |
| 1.2.6      | Modèle de Pitzer . . . . .                          | 25        |
| 1.2.7      | Modèle eNRTL . . . . .                              | 27        |
| <b>1.3</b> | <b>Conclusion</b> . . . . .                         | <b>29</b> |

---

## **Résumé**

Une étude bibliographique sur les grandeurs thermodynamiques microscopiques et macroscopiques nécessaires pour le développement de modèles de procédés est effectuée. Elle est suivie d'une présentation de modèles thermodynamiques qui sont fréquemment utilisés pour décrire les équilibres de solutions électrolytiques.

Ce chapitre est organisé en deux parties. La première partie est consacrée à une étude bibliographique sur les grandeurs thermodynamiques pertinentes pour le développement de modèles de procédés. Quant à la deuxième, elle décrit les principaux modèles thermodynamiques électrolytiques utilisés pour les prédire.

## 1.1 Grandeurs thermodynamiques

### 1.1.1 Introduction

Les modèles phénoménologiques mettent très souvent en jeu des grandeurs physiques dont la qualité de prédiction est capitale pour l'optimisation de la conception, du dimensionnement et du fonctionnement des procédés. Les grandeurs nécessaires pour les modèles développés dans le ce travail sont définies ci-dessous.

### 1.1.2 Grandeurs extensives

Lors du calcul des propriétés thermodynamiques, il est important de définir les grandeurs d'état extensives  $Z$ , c'est-à-dire les grandeurs proportionnelles à la quantité de matière. Elles dépendent généralement de grandeurs opératoires de base, à savoir la température  $T$ , la pression  $P$ , et le nombre de moles  $n_i$  de chaque constituant  $i$ , selon la relation suivante (CHRISTIDES et BARR, 1984) :

$$Z(T, P, \vec{n}) = \sum_{i=1}^m n_i \bar{z}_i(T, P, \vec{x}), \quad \vec{x} = (x_1, \dots, x_m), \quad \vec{n} = (n_1, \dots, n_m), \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_i^m n_i} \quad (1.1)$$

avec :

$$\bar{z}_i(T, P, \vec{x}) = \left( \frac{\partial Z(T, P, \vec{n})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (1.2)$$

$\bar{z}_i$  se réfère aux grandeurs molaires partielles du constituant  $i$ , et  $m$  est le nombre d'électrolytes et de molécules présents dans le système étudié. La dérivée totale de  $Z$  s'exprime comme suit :

$$dZ(T, P, \vec{n}) = \sum_{i=1}^m n_i d\bar{z}_i + \sum_{i=1}^m \bar{z}_i(T, P, \vec{x}) dn_i \quad (1.3)$$

ou encore en fonction de la somme des dérivées partielles (LACH, 2015 ; PITZER, 1973) :

$$dZ(T, P, \vec{n}) = \left( \frac{\partial Z(T, P, \vec{n})}{\partial T} \right)_{P, \vec{n}} dT + \left( \frac{\partial Z(T, P, \vec{n})}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}} dP + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial Z(T, P, \vec{n})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.4)$$

L'expression ci-dessus est générale et peut être utilisée pour décrire les variations de plusieurs propriétés extensives. Nous l'exploiterons dans ce qui suit pour le calcul de l'énergie libre de Gibbs (BAKER et al., 1982) qui constitue la base de plusieurs modèles thermodynamiques.

### 1.1.3 Énergie libre de Gibbs

L'énergie libre de Gibbs est une propriété extensive, utilisée en modélisation thermodynamique, particulièrement pour les systèmes fermés. Elle est utilisée pour exprimer plusieurs propriétés thermodynamiques de solutions à l'équilibre (LACH, 2015). Elle s'exprime en fonction de l'enthalpie  $H$  et de l'entropie  $S$ , à l'aide de la relation suivante :

$$G = H - TS \quad (1.5)$$

En utilisant l'équation (1.4), la dérivée totale de l'énergie libre de Gibbs pour un système donné peut être exprimée comme suit :

$$dG(T, P, \vec{n}) = \left( \frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial T} \right)_{P, \vec{n}} dT + \left( \frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}} dP + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.6)$$

$i$  et  $j$  représentent deux espèces différentes dans le système, et  $m$  est le nombre d'espèces. Lorsque la composition est constante (cas de l'équilibre), l'énergie libre de Gibbs peut être exprimée en fonction du volume  $V$  et de l'entropie  $S$  sous la forme suivante (TUNCER et al., 2002) :

$$(dG)_{n_i} = -S.dT + V.dP \quad (1.7)$$

avec :

$$\left( \frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial T} \right)_{P, \vec{n}} = -S \quad (1.8)$$

$$\left(\frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial P}\right)_{T, \vec{n}} = V \quad (1.9)$$

Par conséquent, la différentielle totale de l'énergie de Gibbs s'écrit :

$$dG(T, P, \vec{n}) = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.10)$$

On peut par ailleurs écrire :

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{dG}{RT} - \frac{G}{RT^2}dT \quad (1.11)$$

En utilisant les équations (1.5) et (1.10) dans (1.11) on obtient :

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = -\frac{S}{RT}dT + \frac{V}{RT}dP + \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial n_i}\right) dn_i - \frac{H}{RT^2}dT + \frac{S}{RT}dT \quad (1.12)$$

soit :

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT + \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.13)$$

Il est à noter que l'énergie libre de Gibbs est une des propriétés thermodynamiques les plus importantes, son calcul ou son estimation via des modèles thermodynamiques permet de déterminer plusieurs propriétés de mélanges, ou d'espèces chimiques en solution, comme l'entropie, le volume, le potentiel chimique, qui à leur tour permettent de déduire d'autres propriétés micro et/ou macroscopiques (LACH, 2015 ; ZURICH, 2018).

### 1.1.4 Potentiel chimique

Le potentiel chimique d'une espèce correspond à la variation de l'énergie d'un système due aux variations de la quantité de matière (nombre de moles) de cette espèce dans ce système. Le potentiel chimique ne peut être déterminé qu'à une constante additive près, et tend vers des valeurs très faibles à dilution infinie.

Le potentiel chimique peut être calculé soit à partir de l'énergie libre de Gibbs, ou à partir de l'activité des espèces dans le milieu étudié (KAUFMAN, 2002 ; MILLS et al., 1993) :

$$\mu_i(T, P, \vec{n}) = \left(\frac{\partial G(T, P, \vec{n})}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.14)$$

$$\mu_i(T, P, \vec{n}) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + RT \ln(a_i(T, P, \vec{n})), \quad \text{avec } a_i = x_i \gamma_i \quad (1.15)$$

où  $\mu_{aq,i}^0(T, P)$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$  pure à l'état de référence à la température  $T$  et à la pression  $P$ .  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits et  $a_i$  et  $\gamma_i$  sont respectivement l'activité et le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ .

### 1.1.5 État de référence et conditions standards

Un état de référence se définit à une pression, une température et une phase de référence. Dans le cas des solutions électrolytiques, la convention dissymétrique est utilisée. Elle définit l'état de liquide pur comme état de référence du solvant (HELGESON et al., 1981). Pour le soluté, l'état de référence est l'état de ce même corps dans une solution de molalité  $m_i^0$  (1 mol.kgw<sup>-1</sup>) supposée se comporter comme une solution infiniment diluée. Cet état de référence est appelé " dilution infinie". Dans certains cas, la convention symétrique peut être utilisée, c'est-à-dire que tous les constituants sont dans l'état de référence qui correspond aux corps pur. L'état standard correspond à un état de référence calculé dans les conditions standards  $P_s = 1$  bar (LACH, 2015).

### 1.1.6 Solution idéale

Dans le cas d'une solution idéale, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  est égal à 1 :

$$\mu_{aq,i}^{id}(T, P, m_i) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + RT \ln(m_i) \quad (1.16)$$

En appliquant l'équation (1.1) à l'énergie de Gibbs idéale, on obtient :

$$G^{id}(T, P, \vec{n}) = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i^{id}(T, P, m_i) \quad (1.17)$$

### 1.1.7 Propriétés thermodynamiques d'excès

Pour une solution idéale, associée à une phase condensée, dans le même état physique et dans les mêmes conditions de composition, de température et de pression, la grandeur molaire partielle d'excès est définie comme étant l'écart entre la grandeur molaire partielle dans la solution réelle et dans la solution idéale (LACH, 2015) :

$$\bar{z}_i^{ex} = \bar{z}_i^{reel} - \bar{z}_i^{id} \quad (1.18)$$

### 1.1.8 Activité de l'eau - coefficient osmotique

L'activité de l'eau  $a_w$  représente la pression de vapeur d'eau  $p$  d'un produit humide divisée par la pression de vapeur saturante  $p_0$  à la même température (CAUVAIN et YOUNG, 2009). L'activité de l'eau peut être exprimée soit en fonction du potentiel chimique  $\mu_w$ , ou en fonction du coefficient osmotique  $\phi$ . Selon (DINANE, 2007 ; PITZER, 2018a ; RARD, 1983), elle peut s'exprimer par :

$$\ln a_w(T, P, \vec{n}) = \frac{\mu_w(T, P, \vec{n}) - \mu_w^0(T, P)}{RT} \quad (1.19)$$

ou :

$$\ln a_w(T, P, \vec{n}) = \frac{M_w \sum_i m_i}{1000} \phi(T, P, \vec{n}) \quad (1.20)$$

où  $M_w$  est la masse molaire de l'eau en  $g.mol^{-1}$ ,  $m_i$  est la molalité de l'espèce  $i$  en  $mol.kg^{-1}$ .  $\phi$  est le coefficient osmotique ; c'est un paramètre qui quantifie la déviation du comportement d'un solvant par rapport à un comportement idéal. En effet, sa définition dépend de la manière d'exprimer la composition (spéciation) de la solution étudiée. Selon (PITZER, 2018a), le coefficient osmotique peut être calculé à l'aide de l'énergie libre de Gibbs d'excès comme suit :

$$\phi - 1 = \frac{-\left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial w_w}\right)_{n_i}}{RT \sum_i m_i} \quad (1.21)$$

$w_w$  est la masse d'eau dans la solution étudiée. Deux types de mesures permettent d'obtenir l'activité de l'eau ou le coefficient osmotique d'une solution. Le premier type concerne les mesures indirectes qui nécessitent la connaissance de l'activité de l'eau d'une solution, appelée solution de référence. Il s'agit par exemple des méthodes hygrométriques (EL GUENDOUI et ERROUGUI, 2005 ; EL GUENDOUI et MAROUANI, 2003) ou isopestiques (RARD, 2018). Le second type de mesures concerne les mesures directes qui se basent sur la mesure de la pression de vapeur (LACH, 2015 ; SHIAH et TSENG, 1996) ou sur l'abaissement du point de congélation (GE et WANG, 2009).

### 1.1.9 Coefficient d'activité

L'activité chimique d'une espèce exprime l'écart entre les propriétés de cette dernière à l'état pur ou en mélange réel avec les propriétés de cette même espèce à un état standard dans les mêmes conditions de température (CHEN et SONG, 2004 ; PITZER, 2018a ; RARD, 1983). Cette notion d'activité chimique est particulièrement utilisée pour les phases liquide et solide (MCNAUGHT et WILKINSON, 1997).

Le potentiel chimique d'excès est généralement exploitée pour le calcul du coefficient d'activité comme suit :

$$\mu_{aq,i}^{ex}(T, P, \vec{n}) = RT \ln \gamma_i(T, P, \vec{n}) \quad (1.22)$$

Or le potentiel chimique d'excès s'exprime sous la forme :

$$\mu_{aq,i}^{ex}(T, P, \vec{n}) = \left( \frac{\partial G^{ex}(T, P, \vec{n})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (1.23)$$

Par conséquent :

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^{ex}(T, P, \vec{n})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (1.24)$$

Les coefficients d'activité sont alors obtenus en calculant la dérivée partielle de l'énergie libre d'excès de Gibbs par rapport au nombre de moles. Ils sont très difficiles à mesurer et il est plus simple de les estimer en utilisant des modèles thermodynamiques.

### 1.1.10 Volume de solutions aqueuses

Le volume d'une solution peut être défini comme la dérivée partielle de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la pression, à température et à composition fixées :

$$\frac{V}{RT} = \left( \frac{\partial(G/RT)}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}} \quad (1.25)$$

Soit :

$$V = \underbrace{\left( \frac{\partial G^{id}}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}}}_{V^{id}} + \underbrace{\left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}}}_{V^{ex}} \quad (1.26)$$

Or le volume idéal  $V^{id}$  a pour expression (LACH, 2015 ; PITZER, 2018b) :

$$V^{id} = \sum_{i=1}^m n_i \left( \frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}} = \sum_{i=1}^m n_i \underbrace{\left( \frac{\partial \mu_i^0}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}}}_{V_i^0} \quad (1.27)$$



Par conséquent, le volume d'une solution idéale est égal au volume résultant de la contribution de tous ses constituants à l'état de référence.  $V_i^0$  est le volume de l'espèce  $i$  à l'état de référence. Pour l'eau, on travaille à l'état de corps pur, et pour les solutés à l'état de dilution infinie. On peut donc écrire :

$$V = n_w \cdot V_w^0 + \sum_{n \neq w} n_i V_i^0 + V^{ex} \quad (1.28)$$

$V_w^0$  et  $V_i^0$  correspondent respectivement au volume molaire de l'eau et au volume molaire de l'espèce  $i$  à dilution infinie, exprimé en  $cm^3 \cdot mol^{-1}$ .

### 1.1.11 Masse volumique des solutions aqueuses

La masse volumique ( $\rho$ ), exprimée en  $g \cdot cm^{-3}$ , correspond à la masse d'une solution  $m$  occupant un volume  $V$ .

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{n_w \cdot V_w^0 + \sum_{n \neq w} n_i V_i^0 + V^{ex}} \quad (1.29)$$

avec :

$$m = n_w M_w + \sum_{n \neq w} n_i M_i \quad (1.30)$$

Soit :

$$\rho = \frac{n_w M_w + \sum_{n \neq w} n_i M_i}{n_w \cdot V_w^0 + \sum_{n \neq w} n_i V_i^0 + V^{ex}} \quad (1.31)$$

### 1.1.12 Capacité thermique - Enthalpie

La capacité thermique (ou capacité calorifique) d'un corps est une grandeur qui mesure l'énergie qu'il faut transférer à un corps pour augmenter sa température d'un  $K$ . Inversement, elle permet de quantifier la possibilité qu'a ce corps d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation, pendant laquelle sa température varie (AWBERY et GRIFFITHS, 1940 ; GHUMAN et LAL, 1985). C'est une grandeur extensive, son expression est fournie par la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température, à pression et à composition fixées :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \vec{n}} \quad (1.32)$$

avec :

$$-\frac{H}{RT^2} = \left( \frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right)_{P,\bar{n}} \quad (1.33)$$

Les notions d'idéalité et d'excès permettent d'écrire :

$$C_p = \frac{\partial(H^{id} + H^{ex})}{\partial T} \quad (1.34)$$

Soit :

$$C_p = \underbrace{\left( \frac{\partial H^{id}}{\partial T} \right)_{P,\bar{n}}}_{C_p^{id}} + \underbrace{\left( \frac{\partial H^{ex}}{\partial T} \right)_{P,\bar{n}}}_{C_p^{ex}} \quad (1.35)$$

$H^{id}$  est exprimée par :

$$H^{id} = -RT^2 \frac{\partial G^{id}}{\partial T} = \sum_{i=1}^m n_i \left( -RT^2 \frac{\partial(\mu_i^{id}/RT)}{\partial T} \right) \quad (1.36)$$

Par conséquent, pour une solution idéale :

$$H^{id} = \sum_{i=1}^m n_i \left( -RT^2 \frac{\partial(\mu_i^0/RT)}{\partial T} \right) \quad (1.37)$$

L'enthalpie d'une solution idéale est donc égale à la somme des enthalpies de tous ses constituants dans l'état de référence. Ce constat permet de calculer la capacité thermique d'une solution idéale comme suit :

$$C_p^{id} = \sum_{i=1}^m n_i \frac{\partial h_i^0}{\partial T} = \sum_{i=1}^m n_i C_{p,i}^0 \quad (1.38)$$

où  $C_{p,i}^0$  est la capacité calorifique de l'espèce  $i$  en  $J/K/mol$  dans l'état de référence. Il s'agit pour l'eau du corps pur, et pour les solutés de la dilution infinie. On peut donc réécrire l'équation 1.35 :

$$C_p = n_w C_{pw}^0 + \sum_{n \neq w} n_i C_{p,i}^0 + C_p^{ex} \quad (1.39)$$

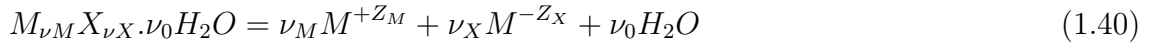
où  $C_{pw}^0$  et  $C_{p,i}^0$  correspondent à la capacité calorifique molaire à pression constante de l'eau pure et à la capacité calorifique molaire de l'espèce  $i$  à dilution infinie.

### 1.1.13 Solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelé solution (LETCHER, 2007 ; PITZER, 2018a). La solubilité d'une substance dépend des propriétés physiques et chimiques du soluté et du solvant, telles que la température, la pression et la présence d'autres espèces chimiques (y compris les modifications du pH) dans la solution.

Le degré de solubilité d'une substance dans un solvant spécifique est mesuré en tant que concentration de saturation, où l'ajout de plus de soluté n'augmente plus la concentration de la solution et conduit à précipiter la quantité en excès du soluté. Le plus souvent, le solvant est un liquide, qui peut être une substance pure ou un mélange.

Soit  $M_{\nu_M}X_{\nu_X}.\nu_0H_2O$  un solide hydraté où  $\nu_M$  est le nombre de cations M de charge  $Z_M$ ,  $\nu_x$  est le nombre d'anions X de charge  $Z_x$ ,  $\nu_0$  est le nombre de molécules d'eau. En supposant que ces coefficients sont obtenus à partir de la dissociation complète du solide, on a :



La constante d'équilibre  $K_s$  est obtenue en utilisant les potentiels chimiques :

$$\ln K_s = \mu_s^0/RT - (\nu_M \mu_M^0 + \nu_X \mu_X^0 + \nu_0 \mu_{H_2O}^0)/RT \quad (1.41)$$

où  $\mu_s^0$  est le potentiel chimique à l'état de référence. En terme d'activité :

$$\ln K_s = \nu_M \ln a_M + \nu_x \ln a_x + \nu_0 \ln a_w \quad (1.42)$$

L'énergie libre molaire standard de dissolution de la réaction est déterminée par l'équation :

$$\Delta G_{dis} = -RT \ln K_s \quad (1.43)$$

$$\Delta G_{dis} = \sum \Delta G_f^{SS} - \Delta G_f^{Cr} \quad (1.44)$$

où  $\Delta G_f^{SS}$  et  $\Delta G_f^{Cr}$  correspondent respectivement à l'énergie de formation standard de l'espèce dans la solution et à l'énergie de formation standard des cristaux.

## 1.2 Modèles thermodynamiques

Lors de la modélisation, simulation ou même optimisation d'un procédé, il est important de s'assurer que les propriétés physiques des espèces pures et des mélanges soient estimées correctement. En effet, le choix de la méthode appropriée pour l'estimation des propriétés est l'une des étapes les plus importantes pour la simulation. Il est donc important de choisir les méthodes les plus fiables permettant d'estimer les différentes propriétés avec précision.

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytiques sont basés sur la théorie de DEBYE et HÜCKEL (1923). L'hypothèse principale de cette théorie repose sur le fait que l'écart à l'idéalité est uniquement dû aux forces électrostatiques entre les ions. Ceci est vrai pour les solutions très diluées, mais un peu moins pour les solutions concentrées, surtout lorsque les forces d'interaction entre espèces deviennent dominantes. Pour ces raisons, plusieurs modèles thermodynamiques ont été développés. Les plus utilisés sont décrits ci-dessous.

### 1.2.1 Théorie de Debye–Hückel

DEBYE et HÜCKEL (1923) ont développé une théorie pour expliquer les écarts par rapport à l'idéalité dans les solutions d'électrolytes non idéales. Il s'agit d'un modèle de Poisson-Boltzmann linéarisé, considéré comme un modèle extrêmement simplifié mais qui donne néanmoins des prédictions précises des coefficients d'activité des ions lorsque la solution étudiée est diluée.

L'équation de Debye–Hückel constitue une base de départ pour l'étude de solutions électrolytiques non-idéales (WRIGHT, 2007). Elle permet de prédire les coefficients d'activité en fonction de la force ionique  $I$  et de la charge électrique  $z_i$  comme suit :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2} \quad (1.45)$$

avec :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (1.46)$$

DEBYE et HÜCKEL (1923) ont développé davantage cette équation pour décrire aussi les solutions qui sont modérément concentrées. La nouvelle version est donnée par :

$$\log \gamma_i = -\frac{-Az_i^2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \quad (1.47)$$

où  $a$  est le diamètre de l'ion (supposé sphérique) dont l'estimation de la valeur n'est pas toujours aisée. Les paramètres  $A$  et  $B$  sont calculés comme suit :

$$A = \frac{1}{\ln 10} \sqrt{2_a \rho_w} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{3/2} \quad (1.48)$$

$$B = \sqrt{\frac{2N_a\rho_w e^2}{\epsilon_0\epsilon kT}} \quad (1.49)$$

où  $N_a$ ,  $\rho_w$ ,  $e$ ,  $k$ ,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  correspondent respectivement au nombre d'Avogadro, à la densité d'eau pure, à la charge élémentaire, à la constante de Boltzmann, à la permittivité diélectrique du vide, et à la constant diélectrique.

Cette équation présente un accord satisfaisant avec les mesures expérimentales pour les faibles concentrations en espèces électrolytiques, généralement inférieures à  $10^{-3}mol/L$ . Des écarts par rapport à la théorie se produisent à des concentrations plus élevées et avec des solutions qui contiennent des électrolytes qui ont des charges plus élevées, plus particulièrement des électrolytes asymétriques.

Pour réduire ces écarts, DEBYE et HÜCKEL (1923) ont encore amélioré leur équation en ajoutant un paramètre ajustable  $C$  comme suit :

$$\log \gamma_i = -\frac{-Az_i^2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + CI \quad (1.50)$$

D'autre part, GUGGENHEIM (1935) propose une version pour le calcul du coefficient d'activité moyen :

$$\ln \gamma_{\pm} = \alpha z_+ z_- \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \right) + 2\nu\beta m \quad (1.51)$$

avec :

$$\alpha = A \ln 10 \quad \text{et} \quad \nu = \frac{2\nu_+\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \quad (1.52)$$

où  $A$  correspond au paramètre défini par l'équation (1.48),  $\nu$  est un paramètre qui s'exprime en fonction des coefficients stœchiométriques et  $\beta$  est un paramètre d'interaction binaire.

Dans (DAVIES, 1938), une nouvelle extension empirique de la loi de Debye-Hückel est présentée. Elle s'exprime par :

$$\log \gamma_{\pm} = -2 \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - CI \right) \quad (1.53)$$

BROMLEY (1973) propose finalement l'extension la plus flexible et qui peut être utilisée pour de grandes valeurs de la force ionique. Elle a pour expression :

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{|z_+ z_-| AI^{1/2}}{1 + \rho I^{1/2}} + \frac{(B_0 - B)I}{(1 + \alpha I)^2} + BI + CI^2 \quad (1.54)$$

$B_0$  et  $B$  sont reliés par la relation suivante, relation indépendante de la température :

$$\frac{B_0 - B}{|z_+ z_-|} = 0.06 + 0.6B \quad (1.55)$$

La constante  $\alpha$  est reliée au nombre de valence par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1.5}{|z_+ z_-|} \quad (1.56)$$

Quant à la valeur de  $C$  elle est souvent prise égale à zéro. L'équation 1.54 devient donc :

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| AI^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{(0.06 + 0.6B) |z_+ z_-| I}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_+ z_-|} I\right)^2} + BI \quad (1.57)$$

Bien que le modèle de Debye-Hückel et ses nouvelles versions soient intéressants, il ne permet pas d'étudier les solutions électrolytiques dont la concentration est élevée. En effet, la dernière extension de ce modèle a été proposée par LIU et CHIN-LUNG (2019). Cette version est plus générale, valable pour une large gamme de température (de 298.15 à 573.15 K) et de pression (de 1.01 à 80.01 bars), mais reste toujours limitée en terme de concentration qui ne peut pas dépasser 6 mol/kg d'eau. Ce modèle ne peut par conséquent être utilisé pour nos cas d'études, où les concentrations dépassent largement les 6 mol/kg.

### 1.2.2 Modèle de Bromley - Zemaitis

L'équation de Bromley a été développée en 1973 pour calculer les coefficients d'activité pour des solutions aqueuses d'électrolytes dont les concentrations dépassent les limites de validité du modèle de Debye-Hückel. Ce modèle permet d'exprimer les coefficients d'activité des différents électrolytes comme suit (BROMLEY, 1973) :

$$\log \gamma_i = f_i + L_i + P_i \quad (1.58)$$

Avec :

$$f_i = \frac{-A |z_i| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (1.59)$$

$$L_i = \sum_{j=1}^{NO} \left[ \frac{|z_i| + |z_j|}{2} \right]^2 \beta_{ij} m_j \quad (1.60)$$

$$\beta_{ij} = \frac{(0.06 + 0.6) B_{ij} |z_i z_j|}{1 + 1.5I |z_i z_j|)^2} + B_{ij} + C_{ij} I + D_{ij} I^2 \quad (1.61)$$

$$P_i = \sum_j^{NM} Q_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{4I^2} G_j \quad (1.62)$$

$$Q_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} + (1 + 2I^{1/2})(1 - e^{-2I^{1/2}})/2I \quad (1.63)$$

$$G_j = 0.86859 m_j \sum_{k=1}^{NS} V_{jk} m_k \quad (1.64)$$

$$V_{jk} = \beta_{jk}^{(1)} [1 - (1 + 2I^{1/2} + 2I) \exp(-2I^{1/2})] \quad (1.65)$$

Dans les équations 1.58-1.64,  $f$  est le terme de Debye-Hückel,  $L_i$  sont les termes de Bromley-Zemaitis pour prendre en considération les interactions ions-ions,  $NO$  est le nombre d'ions de charges opposées à celle de l'électrolyte considéré,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  et  $D_{ij}$  sont des paramètres dépendant de la température et qui permettent de prendre en compte les interactions cation-anion.  $P_i$  sont les termes de Bromley-Zemaitis pour prendre en compte les interactions ions-neutres.  $NM$  est le nombre de molécules en solution,  $NS$  est le nombre d'électrolytes en solution et  $\beta_{ij}^{(0)}$  et  $\beta_{ij}^{(1)}$  sont des paramètres d'interactions qui dépendent de la température et de la pression. Les coefficients d'activité des espèces neutres sont calculés comme suit :

$$\log \gamma_i = 2 \sum_{j=1}^{NM} Q_{ij} m_i \quad (1.66)$$

Selon le modèle de Bromley-Zemaitis, l'activité de l'eau  $a_w$  est obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\log a_w = \sum_{i=1}^{NC} z_i^2 m_i + \sum_{i=1}^{NA} z_i^2 m_j + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NA} |z_i z_j| \beta_{ij} m_i m_j \quad (1.67)$$

où  $NC$ ,  $NA$  et  $NM$  sont respectivement le nombre de cations, d'anions et de molécules en solution.

Bien que le modèle de Bromley-Zemaitis soit plus efficace que la théorie de Debye-Hückel, et a été utilisé dans des travaux pour des conditions de température allant jusqu'à 100°C et des molalités qui dépassent 20 mol/kgw (LI et DEMOPOULOS, 2006), ses équations de bases sont essentiellement empiriques et le rendent limité par rapport aux modèles à base d'énergie libre de Gibbs. Son utilisation pour la prédiction des grandeurs thermodynamiques qui n'ont pas servi à son identification sont sujettes à beaucoup d'incertitudes. De plus, la comparaison de ce modèle à d'autres montre qu'il présente toujours des limitations en terme de précision (FOTI et al., 1997). Les modèles les plus intéressants qui sont basés sur l'énergie libre de Gibbs sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 1.2.3 Modèle de Wilson

Wilson a présenté une nouvelle formulation de l'énergie de Gibbs d'excès, particulièrement pour les solutions non électrolytiques basées sur le modèle de composition locale (WILSON, 1964). Par la suite, (ZHAO et al., 2000) ont développé cette équation pour l'adapter aux solutions électrolytiques. La nouvelle version du modèle prend en compte (comme l'ensemble des modèles) les effets d'interaction à courte distance et à longue distance. L'énergie libre de Gibbs est exprimée par ce modèle comme suit :

$$\frac{G^{ex*}}{RT} = \frac{G^{ex*,pdh}}{RT} + \frac{G^{ex*,SR}}{RT} \quad (1.68)$$

$G^{ex*,pdh}$  est l'expression de Pitzer Debye-Hückel et  $G^{ex*,SR}$  est exprimée comme suit :

$$\frac{G^{ex*,SR}}{RT} = \frac{G^{ex,SR}}{RT} - \sum_k (x_{c_k} \ln \gamma_{c_k}^\infty + x_{a_k} \ln \gamma_{a_k}^\infty) \quad (1.69)$$

avec :

$$\ln \gamma_{c_k}^\infty = Z_{c_k} C \left[ -\exp\left(\frac{E_{e_k m}}{CRT}\right) + 1 + \frac{E_{me_k}}{CRT} \right] \quad (1.70)$$

$$\ln \gamma_{a_k}^\infty = Z_{a_k} C \left[ -\exp\left(\frac{E_{e_k m}}{CRT}\right) + 1 + \frac{E_{me_k}}{CRT} \right] \quad (1.71)$$

ZHAO et al. (2000) se basent sur le développement de l'expression précédente et remontent à l'énergie de Gibbs d'excès par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{G^{ex,SR}}{RT} = & -C X_m \ln \left( \frac{X_m + \sum_k (X_{c_k} + X_{a_k}) H_{e_k m}}{X_m + \sum_k (X_{c_k} + X_{a_k})} \right) - C \sum_k X_{c_k} \\ & \left[ \ln \left( \frac{X_m H_{e_k m} + \sum_j X_{a_j} H_{e_j e_k}}{X_m + \sum_j X_{a_j}} \right) \right] - C \sum_k X_{a_k} \left[ \ln \left( \frac{X_m H_{e_k m} + \sum_j X_{c_j} H_{e_j e_k}}{X_m + \sum_j X_{c_j}} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.72)$$

Dans l'équation ci-dessus :

$$X_j = x_j K_j \quad (1.73)$$

$$H_{ij} = \exp\left(\frac{-E_{ij}}{CRT}\right) \quad (1.74)$$

$x_j$  est la fraction molaire de l'espèce  $j$ ,  $K_j$  est égal à 1 pour les espèces moléculaires et égal



à  $z_j$  pour les espèces chargées.  $H_{ij}$  sont des paramètres ajustables exprimés en fonction de  $E_{ij}$ .

Afin de réduire le nombre de paramètres inconnus, le modèle propose les hypothèses suivantes :

$$E_{c_k m} = E_{a_k m} = E_{e_k m}; E_{m c_k, a_k c_k} = E_{m a_k, c_k a_k} = E_{m, e_k}; E_{a_l c_k} = E_{c_l a_k} = E_{e_l e_k} \quad (1.75)$$

A noter que  $m$ ,  $a$  et  $c$  désignent respectivement le solvant, l'anion et le cation.  $e$  fait référence à un électrolyte quelconque.  $C$  est un paramètre du modèle qui prend en compte les différences de taille et de charge des espèces. ZHAO et al. (2000) suggère  $C = 10$  pour plusieurs systèmes électrolytes.

Le modèle de Wilson donne une bonne représentation de l'enthalpie libre d'excès pour un grand nombre de mélanges (ZHAO et al., 2000). Elle se montre particulièrement efficace pour des températures et des concentrations élevées (jusqu'à 120 °C et 25 mol/kg d'eau (MAZLOUMI et SHOJAEIAN, 2019)). Toutefois, très peu de contributions dans la littérature se sont intéressées à l'utilisation de ce modèle pour la modélisation de systèmes similaires aux nôtres. Il serait alors intéressant de le comparer à d'autres modèles qui se basent sur l'énergie libre de Gibbs. Parmi ces derniers, le modèle eUNIQUAC, décrit ci-dessous, est à considérer.

### 1.2.4 Modèle eUNIQUAC

Le modèle eUNIQUAC est un modèle de coefficient d'activité utilisé particulièrement pour l'étude et la description des équilibres de phases. Il est basé sur l'utilisation des expressions de l'énergie de Gibbs d'excès, qui est exprimée par deux termes principaux, un premier terme combinatoire et un deuxième autre terme résiduel.

En effet, le terme combinatoire prend en compte la différence de taille entre les particules. Il est exprimé selon SANDER et al. (1986) :

$$\frac{G_{\text{Combinatorial}}^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \left( \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (1.76)$$

$z$  étant le nombre de coordinations, généralement fixé à une valeur de 10.  $x_i$  correspond à la fraction molaire de l'espèce  $i$ ,  $\phi_i$  et  $\theta_i$  se réfèrent respectivement aux fractions en volume et en surface de l'espèce  $i$  calculés par :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_l x_l r_l} \quad (1.77)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_l x_l q_l} \quad (1.78)$$

où  $r_i$  et  $q_i$  sont des paramètres spécifiques aux volume et surface de l'espèce  $i$ . Le deuxième terme résiduel est utilisé pour prendre en compte l'ensemble des interactions entre les espèces, il est exprimé par :

$$\frac{G_{\text{Residual}}^{ex}}{RT} = - \sum_{i=1} x_i q_i \ln \left( \sum_k \theta_k \psi_{ki} \right) \quad (1.79)$$

avec :

$$\psi_{ki} = \exp \left( - \frac{u_{ki} - u_{ii}}{T} \right) \quad (1.80)$$

$u_{ki}$  et  $u_{ii}$  se réfèrent aux paramètres d'interaction et dépendent généralement de la température. Il est à noter finalement que le modèle utilise dans certains cas un troisième terme qui correspond à l'expression de Pitzer Debye-Hückel :

$$\frac{G_{\text{Debye-Hückel}}^{ex}}{RT} = -x_w M_w \frac{4A_\phi}{b^3} \left[ \ln(1 + bI^{1/2}) - bI^{1/2} + \frac{b^2 I}{2} \right] \quad (1.81)$$

$A_\phi$  est le paramètre de Debye-Hückel,  $x_w$  est la fraction molaire en eau,  $M_w$  est la masse molaire de l'eau ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et  $b = 1.5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

Comme mentionné dans (BAPTISTE, 2021), le modèle eUNIQUAC est applicable à de nombreux mélanges électrolytiques ou non, pour des conditions de température et de concentration très importantes (jusqu'à 350 °C et 18 mol/kg d'eau (HAGHTALAB et PEYVANDI, 2012)). Une version plus avancée de ce modèle a été développée (modèle LIQUAC) ; elle est présentée dans le paragraphe suivant.

### 1.2.5 Modèle LIQUAC

Ce modèle a été développé par LI et al. (1994) . Il correspond au modèle eUNIQUAC auquel un terme supplémentaire a été ajouté. Il est composé d'un terme de longue-portée pour prendre en compte les forces électrostatiques de Coulomb, et il est représenté par :

$$G_{LR}^{ex} = - (3D_S)^{-1} \sum_{i=1}^{ion} s_i z_i^2 e^2 \tau(\kappa a) \quad (1.82)$$

où  $s_i$  est le nombre d'ions  $i$  dans le système,  $D_S$  la constante diélectrique du mélange de solvants,  $e$  la charge élémentaire,  $\kappa$  est une constante qui peut être calculée par la théorie de Debye-Hückel,  $a$  est la distance minimale entre deux ions et  $\tau(x)$  est définie par :

$$\tau(x) = 3x^{-3} [\ln(1 + x) - x + x^2/2] \quad (1.83)$$

Le modèle prend en compte un terme moyenne-portée qui correspond à la contribution des effets indirects des interactions entre charges électriques. Il s'exprime par :

$$\frac{G_{MR}^{ex}}{RT} = (n_{kg})^{-1} \sum_k \sum_l B_{kl} n_k n_l \quad (1.84)$$

où  $n_{kg}$  correspond à la masse de solvant en kg et  $B_{kl}$  est le coefficient d'interaction entre les espèces  $k$  et  $l$ . Ce paramètre est dépendant de la force ionique selon l'équation :

$$B_{kl} = b_{ij} + c_{ij} \exp(a_1 I^{1/2} + a_2 I) \quad (1.85)$$

Les constantes  $a_1$  et  $a_2$  ont été déterminées de manière empirique. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec  $a_1 = -1$  pour les interactions ions-ions, et  $a_1 = -1.2$  pour les interactions ions-solvant. Dans les deux cas,  $a_2 = 0.13$ .

Un dernier terme courte-portée, est pris en compte. Il exprime la contribution des interactions des espèces non chargées ; il correspond aux interactions de courte portée dans une solution non électrolytique et est représenté par le modèle UNIQUAC. Son expression est donnée par :

$$G_{SR}^{ex} = G_{Combinatorial}^{ex} + G_{Residual}^{ex} \quad (1.86)$$

Ces deux termes sont ceux décrits par les équations (1.76) et (1.79), excepté que LI et al. (1994) fixent les paramètres de volume et de surface du composé  $i$ , respectivement  $r_i$  et  $q_i$ , à 1.

Récemment, MOHS et GMEHLING (2013) ont présenté une revue bibliographique sur le modèle LIQUAC. Leurs travaux ont montré l'efficacité de ce modèle pour plusieurs systèmes électrolytiques et aussi pour des conditions de température et de concentration élevées. La seule limite des deux modèles eUNIQUAC et LIQUAC est que très peu de contributions dans la littérature se sont intéressées à leur utilisation pour la modélisation des systèmes électrolytiques qui nous intéressent. Ceci rend l'accès aux paramètres inconnus de ces modèles très limité. Ce qui n'est pas le cas du modèle de Pitzer pour lequel les paramètres sont disponibles dans plusieurs bases de données thermodynamiques pour un grand nombre de systèmes électrolytiques. Le modèle de Pitzer est décrit dans le paragraphe suivant.

### 1.2.6 Modèle de Pitzer

Le modèle thermodynamique de PITZER (2018) est largement utilisé pour décrire les interactions entre les ions dissous et le solvant. Son utilisation dépend principalement des espèces chimiques présentes en solution, c'est-à-dire de la spéciation. L'expression générale de ce modèle fournit l'énergie de Gibbs d'excès pour une solution contenant  $n_w$  kg de solvant selon la relation :

$$\frac{G^{ex}}{W_n RT} = n_w f + \sum_{i,j} m_i m_j \lambda_{i,j} + \sum_{i,j,k} m_i m_j \psi_{i,j,k} + \dots \quad (1.87)$$

où  $\lambda_{i,j}$  représente les interactions binaires à courte distance entre deux espèces  $i$  et  $j$ ,  $\psi_{i,j,k}$  représente les paramètres d'interactions ternaires,  $T$  est la température,  $W_n$  est l'inverse de la masse molaire du solvant, et  $f$  est la fonction de DEBYE et HÜCKEL (1923) qui dépend de la force ionique selon la relation suivante :

$$f = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + I^{0.5}) \quad (1.88)$$

avec :

$$A_\phi = \frac{1}{3}(2\pi N_0 d_w / 1000)^{\frac{1}{2}} (z^2 D k T)^{\frac{3}{2}} \quad (1.89)$$

$A_\phi$  est la constante de Debye-Hückel,  $b$  est une constante caractéristique,  $N_0$  est le nombre d'Avogadro,  $d_w$  est la masse volumique de l'eau pure,  $D$  est la constante diélectrique de l'eau à la température  $T$ ,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $z$  est la charge électrique.

Les coefficients d'activité  $\gamma_i$  sont exprimés en fonction de la fonction des paramètres des interactions binaires et ternaires, et de la fonction de Debye-Hückel :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{z_i^2}{2} f + 2 \sum_j m_j \lambda_{i,j}(I) + z_i^2 \sum_j m_j m_k \lambda'_{j,k}(I) + 3 \sum_{j,k} m_j m_k \psi_{i,j,k} + \dots \quad (1.90)$$

où :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2, \quad \lambda'_{i,j} = \frac{d\lambda_{i,j}}{dI}, \quad m_i = \frac{n_i}{n_w} \quad (1.91)$$

Le modèle de Pitzer permet également d'exprimer le coefficient osmotique  $\phi$  et l'activité de l'eau des solutions en équilibre à l'aide des expressions suivantes :

$$(\phi - 1) = \left( \sum_i m_i \right)^{-1} \cdot [I f' - f + \sum_{i,j} (\lambda_{i,j} + I \lambda'_{i,j}) m_i m_j + \sum_{i,j,k} m_j m_k \psi_{i,j,k}] \quad (1.92)$$

$$\log(a_w) = \left( M_w \phi \sum_i z_i m_i \right) / 1000 \quad (1.93)$$

Pitzer donne des formes plus appropriées de sa théorie en utilisant des paramètres  $\beta_{i,j}$  pour exprimer les paramètres  $\lambda_{i,j}$  et  $\lambda'_{i,j}$  en fonction de la force ionique :

$$\lambda_{i,j}(I) = \beta_{i,j}^{(0)} + \beta_{i,j}^{(1)} \frac{2}{b} \left( 1 - (1 + \alpha \sqrt{I}) e^{-\alpha \sqrt{I}} \right) \quad (1.94)$$

$$\lambda'_{i,j}(I) = \frac{\beta_{i,j}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left( -1 + (1 + \alpha \sqrt{I} + \alpha I) e^{-\alpha \sqrt{I}} \right) \quad (1.95)$$

De plus, ces paramètres dépendent de la température (SIMOES et al., 2017) et sont généralement exprimés sous la forme suivante où  $T_0$  est égale à 298 K.

$$\beta_{i,j}^{(0)}(T) = a_{i,j}^{(0)} + b_{i,j}^{(0)} \cdot (T - T_0) + \frac{c_{i,j}^{(0)}}{T - T_0} \quad (1.96)$$

$$\beta_{i,j}^{(1)}(T) = a_{i,j}^{(1)} + b_{i,j}^{(1)} \cdot (T - T_0) + \frac{c_{i,j}^{(1)}}{T - T_0} \quad (1.97)$$

$$\psi_{i,j,k}^{(2)}(T) = a_{i,j,k}^{(2)} + b_{i,j,k}^{(2)} \cdot (T - T_0) + \frac{c_{i,j,k}^{(2)}}{T - T_0} \quad (1.98)$$

Le modèle de Pitzer met en jeu des paramètres d'interactions binaires et ternaires, qui dépendent du système thermodynamique étudié, et qui doivent être identifiés à partir de mesures expérimentales, telles que la spéciation, l'activité de l'eau, le coefficient osmotique etc.

Ce modèle a été largement utilisé pour l'étude et la modélisation thermodynamique de systèmes électrolytiques, pour des températures et des concentrations très élevées, allant jusqu'à 600 K pour la température (WANG et al., 1998), et jusqu'à 40 mol/kg d'eau pour la concentration (S. L. CLEGG et BRIMBLECOMBE, 1995). En plus, plusieurs bases de données thermodynamiques permettent l'accès aux paramètres de ce modèle (GUSTAFSSON, 2011 ; PARKHURST et al., 1999). Ce modèle serait intéressant pour nos cas d'étude. Un dernier modèle (eNRTL) qui est très utilisé pour les systèmes électrolytiques aussi dans des conditions de température et concentration élevées est décrit dans le paragraphe qui suit.

### 1.2.7 Modèle eNRTL

Le modèle eNRTL généralisé (CHEN et SONG, 2004) est un des modèles les plus puissants dans le domaine d'équilibre de phase. Il contient deux contributions : la première représente les interactions locales existantes au voisinage immédiat d'une espèce, et la seconde représente les interactions existantes entre ions au-delà du voisinage immédiat de l'espèce ionique. Pour prendre en compte les interactions locales, le modèle utilise l'expression NRTL basée sur le concept du segment (CHEN et al., 2001). Pour tenir compte des interactions de longue distance, le modèle utilise la formule asymétrique de Pitzer–Debye–Hückel (CHEN et al., 1982). L'équation suivante constitue la base du modèle eNRTL :

$$(G_m)^{ex} = (G_m)^{ex,lc} + (G_m)^{ex,pdh} \quad (1.99)$$

où  $G_m^{ex}$  est l'énergie de Gibbs d'excès du système électrolytique étudié,  $G_m^{ex,lc}$  est la contribution des interactions locales et  $G_m^{ex,pdh}$  est la contribution qui découle des interactions

ion-ion de longue distance. L'équation 1.99 permet d'exprimer le coefficient d'activité par :

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G_m^{ex}}{\partial n_i} \right) = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G_m^{ex,lc}}{\partial n_i} \right) + \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G_m^{ex,pdh}}{\partial n_i} \right) \quad (1.100)$$

Le modèle eNRTL permet de décrire l'énergie libre d'excès de Gibbs des interactions locales. En effet, pour un système électrolytique, cette énergie peut s'écrire comme suit (CHEN et al., 2001) :

$$\begin{aligned} \frac{G_m^{ex,lc}}{RT} &= \sum_m n_m \left( \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \sum_c z_c n_c \left( \sum_a z_a \frac{\sum_j X_j G_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_k X_k G_{kc,ac}} \right) \\ &+ \sum_a z_a n_a \left( \sum_c z_c \frac{\sum_j X_j G_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_k X_k G_{ka,ca}} \right) \end{aligned} \quad (1.101)$$

avec :

$$n_j = \sum_I n_I r_{j,I} \quad (1.102)$$

$$X_j = C_j x_j \quad (1.103)$$

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_i n_i} \quad (1.104)$$

$$j = m, c, a \quad (1.105)$$

Dans l'équation 1.101, le premier terme est la contribution lorsqu'une espèce moléculaire se trouve au centre d'autres espèces (chargées ou neutres), le second est la contribution lorsqu'une espèce cationique est au centre d'autres espèces (chargées ou neutres), et le troisième terme est la contribution lorsqu'une espèce anionique se trouve au centre d'autres espèces (chargées ou neutres) comme dans (CHEN et al., 2001). Dans les équations (1.102-1.105),  $i, j, k$  représentent différentes espèces,  $n_I$  est le nombre de moles du constituant  $i$  différent de  $j$ ,  $C_j = z_j$ , et  $C_j = 1$  pour les espèces moléculaires.  $x_j$  et  $X_j$  sont les fractions molaires de l'espèce  $j$ .

Il est à noter que  $r_{j,I}$  se réfèrent respectivement au nombre d'espèces moléculaires  $m$ , au nombre d'espèces cationiques  $c$ , et au nombre d'espèces anioniques  $a$ .  $\tau_{i,j}$  sont des paramètres ajustables du modèle. Finalement, les paramètres  $G_{i,j}$  dans l'équation (1.101) sont exprimés par CHEN et SONG (2004) :

$$G_{i,j} = \exp(-\alpha_{i,j} \tau_{i,j}) \quad (1.106)$$

Pour tenir compte des interactions ion-ion de longue distance, le modèle utilise la formule asymétrique suivante (PITZER, 2018a) :

$$\frac{G^{ex,PDH}}{RT} = -N \left( \frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \left( \frac{4A_\phi I}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I^{1/2}) \quad (1.107)$$

avec :

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_0 d_s}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{Q_e^2}{\epsilon_s kT} \right)^{3/2} \quad (1.108)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (1.109)$$

où  $A_\phi$  est le paramètre de Debye–Hückel,  $I$  est la force ionique,  $M_s$  est la masse molaire du solvant  $s$ ,  $\rho$  est un paramètre ajustable,  $N_0$  est le nombre d’Avogadro,  $d_s$  est la densité du solvant,  $Q_e$  est la charge de l’électron ;  $\epsilon_s$  est la constante diélectrique du solvant,  $k$  est la constante de Boltzmann, et  $z_i$  est le nombre de charge de l’espèce  $i$ .

Le modèle eNRTL est utilisé dans la littérature dans des conditions de température et de concentration très élevées , allant jusqu’à 400 K pour la température (HONARPARVAR et al., 2018) et jusqu’à 40 *mol/kg* d’eau pour la concentration (WANG et al., 2017). Il serait par conséquent intéressant pour nos cas d’étude. Cependant, l’accès aux paramètres inconnus de ce modèle le rend moins flexible par rapport au modèle de Pitzer.

## 1.3 Conclusion

L’analyse bibliographique a permis de définir l’ensemble des grandeurs thermodynamiques nécessaires pour la modélisation des procédés, en se focalisant sur les méthodes qui permettent de les estimer. Il s’est avéré que l’énergie libre de Gibbs est une grandeur fondamentale qui constitue la base pour la prédiction de ces grandeurs nécessaires. Elle est souvent calculée à l’aide de modèles thermodynamiques.

Une revue bibliographique de ces modèles a ensuite été effectuée afin d’en déduire ceux qui peuvent potentiellement être utilisés dans notre cas. Plusieurs modèles électrolytiques ont ainsi été analysés et le modèle de Pitzer s’est révélé comme un des modèles les plus utilisés, flexible et surtout fiable. Il est choisi comme modèle thermodynamique électrolytique dans ce travail de thèse.







# Chapitre 2

## Modélisation thermodynamique du procédé de fabrication d'acide phosphorique dihydrate

### Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Introduction</b>   | <b>33</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Revue de la littérature</b>                                | <b>33</b> |
| <b>2.3</b> | <b>Modélisation thermodynamique</b>                           | <b>34</b> |
| 2.3.1      | Procédé dihydrate   | 34        |
| 2.3.2      | Bilans de matière et de charge et équilibres                  | 35        |
| <b>2.4</b> | <b>Base de données expérimentales</b>                         | <b>39</b> |
| 2.4.1      | Mesures effectuées en laboratoire dans ce travail             | 39        |
| 2.4.2      | Mesures de la littérature                                     | 39        |
| <b>2.5</b> | <b>Analyse d'estimabilité</b>                                 | <b>44</b> |
| 2.5.1      | Approche locale   | 44        |
| 2.5.2      | Approche globale  | 46        |
| <b>2.6</b> | <b>Identification des paramètres</b>                          | <b>47</b> |
| <b>2.7</b> | <b>Résultats et discussions</b>                               | <b>55</b> |
| 2.7.1      | Analyse de sensibilité globale                                | 55        |
| 2.7.2      | Analyse d'estimabilité  | 56        |
| 2.7.3      | Identification des paramètres et seuil optimal d'estimabilité | 58        |
| <b>2.8</b> | <b>Conclusion</b>   | <b>60</b> |

---

## Résumé

Dans ce chapitre, un modèle est développé en se basant sur des bilans de matière et de charge, des équations d'équilibres chimiques et du modèle thermodynamique de Pitzer. Ce dernier met en jeu plusieurs paramètres d'interactions, binaires et ternaires, qu'il faut identifier à partir de mesures expérimentales. Elle consiste en des données de spéciation de sous-systèmes à base de soufre et de phosphate, des données de solubilité de dix minéraux, et des données de l'activité de l'eau de huit systèmes binaires. Une partie des mesures utilisées est réalisée en laboratoire, alors que le reste est collecté de la littérature. Par ailleurs, une des questions qui se posent souvent est de savoir si les mesures disponibles permettent d'identifier tous les paramètres inconnus du modèle ou seulement certains d'entre eux. Pour répondre à cette question, une approche d'estimabilité basée sur les sensibilités globales des sorties du modèle par rapport aux paramètres inconnus est développée. Cette approche est utilisée dans ce travail afin de déterminer les paramètres les plus estimables pour chaque sous-système thermodynamique considéré. Les paramètres les plus estimables sont alors identifiés, et leur précision est évaluée à l'aide de leur intervalle de confiance. Les valeurs optimales des paramètres sont ensuite utilisées pour comparer les prédictions du modèle aux mesures expérimentales. Les résultats montrent un bon accord pour l'ensemble des sous-systèmes étudiés. Cet accord est confirmé par la grande valeur du coefficient de corrélation de Pearson.

Ce chapitre est consacré au développement du modèle thermodynamique qui sera exploité dans les chapitres suivants dans différents cas d'étude.

## 2.1 Introduction

Les modèles thermodynamiques sont importants pour le développement des modèles de procédés industriels. Ils permettent de prédire des grandeurs mises en jeu dans les équations des bilans de matière, de chaleur, d'équilibre de phase etc. Ces modèles peuvent être simples ou très compliqués en fonction des espèces chimiques présentes dans les différentes phases (nombre, nature, et concentrations), et aussi des conditions opératoires comme la température et la pression. Ces modèles thermodynamiques mettent souvent en jeu de nombreux paramètres inconnus qui sont généralement identifiés à partir de mesures expérimentales disponibles. La question qui se pose souvent est de savoir si les mesures disponibles contiennent suffisamment d'informations pour permettre d'identifier l'ensemble des paramètres inconnus ou seulement un sous-ensemble d'entre eux. Si l'on ne répond pas correctement à cette question, l'identification peut conduire à des prédictions imprécises des grandeurs thermodynamiques, et par conséquent à une dégradation de la qualité des modèles des procédés.

Ce chapitre a pour objectif de développer un modèle thermodynamique basé sur le modèle de Pitzer, les équations des bilans de matière et de charge, et les équations d'équilibres chimiques. Pour éviter d'identifier des paramètres inconnus de ce modèle qui ne sont pas estimables à partir des mesures expérimentales disponibles, une approche d'estimabilité basée sur le calcul des sensibilités globales est développée. Les paramètres estimables fournis par cette analyse d'estimabilité sont ensuite identifiés et leur précision est caractérisée. Le modèle ainsi identifié est statistiquement validé à l'aide de mesures expérimentales additionnelles (chapitre 6).

## 2.2 Revue de la littérature

La modélisation thermodynamique du procédé d'acide phosphorique par voie humide nécessite d'abord de choisir un modèle thermodynamique approprié, pour prédire les grandeurs thermodynamiques nécessaires. En ce qui concerne la digestion du minerai de phosphate, (PENG et al., 2015 ; ZHU et al., 2016) ont utilisé le modèle mixte solvant-électrolyte, qui est un nouveau modèle électrolytique développé par *oli* system. Leurs travaux ont principalement consisté en une étude thermodynamique de la cristallisation du gypse pendant la réaction de digestion. (MESSNAOUI et BOUNAHMIDI, 2006 ; WANG et al., 2002) ont utilisé le modèle NRTL électrolytique développé par CHEN et SONG (2004) également pour la modélisation de la cristallisation du gypse. Par ailleurs, AZAROUAL et al. (2012) ont utilisé le modèle de PITZER (2018) pour traiter la modélisation thermo-cinétique et physico-chimique des problèmes d'encrassement dans les unités de production d'acide phosphorique et d'engrais. (ELGUENDOUZI et al., 2019 ; LONG et al., 2020) ont utilisé respectivement le modèle de DEBYE et HÜCKEL (1923) étendu développé par CHANG et LIN (2019) et le modèle de PITZER (2018) pour étudier les propriétés de certains

systèmes à base de fluor dans les unités de production d'acide phosphorique, ainsi que la possibilité de récupération du fluor à partir de ces systèmes. (ABUTAYEH et CAMPBELL, 2009; MESSNAOUI et al., 2012) ont utilisé respectivement le modèle de Pitzer et le modèle NRTL-électrolyte pour l'étude et l'analyse des pertes chimiques du procédé d'acide phosphorique dihydrate.

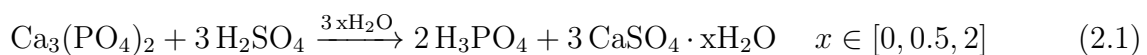
Par ailleurs, indépendamment du procédé de production d'acide phosphorique, plusieurs sous-systèmes thermodynamiques ont été étudiés dans la littérature. Parmi ces derniers, (CHERIF et al., 2002a; CLEGG et al., 1994; ELGUENDOZI et al., 2003; PABALAN et PITZER, 1987; PITZER, 2018a; SHEN et al., 2019; SHEN et al., 2020; WANG et al., 2014) ont étudié des systèmes qui font intervenir des interactions entre les ions à base de soufre et d'autres impuretés. D'autres travaux sont consacrés à la modélisation thermodynamique des solutions à base de phosphate. En effet, (CHERIF et al., 2002b; CHERIF et al., 2002c; JIANG, 1996a; PENG et al., 2015; PITZER et SILVESTER, 1976; YANG et al., 2016) ont réalisé des études thermodynamiques sur les solutions d'acide phosphorique pur et aussi en interaction avec d'autres impuretés. Cependant, ces études concernent la thermodynamique de ces sous-systèmes seulement à la température de 298K.

Enfin, plusieurs études traitent de la modélisation thermodynamique de certaines impuretés impliquées dans la digestion du minerai de phosphate. Il s'agit des systèmes à base de fluor, de silice, de magnésium, d'aluminium et de fer qui sont principalement favorisés par le minerai de phosphate. D'autres systèmes notamment à base de sodium, de potassium et de chlorure sont favorisés par l'eau de procédé (BHARMORIA et al., 2014; BRADY et al., 1994; CHRISTOV, 2000; CHRISTOV et MOLLER, 2004; ELGUENDOZI et al., 2003; ELGUENDOZI et al., 2015; ELGUENDOZI et al., 2019; HARVIE et WEARE, 1980; KOBYLIN et al., 2012; MARLIACY et al., 2000; MØLLER, 1988; PABALAN et PITZER, 1987; POPOVIĆ et al., 2011; REARDON et BECKIE, 1987; SHEN et al., 2020; STEIGER et ASMUSSEN, 2008; ZHOU et al., 2013).

## 2.3 Modélisation thermodynamique

### 2.3.1 Procédé dihydrate

À l'échelle industrielle, l'acide phosphorique de qualité marchande est produit par la digestion d'un minerai contenant du phosphate (généralement un phosphate tricalcique naturellement présent dans la roche phosphatée) à l'aide d'une solution d'acide sulfurique concentrée. La réaction globale de digestion est donnée par l'équation (2.1) (BECKER, 1983; BIRKY, 2017; DOROZHKIN, 1996; IARDESTY, 1968; KHAMAR, 2012; LASSIS et al., 2015; SLACK et JAMES, 1973b).



Au cours de cette réaction, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique recyclé sont utilisés pour la dissolution et l'attaque du minerai de phosphate pour produire une bouillie constituée d'un mélange d'acide phosphorique liquide et de sulfates de calcium solides.

Ces produits sont séparés dans une unité de filtration sous vide située en aval. L'acide phosphorique est récupéré pour être valorisé et commercialisé, tandis que les sulfates de calcium sont éliminés comme produit indésirable (Figure 2.1).

Cependant, en plus de la réaction principale ci-dessus (Eq. 2.1), de nombreuses réactions secondaires se produisent en raison des impuretés provenant des réactifs utilisés. Ces impuretés peuvent être classées en deux catégories (AZAROUAL et al., 2012) : (i) les impuretés favorisées par la roche phosphatée, comme le fluor ( $F$ ), la silice ( $Si$ ), le magnésium ( $Mg$ ), l'aluminium ( $Al$ ) et le fer ( $Fe$ ), (ii) et les impuretés favorisées par l'eau de procédé comme le sodium ( $Na$ ), le potassium ( $K$ ) et le chlore ( $Cl$ ).

Le tableau 2.1 résume les réactions principales et secondaires qui sont dues à la spéciation des réactifs utilisés lors de la digestion du minerai de phosphate par les acides sulfurique et phosphorique. En effet, ces équilibres doivent être pris en compte par le modèle thermodynamique développé notamment dans les équations de bilans de matière, de charge et d'équilibre. Ces équations sont décrites dans le paragraphe suivant.

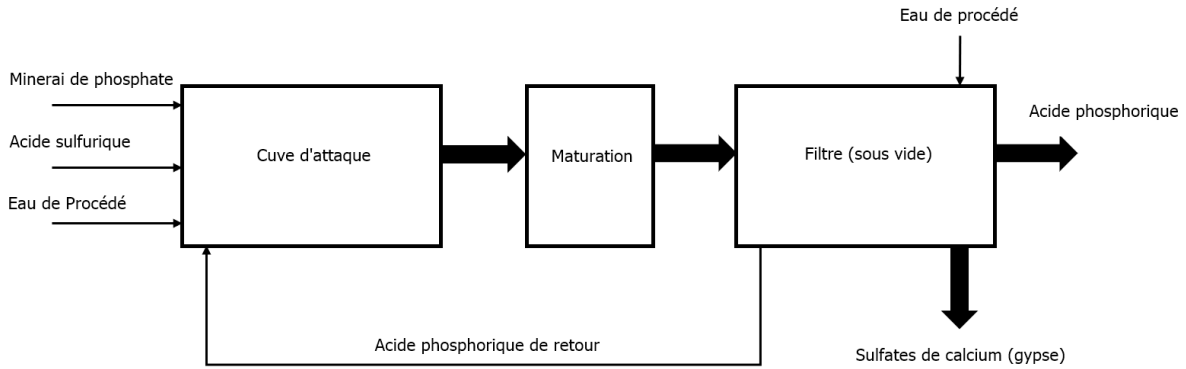


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'un procédé industriel de production d'acide phosphorique par voie humide

### 2.3.2 Bilans de matière et de charge et équilibres

Le modèle thermodynamique développé consiste en un système de bilans de matière (Eq 2.2), une équation d'équilibre de charges qui prend en compte l'électroneutralité de la solution (Eq 2.3), et des équations d'équilibre (Eq 2.4) dont les constantes sont calculées en fonction de la température à l'aide d'une relation de type Arrhenius (Eq 2.5) (GUSTAFSSON, 2011 ; PELEG et al., 2012 ; PITZER, 2018b).

$$(M)^{tot} = \sum_{i=1}^{NC} \delta_{M,i} m_i; \quad M \in \{S, P, Ca, F, Si, Mg, Al, Fe, Na, Cl, K\} \quad (2.2)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i \cdot m_i = 0 \quad (2.3)$$

$$K_j = \prod_{i=1}^{NC} a_i^{\alpha_{ij}} = \prod_{i=1}^{NC} (m_i \cdot \gamma_i)^{\alpha_{ij}}, \quad j = 1, \dots, NR \quad (2.4)$$

$$\log(K_j) = \log(K_{j0}) + \frac{\Delta H_j}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.5)$$

où  $NC$  et  $NR$  sont respectivement le nombre d'espèces et de réactions dans le tableau 2.1,  $(M)^{tot}$  est la concentration totale des éléments  $M$  (c'est-à-dire le soufre ( $S$ ), le phosphore ( $P$ ), le fluor ( $F$ ), la silice ( $Si$ ), le calcium ( $Ca$ ), le magnésium ( $Mg$ ), l'aluminium ( $Al$ ), le fer ( $Fe$ ), le sodium ( $Na$ ), potassium ( $K$ ) et chlorure ( $Cl$ )),  $m_i$  est la molalité inconnue du constituant  $i$ ,  $\delta_{M,i}$  est égal au nombre d'éléments  $M$  dans le constituant  $i$ .  $z_i$ ,  $\gamma_i$  et  $a_i$  sont respectivement la charge, le coefficient d'activité et l'activité du constituant  $i$ .  $\alpha_{ij}$  est le coefficient stœchiométrique du constituant  $i$  impliqué dans la réaction  $j$ .  $K_{j0}$  et  $\Delta H_j$  font référence respectivement à la constante d'équilibre et à l'enthalpie de la réaction  $j$  à  $T_0 = 298 K$ , leurs valeurs sont également reportées dans le tableau 2.1.

À partir du système ci-dessus (Eqs. 2.2-2.5), les équations du modèle développé peuvent être détaillées en se basant sur la spéciation des réactifs, sur les charges des différentes espèces considérées en phase liquide, et sur les équilibres (tableau 2.1).

En effet, le développement de l'équation 2.2 permet d'écrire le bilan de matière :

$$(S)^{tot} = m_{SO_4^{2-}} + m_{HSO_4^-} + m_{CaSO_4} + m_{MgSO_4} + m_{FeSO_4} + m_{NaSO_4} + m_{KSO_4} \quad (2.6)$$

$$(P)^{tot} = m_{H_3PO_4} + m_{H_2PO_4^-} + m_{HPO_4^{2-}} + m_{PO_4^{3-}} + 2 \cdot m_{H_5P_2O_8^-} \quad (2.7)$$

$$(F)^{tot} = m_{HF} + m_{F^-} + 2 \cdot m_{HF_2^-} + 6 \cdot m_{SiF_6^-} + 6 \cdot m_{H_2SiF_6} \quad (2.8)$$

$$(Si)^{tot} = m_{H_2SiF_6} + m_{SiF_6^-} \quad (2.9)$$

$$(Ca)^{tot} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaSO_4} + m_{CaCl_2} \quad (2.10)$$

$$(Mg)^{tot} = m_{MgSO_4} + m_{MgCl_2} + m_{Mg^{2+}} \quad (2.11)$$

$$(Al)^{tot} = m_{AlCl_3} + m_{Al^{3+}} \quad (2.12)$$

$$(Fe)^{tot} = m_{FeSO_4} + m_{Fe^{2+}} \quad (2.13)$$

$$(Na)^{tot} = m_{NaSO_4} + m_{NaCl} + m_{Na^{2+}} \quad (2.14)$$

$$(K)^{tot} = m_{KSO_4} + m_{KCl} + m_{K^{2+}} \quad (2.15)$$

$$(Cl)^{tot} = 2m_{MgCl_2} + m_{KCl} + m_{NaCl} + 3m_{AlCl_3} + m_{Cl^-} + 2m_{CaCl_2} \quad (2.16)$$

Le développement de l'équation 2.3 conduit au bilan de charge suivant :

$$m_{H^+} + 2m_{Ca^{2+}} + 2m_{Mg^{2+}} + m_{AlCl_3^+} + 3m_{Al^{3+}} + 2m_{Fe^{2+}} + m_{Na^+} + m_{K^+} = \quad (2.17)$$

$$m_{HSO_4^-} + 2m_{SO_4^{2-}} + m_{H_2PO_4^-} + 2m_{HPO_4^{2-}} + 3m_{PO_4^{3-}} + m_{H_5P_2O_8^-} + m_{F^-} + m_{SiF_6^-} \\ + m_{HF_2^-} + m_{Cl^-} + m_{KSO_4^-}$$

L'équation 2.4 permet d'écrire les équations d'équilibre suivantes :

$$k_1 = \frac{m_{H^+}m_{SO_4^{2-}}}{m_{HSO_4^-}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{HSO_4^-}} \quad (2.18)$$

$$k_2 = \frac{m_{H^+}m_{H_2PO_4^-}}{m_{H_3PO_4}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{H_2PO_4^-}}{\gamma_{H_3PO_4}} \quad (2.19)$$

$$k_3 = \frac{m_{H^+}m_{HPO_4^{2-}}}{m_{H_2PO_4^-}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HPO_4^{2-}}}{\gamma_{H_2PO_4^-}} \quad (2.20)$$

$$k_4 = \frac{m_{H^+}m_{PO_4^{3-}}}{m_{HPO_4^{2-}}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{PO_4^{3-}}}{\gamma_{HPO_4^{2-}}} \quad (2.21)$$

$$k_5 = \frac{m_{H_5P_2O_8^-}}{m_{H_3PO_4}m_{H_2PO_4^-}} \cdot \frac{\gamma_{H_5P_2O_8^-}}{\gamma_{H_3PO_4}\gamma_{H_2PO_4^-}} \quad (2.22)$$

$$k_6 = \frac{m_{H^+}m_{F^-}}{m_{HF}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{F^-}}{\gamma_{HF}} \quad (2.23)$$

$$k_7 = \frac{m_{HF_2^-}}{m_{HF}m_{F^-}} \cdot \frac{\gamma_{HF_2^-}}{\gamma_{HF}\gamma_{F^-}} \quad (2.24)$$



$$k_8 = \frac{m_{H^+}^2 m_{SiF_6^{2-}}}{m_{H_2SiF_6}} \cdot \frac{\gamma_{H^+}^2 \gamma_{SiF_6^{2-}}}{\gamma_{H_2SiF_6}} \quad (2.25)$$

$$k_9 = \frac{m_{CaSO_4}}{m_{Ca^{2+}} m_{SO_4^{2-}}} \cdot \frac{\gamma_{CaSO_4}}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}}} \quad (2.26)$$

$$k_{10} = \frac{m_{Mg^{2+}} m_{SO_4^{2-}}}{m_{MgSO_4}} \cdot \frac{\gamma_{Mg^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{MgSO_4}} \quad (2.27)$$

$$k_{11} = \frac{m_{Mg^{2+}} m_{Cl^-}^2}{m_{MgCl_2}} \cdot \frac{\gamma_{Mg^{2+}} \gamma_{Cl^-}^2}{\gamma_{MgCl_2}} \quad (2.28)$$

$$k_{12} = \frac{m_{Al^{3+}} m_{Cl^-}^3}{m_{AlCl_3}} \cdot \frac{\gamma_{Al^{3+}} \gamma_{Cl^-}^3}{\gamma_{AlCl_3}} \quad (2.29)$$

$$k_{13} = \frac{m_{Fe^{2+}} m_{SO_4^{2-}}}{m_{FeSO_4}} \cdot \frac{\gamma_{Fe^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{FeSO_4}} \quad (2.30)$$

$$k_{14} = \frac{m_{Na^+} m_{SO_4^{2-}}}{m_{NaSO_4^-}} \cdot \frac{\gamma_{Na^+} \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{NaSO_4^-}} \quad (2.31)$$

$$k_{15} = \frac{m_K^2 m_{SO_4^{2-}}}{m_{KSO_4^-}} \cdot \frac{\gamma_K^2 \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{KSO_4^-}} \quad (2.32)$$

$$k_{16} = \frac{m_{Na^+} m_{Cl^-}}{m_{NaCl}} \cdot \frac{\gamma_{Na^+} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{NaCl}} \quad (2.33)$$

$$k_{17} = \frac{m_K m_{Cl^-}}{m_{KCl}} \cdot \frac{\gamma_K \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{KCl}} \quad (2.34)$$

$$k_{18} = \frac{m_{Ca^{2+}} m_{Cl^-}}{m_{CaCl_2}} \cdot \frac{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{CaCl_2}} \quad (2.35)$$

Le système d'équations (2.6-2.35) est constitué de 30 équations, à savoir, onze bilans de matière, un bilan de charge, et dix-huit équations d'équilibre. Il fait intervenir 60 inconnues, qui sont : 30 molalités d'espèces électrolytiques et moléculaires, ainsi que leurs coefficients d'activité. D'où l'utilisation du modèle de Pitzer pour le calcul des coefficients d'activité des 30 espèces ioniques et moléculaires, ce qui fait que le système d'équations final, fait intervenir autant d'équations que d'inconnues, et peut être alors résolu à l'aide d'un solveur adéquat.

## 2.4 Base de données expérimentales

### 2.4.1 Mesures effectuées en laboratoire dans ce travail

Différentes séries de mesures expérimentales de solutions d'acides sulfurique et phosphorique ont été réalisées. Elles consistent en des mesures de  $pH$ , de densité, de conductivité électrique et de molalité des espèces ioniques et moléculaires considérées. Elles sont réalisées de la manière suivante : (i) les mesures de  $pH$  sont effectuées à l'aide d'un  $pH$  mètre à électrode en verre, étalonnée avec des solutions tampons à différentes températures, (ii) un pycnomètre de volume et de masse connus est utilisé pour mesurer la densité des échantillons, (iii) les concentrations totales des ions et des molécules présents dans les solutions d'acide sont calculées en utilisant une méthode basée sur la conductivité développée par MCCLESKEY et al. (2012) pour le cas de l'acide sulfurique, et une méthode basée sur le  $pH$  développée par ELMORE et al. (1965) pour le cas de l'acide phosphorique. Pour toutes les expériences, de l'acide sulfurique à 98% et de l'acide phosphorique à 65% ont été utilisés pour préparer plusieurs échantillons. Les températures et les concentrations des échantillons varient respectivement de 298K à 353K et de 0 à 4 moles/kgw pour l'acide sulfurique et de 0 à 16 moles/kgw pour l'acide phosphorique.

Des mesures concernant l'activité de l'eau des systèmes à base de fluor et de silice ont été récemment effectués. Pour réaliser ces mesures, des solutions d'acide fluorhydrique et d'acide hexafluorosilicique ont été préparées. En effet, pour ces deux systèmes, l'activité de l'eau a été mesurée par la méthode hygrométrique développée par (EL GUENDOUZI et DINANE, 2000). Elle est basée sur la mesure de l'activité de l'eau dans des solutions aqueuses contenant des électrolytes non volatils. Pour toutes les mesures, la température et la concentration des échantillons varient respectivement de 298 K à 353 K et de 0 à 6 moles/kgw pour le cas de l'acide fluorhydrique, et de 0 à 3 moles/kgw pour le cas de l'acide hexafluorosilicique.

### 2.4.2 Mesures de la littérature

En plus des mesures effectuées au niveau du laboratoire, une base de données thermodynamiques est collectée à partir de la littérature. Ces données consistent en des mesures de spéciation de sous-systèmes à base de soufre et d'acide phosphorique, des mesures de solubilité de dix minéraux différents dans différents solvants avec des équilibres liquide/solide, et des mesures d'activité de l'eau de huit systèmes binaires. Toutes les mesures de la littérature sont résumées dans les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4.

Tableau 2.1 – Réactions d'équilibre en phase aqueuse avec leur constante d'équilibre et enthalpie à 298 K.

| $j$ |   | $K_{i0}$              | $\Delta H$ (J/mol)  | Références                 |
|-----|---|-----------------------|---------------------|----------------------------|
| 1   | $\text{HSO}_4^- \xrightleftharpoons{K_1} \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$                                     | 0.0103                | $-1.274 \cdot 10^4$ | SIPPOLA et TASKINEN (2014) |
| 2   | $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightleftharpoons{K_2} \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$                       | 0.0071                | $-4.271 \cdot 10^3$ | CHERIF et al. (2000)       |
| 3   | $\text{H}_2\text{PO}_4^- \xrightleftharpoons{K_3} \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$                           | 0.2550                | $-9.266 \cdot 10^3$ | CHERIF et al. (2000)       |
| 4   | $\text{HPO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_4} \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$                                  | $6.3 \cdot 10^{-8}$   | $-1.800 \cdot 10^4$ | CHERIF et al. (2000)       |
| 5   | $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{PO}_4 \xrightleftharpoons{K_5} \text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ | $4.2 \cdot 10^{-12}$  | $-1.500 \cdot 10^4$ | CHERIF et al. (2000)       |
| 6   | $\text{HF} \xrightleftharpoons{K_6} \text{F}^- + \text{H}^+$  | $7.2 \cdot 10^{-4}$   | $-1.329 \cdot 10^4$ | ELGUENDOZI et al. (2019)   |
| 7   | $\text{HF} + \text{F}^- \xrightleftharpoons{K_7} \text{HF}_2^-$   | 5.5000                | $-1.740 \cdot 10^4$ | ELGUENDOZI et al. (2019)   |
| 8   | $\text{H}_2\text{SiF}_6 \xrightleftharpoons{K_8} \text{SiF}_6^{2-} + 2 \text{H}^+$                          | $0.3 \cdot 10^2$      | $-6.799 \cdot 10^4$ | ELGUENDOZI et al. (2015)   |
| 9   | $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_9} \text{CaSO}_4$                                  | 0.6394                | $-7.200 \cdot 10^3$ | SHEN et al. (2020)         |
| 10  | $\text{MgSO}_4 \xrightleftharpoons{K_{10}} \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$                               | $5.623 \cdot 10^{-3}$ | $-1.179 \cdot 10^4$ | GUSTAFSSON (2011)          |
| 11  | $\text{MgCl}_2 \xrightleftharpoons{K_{11}} \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$                                  | 0.350                 | $-1.72910^3$        | GUSTAFSSON (2011)          |
| 12  | $\text{AlCl}_3 \xrightleftharpoons{K_{12}} \text{Al}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$                                  | $9.549 \cdot 10^{-4}$ | $-8.995 \cdot 10^3$ | J. WANG et al. (2016)      |
| 13  | $\text{FeSO}_4 \xrightleftharpoons{K_{13}} \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$                               | $5.623 \cdot 10^{-3}$ | $1.351 \cdot 10^4$  | KOBYLIN et al. (2012)      |
| 14  | $\text{NaSO}_4^- \xrightleftharpoons{K_{14}} \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$                                | 0.1995                | $-4.686 \cdot 10^3$ | CHRISTOV (2000)            |
| 15  | $\text{KSO}_4^- \xrightleftharpoons{K_{15}} 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$                                | 0.1412                | $-9.414 \cdot 10^3$ | CHRISTOV (2000)            |
| 16  | $\text{NaCl} \xrightleftharpoons{K_{16}} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$   | $0.381 \cdot 10^2$    | $6.568 \cdot 10^3$  | CHRISTOV (2000)            |
| 17  | $\text{KCl} \xrightleftharpoons{K_{17}} \text{K}^+ + \text{Cl}^-$   | $0.079 \cdot 10^2$    | $3.840 \cdot 10^3$  | CHRISTOV (2000)            |
| 18  | $\text{CaCl}_2 \xrightleftharpoons{K_{18}} \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$                                  | 0.201                 | $2.020 \cdot 10^3$  | CHRISTOV (2000)            |

Tableau 2.2 – Activité de l'eau et spéciation de différents systèmes impliqués dans la digestion du minerai de phosphate.

| Système           | Type de données   | Molalité (mol/kgw) | Température (K) | Références                      |
|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------|---------------------------------|
| $H_3PO_4 - H_2O$  | Activité de l'eau | 0-18.0             | 298             | YANG et al. (2016)              |
|                   |                   | 0-12.0             | 298             | CHERIF et al. (2002)            |
|                   | Spéciation        | 0-9.00             | 298             | CHERIF et al. (2000)            |
|                   |                   | 0-10.0             | 298-373         | MESSNAOUI et BOUNAHMIDI (2005)  |
|                   |                   | 0-7.00             | 298-540         | HOLMES et MESMER (1996)         |
|                   |                   | 0-12.0             | 298             | AZAROUAL et al. (2012)          |
|                   |                   | 0-4.37             | 283-353         | PRESTON (1977)                  |
| $H_2SO_4 - H_2O$  | Activité de l'eau | 0-4.0              | 298-353         | WANG et al. (2013)              |
|                   |                   | 0-6.0              | 298-353         | CLEGG et al. (1994)             |
|                   | Spéciation        | 0-30.0             | 298-773         | QUE et al. (2011)               |
|                   |                   | 0-6.00             | 298-353         | SIPPOLA et TASKINEN (2014)      |
|                   |                   | 0-1.00             | 200-350         | CHERIF et al. (2002)            |
|                   |                   | 0-22.0             | 298             | YANG et al. (2016)              |
|                   |                   | 0-1.73             | 298             | RARD (1983)                     |
|                   |                   | 0-6.0              | 298-353         | PITZER (2018)                   |
|                   |                   | 0.5.00             | 298             | YOUNG et IRISH (1962)           |
| $HF - H_2O$       | Activité de l'eau | 0-6.00             | 298-353         | BRADY et al. (1994)             |
|                   |                   | 0.1.00             | 298             | FRAZIER et al. (1977)           |
|                   |                   | 0-6.00             | 298-353         | ELGUENDOUI et al. (2019)        |
|                   |                   | 0-20.0             | 298             | MESSNAOUI (2008)                |
| $H_2SiF_6 - H_2O$ | Activité de l'eau | 0-3.00             | 298-353         | SKAFI et al. (2019)             |
|                   |                   | 0-3.00             | 298-353         | ELGUENDOUI et al. (2015)        |
|                   |                   | 0-3.00             | 298-353         | RIFAI et al. (2009)             |
| $AlCl_3 - H_2O$   | Activité de l'eau | 0-3.00             | 298-353         | RICHTER et al. (2000)           |
|                   |                   | 0.4.00             | 298             | CHRISTOV (2001)                 |
|                   |                   | 0.4.00             | 298             | CHRISTOV, DICKSON et al. (2007) |
|                   |                   | 0-4.00             | 278-363         | WANG et al. (2014)              |
| $MgSO_4 - H_2O$   | Activité de l'eau | 0-5.00             | 298-383         | WANG et al. (2014)              |
|                   |                   | 0-3.00             | 298             | ELGUENDOUI et al. (2003)        |
|                   |                   | 0-4.00             | 323-373         | ARCHER et RARD (1998)           |
|                   |                   | 0-5.00             | 383             | HOLMES et MESMER (1983)         |
| $MgCl_2 - H_2O$   | Activité de l'eau | 0-13.0             | 273-473         | LI, ZENG et al. (2016)          |
|                   |                   | 0-13.00            | 373-473         | WANG et al. (1998)              |
|                   |                   | 0-4.00             | 273-473         | HOLMES et MESMER (1996)         |
| $CaCl_2 - H_2O$   | Activité de l'eau | 0-23.0             | 273-473         | LI, ZENG et al. (2016)          |
|                   |                   | 0-12.0             | 273-373         | GRUSZKIEWICZ et SIMONSON (2005) |
|                   |                   | 0-12.0             | 273-373         | WHITE et al. (1987)             |
|                   |                   | 0-2.00             | 298             | RARD et S. L. CLEGG (1997)      |

Tableau 2.3 – Données de solubilité de plusieurs minéraux impliqués dans la digestion du minerai de phosphate.

| Phase solide |                    | Molalité (mol/kgw) | Température (K) | Références                   |
|--------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------------------|
| Gypse        | $CaSO_4, 2H_2O$    | 0-6.00             | 298-363         | WANG et al. (2013)           |
|              |                    | 0-1.50             | 298-343         | TIAN et al. (2012)           |
|              |                    | 0-0.49             | 298-363         | AZIMI et PAPANGELAKIS (2010) |
|              |                    | 0-2.00             | 273- 383        | MARSHALL et SLUSHER (1966)   |
|              |                    | 0-0.79             | 303-353         | DUTRIZAC (2002)              |
|              |                    | 0-6.84             | 283-368         | ZDANOVSKII et VLASOV (1968)  |
|              |                    | 0-6.00             | 298-368         | SHEN et al. (2019)           |
|              |                    | 0-6.00             | 298-368         | SHEN et al. (2020)           |
| Anhydrite    | $CaSO_4$           | 0-5.00             | 298-363         | WANG et al. (2013)           |
|              |                    | 0-1.50             | 298-343         | TIAN et al. (2012)           |
|              |                    | 0-0.49             | 298-363         | AZIMI et PAPANGELAKIS (2010) |
|              |                    | 0-2.00             | 273- 383        | MARSHALL et SLUSHER (1966)   |
|              |                    | 0-0.79             | 303-353         | DUTRIZAC (2002)              |
|              |                    | 0-6.00             | 283-368         | ZDANOVSKII et VLASOV (1968)  |
|              |                    | 0-6.00             | 298-368         | SHEN et al. (2019)           |
|              |                    | 0-6.00             | 298-368         | SHEN et al. (2020)           |
| Mirabilite   | $Na_2SO_4, 10H_2O$ | 0-6.0              | 298-308         | SHEN et al. (2020)           |
|              |                    | 0-5.00             | 288-309         | BHARMORIA et al. (2014)      |
|              |                    | 0-2.67             | 288-309         | MARLIACY et al. (2000)       |
|              |                    | 0-3.50             | 273-373         | STEIGER et ASMUSSEN (2008)   |
|              |                    | 0-2.00             | 268-298         | MARION et FARREN (1999)      |
|              |                    | 0-8.00             | 273-523         | MØLLER (1988)                |
|              |                    | 0-6.00             | 298             | WOOD (1975)                  |
|              |                    | 0-6.00             | 288-309         | HARVIE et WEARE (1980)       |
| Thenardite   | $Na_2SO_4$         | 0-6.0              | 273-289         | SPENCER et al. (1990)        |
|              |                    | 0-6.00             | 288-309         | MARLIACY et al. (2000)       |
|              |                    | 3-6.00             | 273-373         | STEIGER et ASMUSSEN (2008)   |
|              |                    | 0-2.0              | 273-289         | MARION et FARREN (1999)      |
|              |                    | 0-8.00             | 273-523         | MØLLER (1988)                |
|              |                    | 0-4.00             | 298             | POPOVIĆ et al. (2011)        |
|              |                    | 0-8.00             | 273-523         | CHRISTOV et MØLLER (2004)    |
| Arcanite     | $K_2SO_4$          | 0-1.0              | 273-289         | SPENCER et al. (1990)        |
|              |                    | 0-6.00             | 288-309         | ZHOU et al. (2013)           |
|              |                    | 0-1.00             | 273-289         | MARION et FARREN (1999)      |
|              |                    | 0-8.00             | 273-523         | MØLLER (1988)                |
|              |                    | 0-6.00             | 298             | WOOD (1975)                  |
|              |                    | 0-6.00             | 273-523         | GREENBERG et MØLLER (1989)   |

Tableau 2.4 – Données de solubilité de plusieurs minéraux impliqués dans la digestion du minerai de phosphate.

| Phase solide |                 | Molalé (mol/kgw) | Température (K) | Références                    |
|--------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
| Epsomite     | $MgSO_4, 7H_2O$ | 0-3.00           | 273-289         | SPENCER et al. (1990)         |
|              |                 | 0-6.00           | 250-450         | STEIGER, LINNOW et al. (2011) |
|              |                 | 0-6.00           | 298             | HOWARD et SILCOCK (1979)      |
|              |                 | 0-3.50           | 273-289         | MARION et FARREN (1999)       |
|              |                 | 0-8.00           | 273-523         | MØLLER (1988)                 |
|              |                 | 0-8.00           | 298             | HARVIE et WEARE (1980)        |
| Hexahydrate  | $MgSO_4, 6H_2O$ | 0-3.5            | 273-289         | SPENCER et al. (1990)         |
|              |                 | 0-6.00           | 250-450         | STEIGER, LINNOW et al. (2011) |
|              |                 |                  | 273-289         | MARION et FARREN (1999)       |
|              |                 | 0-8.00           | 273-523         | MØLLER (1988)                 |
|              |                 | 0-6.00           | 298             | WOOD (1975)                   |
|              |                 | 0-8.00           | 298             | HARVIE et WEARE (1980)        |
| Glaserite    | $K_3Na(SO_4)_2$ | 0-3.5            | 273-289         | SPENCER et al. (1990)         |
|              |                 | 0-3.50           | 273-289         | MARION et FARREN (1999)       |
|              |                 | 0-8.00           | 273-523         | MØLLER (1988)                 |
|              |                 | 0-6.00           | 298             | WOOD (1975)                   |
|              |                 | 0-8.00           | 273-523         | CHRISTOV et MOLLER (2004)     |
|              |                 | 0-8.00           | 298             | HARVIE et WEARE (1980)        |
| Melanterite  | $FeSO_4, 7H_2O$ | 0-10.0           | 298-373         | KOBYLIN et al. (2012)         |
|              |                 | 0-8.00           | 298             | RUMYANTSEV et al. (2004)      |
|              |                 | 0-6.00           | 283-343         | REARDON et BECKIE (1987)      |
|              |                 | 0-8.00           | 273-373         | BULLOUGH et al. (1952)        |
| Schoenite    | $K_2Mg(SO_4)_2$ | 0-3.5            | 273-289         | SPENCER et al. (1990)         |
|              |                 | 0-6.00           | 288-309         | ZHOU et al. (2013)            |
|              |                 | 0-1.00           | 273-289         | MARION et FARREN (1999)       |
|              |                 | 0-8.00           | 273-523         | MØLLER (1988)                 |
|              |                 | 0-6.00           | 298             | WOOD (1975)                   |
|              |                 | 0-8.00           | 273-523         | CHRISTOV et MOLLER (2004)     |
|              |                 | 0-4.00           | 288-309         | HARVIE et WEARE (1980)        |

## 2.5 Analyse d'estimabilité

### 2.5.1 Approche locale

Lors du développement de modèles prédictifs qui font intervenir plusieurs paramètres inconnus, une des questions qui se posent est de savoir si les données expérimentales disponibles contiennent les informations nécessaires pour identifier tous les paramètres inconnus ou seulement certains d'entre eux.

Parmi les méthodes d'estimabilité paramétrique développées dans la littérature, les méthodes basées sur l'orthogonalisation se sont avérées particulièrement pertinentes pour classer les paramètres du plus estimable au moins estimable. La méthode utilisée dans ce travail est basée sur l'utilisation d'une matrice de coefficients de sensibilité  $Z$  qui est calculée à partir des coefficients de sensibilité individuels  $S_{ij}$  (LEI et al., 2013; NGO et al., 2014; YAO et al., 2003) :

$$Z = \begin{pmatrix} S_{1,1} |_{m_1, T_1} & \cdots & S_{1,d} |_{m_1, T_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n,1} |_{m_n, T_n} & \cdots & S_{n,d} |_{m_n, T_n} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

où  $T_i$  est la température opératoire,  $m_i$  est la molalité totale de l'espèce  $i$ ,  $d$  est le nombre de paramètres inconnus et  $n$  est le nombre de mesures expérimentales. Dans la matrice  $Z$ , les coefficients de sensibilité individuels  $S_{i,j}$  sont généralement approximés au moyen d'une méthode de différences finies comme suit :

$$S_{i,j} \approx \frac{\Delta Y_i}{\Delta P_j}, \quad i \in [1; n], \quad j \in [1; d] \quad (2.37)$$

où  $Y_i$  est la sortie  $i$  du modèle et  $P_j$  est le paramètre inconnu  $j$ . Les éléments  $S_{i,j}$  sont ensuite multipliés par des coefficients de pondération, à savoir  $\overline{P_j}$  et  $\overline{Y_i}$ , afin de garantir le même ordre de grandeur des éléments  $S_{i,j}^*$  :

$$S_{i,j}^* = \frac{\overline{P_j}}{\overline{Y_i}} S_{i,j} \quad (2.38)$$

La matrice  $Z$  est ensuite implémentée dans l'algorithme d'estimabilité développé dans (YAO et al., 2003) afin de classer les paramètres du plus estimable au moins estimable. De plus, l'implémentation de cette méthode nécessite la définition d'un seuil d'estimabilité dont la valeur est choisie presque arbitrairement. Le nombre de paramètres les plus estimables dépend donc de la valeur choisie du seuil et rend ainsi la méthode moins robuste.

Pour éviter ce choix arbitraire, WU et al. (2011) ont proposé une méthode basée sur le calcul des erreurs quadratiques moyennes. L'algorithme de cette méthode est présenté ci-dessous.

- (i) Classer les paramètres du plus estimable au moins estimable en utilisant l'algorithme d'orthogonalisation (YAO et al., 2003).
- (ii) Identifier le premier paramètre estimable en minimisant les erreurs quadratiques  $J^{mse}$  entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle. Ensuite, identifier les deux premiers paramètres estimables, puis les trois premiers et ainsi de suite jusqu'à ce que tous les paramètres estimables soient identifiés. Les valeurs des paramètres les moins estimables sont fixées à des valeurs nominales. Les erreurs quadratiques moyennes  $J^{mse}$  sont calculées comme suit :

$$\min J^{mse} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k \left( \frac{y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{mod}}{\omega_i} \right)^2$$

où  $y_{i,j}^{exp}$  et  $y_{i,j}^{mod}$  sont respectivement les mesures expérimentales et les sorties du modèle, et  $\omega_i$  sont des facteurs de pondération.

- (iii) Noter la valeur de la fonction objectif pour l'identification des  $L$  paramètres les plus estimables, tout en fixant les  $d - L$  paramètres restants constants.
- Calculer le rapport critique  $r_{c,L}$  pour  $L = 1, \dots, d$  comme suit :

$$r_{c,L} = \frac{J_L^{mse} - J_d^{mse}}{d - L}$$

où  $J_L^{mse}$  définit la fonction objectif pour l'identification des  $L$  paramètres les plus estimables.

- (iv) Calculer le rapport critique corrigé  $r_{cc,L}$  selon :

$$r_{cc,L} = \frac{d - L}{nk} (r_{cKub,L} - 1)$$

avec :

$$r_{cKub,L} = \max \left( r_{c,L} - 1, \frac{2}{d - L + 2} r_{c,L} \right)$$

$r_{cc,L}$  est utilisé pour comparer plusieurs modèles simplifiés avec différents nombres de paramètres.

- (v) En déduire la valeur de  $L$  qui minimise la valeur de  $r_{cc,L}$ .  $L$  correspond au nombre de paramètres estimables à identifier à partir des mesures disponibles.

Bien que l'algorithme permette d'éviter le choix arbitraire de la valeur du seuil d'estimabilité, le classement des paramètres dépend toujours de la méthode de calcul de la matrice  $Z$ . Cette dernière change avec les valeurs initiales des paramètres utilisés pour calculer ses éléments, c'est-à-dire les sensibilités locales. Pour éviter ce problème, nous proposons de remplir la matrice  $Z$  avec des sensibilités globales calculées selon l'approche de Sobol (SOBOL, 1990). C'est l'approche globale ; elle est détaillée ci-dessous.



## 2.5.2 Approche globale

Dans l'analyse de sensibilité, les indices de SOBOL (1990) sont utilisés pour quantifier l'influence d'une entrée  $X_i$  du modèle sur la variance d'une sortie  $Y$ . Une méthode populaire basée sur la variance pour calculer l'indice de sensibilité totale  $ST_i$  a été développée dans (HOMMA et SALTELLI, 1996). L'indice  $ST_i$  tient compte de la contribution totale à la variation de la sortie due à l'entrée  $X_i$ , c'est-à-dire son effet de premier ordre plus tous les effets d'ordre supérieur dus aux interactions. Il s'exprime comme suit :

$$ST_i = 1 - \frac{E(V(Y|X_{\sim i}))}{V(Y)} \quad (2.39)$$

où  $V$  et  $E$  sont respectivement la variance et l'espérance mathématique de la sortie  $Y$ .  $X_{\sim i}$  désigne toutes les entrées du modèle sauf  $X_i$ . Cependant, presque tous les praticiens utilisent l'algorithme suivant pour estimer les indices de sensibilité totale de Sobol :

$$\hat{ST}_i = 1 - \frac{U_{\sim i} - \hat{f}_0^2}{\hat{V}} \quad (2.40)$$

où :

$$U_{\sim i} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Y_{A,k} \cdot Y_{C_i,k} \quad (2.41)$$

$$\hat{f}_0 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Y_{A,k} \quad (2.42)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Y_{A,k}^2 - \hat{f}_0^2 \quad (2.43)$$

avec :

$$Y_{A,k} = f(X_{k,1}^{(A)}, \dots, X_{k,i}^{(A)}, \dots, X_{k,d}^{(A)}) \quad (2.44)$$

$$Y_{C_i,k} = f(X_{k,1}^{(A)}, \dots, X_{k,i}^{(B)}, \dots, X_{k,d}^{(A)}) \quad (2.45)$$

Les vecteurs d'entrée  $X_{i,j}^{(A)}$  et  $X_{i,j}^{(B)}$  sont générés au moyen d'une méthode d'échantillonnage de Monte-Carlo et utilisés comme éléments des matrices suivantes  $A$  et  $B$  comme suit :

$$A = \begin{pmatrix} X_{1,1}^{(A)} & \dots & X_{1,i}^{(A)} & \dots & X_{1,d}^{(A)} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ X_{N,1}^{(A)} & \dots & X_{N,i}^{(A)} & \dots & X_{N,d}^{(A)} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

$$B = \begin{pmatrix} X_{1,1}^{(B)} & \dots & X_{1,i}^{(B)} & \dots & X_{1,d}^{(B)} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ X_{N,1}^{(B)} & \dots & X_{N,i}^{(B)} & \dots & X_{N,d}^{(B)} \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Ces matrices sont utilisées à leur tour pour générer les matrices  $C_i$  qui sont spécifiques à chaque paramètre inconnu  $i$  comme suit :

$$C_i = \begin{pmatrix} X_{1,1}^{(A)} & \dots & X_{1,i}^{(B)} & \dots & X_{1,d}^{(A)} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ X_{N,1}^{(A)} & \dots & X_{N,i}^{(B)} & \dots & X_{N,d}^{(A)} \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

où  $N$  est le nombre d'échantillons et  $d$  est le nombre de paramètres inconnus. La matrice de sensibilité  $Z$  est alors remplie en utilisant les indices de sensibilité totale.

## 2.6 Identification des paramètres

Les paramètres du modèle de Pitzer les plus estimables sont identifiés à partir des mesures disponibles à l'aide d'une méthode d'optimisation Branch-and-Reduce développé par (BELOTTI et al., 2009 ; SAHINIDIS, 2002), afin de minimiser la fonction objectif suivante, définie par la somme des moindres carrés pondérés entre les mesures et les prédictions du modèle :

$$J^{mse} = \sum_k \sum_T \sum_m \left( \frac{k_{m,T}^{exp} - k_{m,T}^{mod}}{\omega_k} \right)^2 \quad (2.49)$$

$k$  correspond aux grandeurs mesurées, c'est-à-dire l'activité de l'eau, les molalités des composants et la solubilité,  $\omega_k$  sont des facteurs de pondération,  $T$  et  $m$  font référence à la température et aux concentrations totales. La précision de l'identification est évaluée au moyen des intervalles de confiance (LANGMAN, 1986). En effet, on suppose que la fonction objectif peut être exprimée sous la forme suivante :

$$F(P) = \theta(P)^T . W . \theta(P) \quad (2.50)$$

où  $\theta(P)$  est le vecteur résiduel, c'est-à-dire la différence entre les prédictions du modèle et les valeurs mesurées des sorties,  $W$  est une matrice de pondération (égale à la matrice identité, puisque nous supposons que toutes les mesures ont le même poids dans la fonction objectif), et  $P$  est le vecteur des paramètres inconnus. En supposant également que les erreurs de mesure sont indépendantes et normalement distribuées, la matrice de covariance  $C$  du problème des moindres carrés est approximée comme suit (LANGMAN, 1986) :

$$C \approx \frac{F(P^*)}{d - n} (J^T J)^{-1} \quad (2.51)$$

$P^*$  est le vecteur des paramètres qui minimise la fonction objectif  $F(P)$ ,  $n$  et  $d$  sont respectivement le nombre d'expériences et le nombre de paramètres inconnus, et  $J$  est la matrice jacobienne du vecteur  $\theta(P)$  (Eq. 2.52). Cette approximation est acceptable tant que les non-linéarités ne sont pas fortes.

La matrice jacobienne est calculée en utilisant une méthode locale "One-At-Time" (OAT). Elle consiste à perturber la valeur de chaque paramètre  $P_j^*$  de 10% à gauche et à droite, et la méthode des différences finies centrées est utilisée pour approximer les éléments de  $J$ . Il convient de noter qu'une perturbation de 10% est choisie d'après les nombreux travaux antérieurs qui ont abordé les mêmes types de problèmes (BENYAHIA et al., 2009; BENYAHIA, 2009; BENYAHIA et al., 2010; BENYAHIA et al., 2011; BENYAHIA et al., 2013; BENYAHIA, 2018; BENYAHIA et al., 2019; BENYAHIA et al., 2021b; BOUCHKIRA, 2022; CARDENAS et al., 2020; CARDENAS et al., 2021; CRISTIAN et al., 2022; FYSIKOPOULOS et al., 2019; LEI et al., 2013; NGO et al., 2014; ONYEMELUKWE et al., 2018; RENOM CARRASCO et al., 2020).

Par ailleurs,  $J$  peut être utilisée pour apprécier si la réalisation d'expériences supplémentaires peut augmenter le nombre de paramètres estimables (analyse d'estimabilité), tandis que la matrice d'information de Fisher ( $FIM$ ) (exprimée par  $FIM = J^T V^{-1} J$ , où  $V$  est la matrice de variance-covariance des résultats) peut être utilisée pour définir ces expériences (plan d'expériences optimal). En outre, la  $FIM$  est souvent utilisée pour déterminer les intervalles/régions de confiance des paramètres.

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial \theta_1}{\partial P_1} & \dots & \frac{\partial \theta_1}{\partial P_d} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \theta_n}{\partial P_1} & \dots & \frac{\partial \theta_n}{\partial P_d} \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

L'incertitude sur un paramètre  $j$  est déterminée au moyen de l'équation 2.53, où  $c_{jj}$  est l'élément diagonal  $j$  de la matrice de covariance  $C$ . Cette dernière est généralement estimée à partir de mesures expérimentales, puis utilisée pour estimer les intervalles de

confiance.

Cependant, puisque dans ce travail l'estimation de  $C$  n'a pas été facile à réaliser, elle a été approximée en utilisant  $F(P^*)$  qui représente les résidus à l'optimum entre les prédictions du modèle et les expériences utilisées. De plus, la division par  $P^*$  nous permet de quantifier la précision de l'identification d'un paramètre  $P$  :

$$\epsilon_{P_j} = \pm \frac{\sqrt{c_{jj}} t_{1-\alpha/2, \nu}}{P_j^*} \cdot 100\% \quad (2.53)$$

La grandeur  $t_{1-\alpha/2, \nu}$  se déduit de la table de Student. Elle correspond à la probabilité de  $1 - \alpha/2$  que la vraie valeur du paramètre soit comprise dans l'intervalle de confiance.  $\nu$  est le degré de liberté donné par la différence entre le nombre de mesures expérimentales et le nombre de paramètres inconnus, c'est-à-dire  $\nu = n - d$ . Les intervalles de confiance sont donnés par :

$$P_j \in [P_j^* - \sqrt{c_{jj}} t_{1-\alpha/2, \nu}; P_j^* + \sqrt{c_{jj}} t_{1-\alpha/2, \nu}] \quad (2.54)$$

D'autre part, le coefficient de corrélation de Pearson est calculé pour évaluer la précision et la fiabilité des prédictions du modèle thermodynamique développé selon (KEITH, 2014) :

$$r = \frac{\sum_{i,j} (S_{ij}^m - \overline{S_{ij}^m}) (k_{ij}^e - \overline{k_{ij}^e})}{\sqrt{\left(\sum_{i,j} (S_{ij}^m - \overline{S_{ij}^m})\right)^2 \left(\sum_{i,j} (k_{ij}^e - \overline{k_{ij}^e})\right)^2}} \quad (2.55)$$

où  $S_{ij}^m$  est la prédiction du modèle,  $k_{ij}^e$  est la valeur expérimentale correspondante,  $\overline{S_{ij}^m}$  et  $\overline{k_{ij}^e}$  sont respectivement leur moyenne sur le nombre total de mesures disponibles effectuées à différentes molalités et températures. Les indices  $i$  et  $j$  font référence aux molalités et aux températures respectivement.

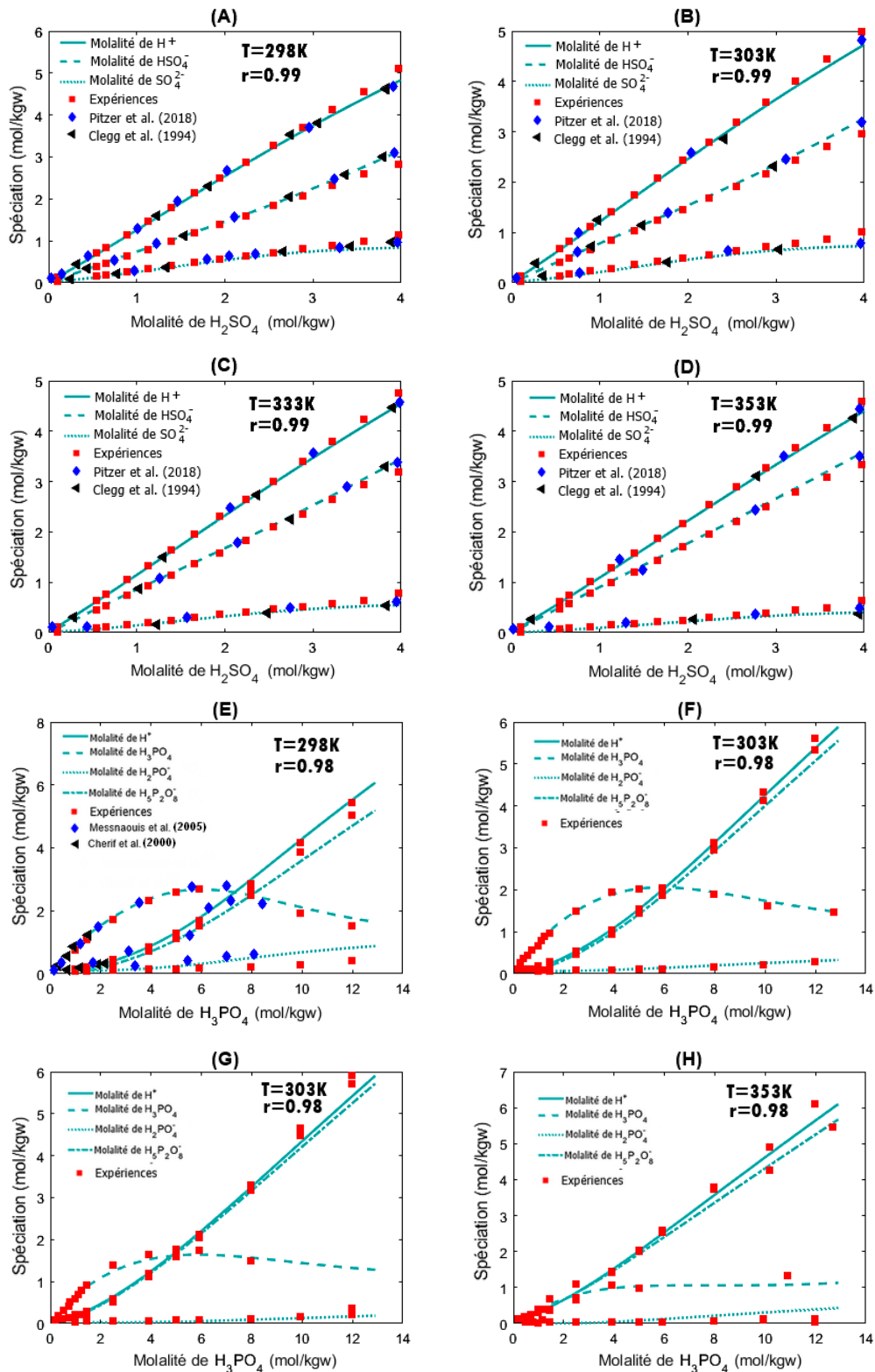


FIGURE 2.2 – Prédiction du modèle concernant la spéciation des acides sulfurique et phosphorique.

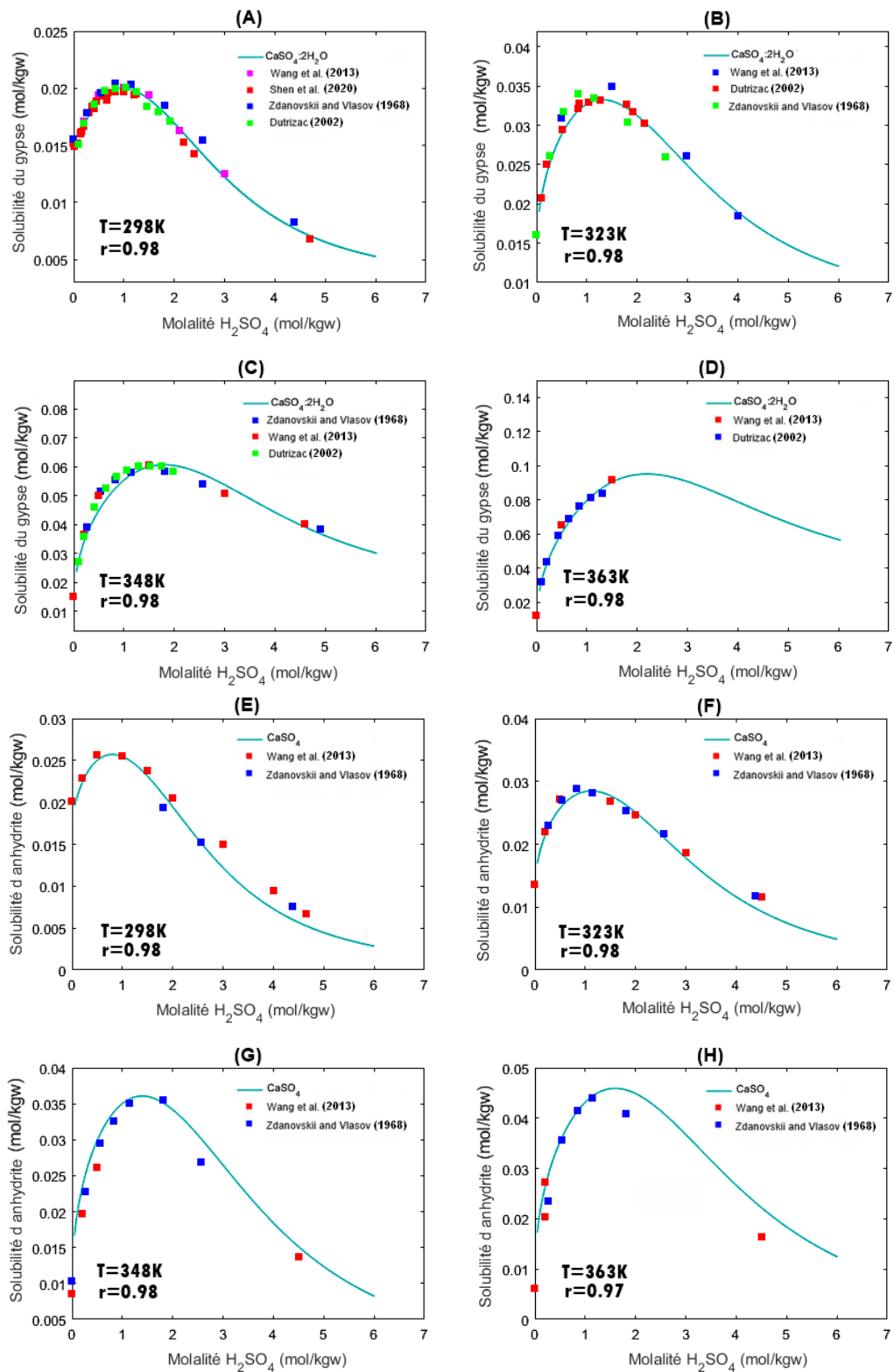


FIGURE 2.3 – Comparaison des prédictions et des mesures de la solubilité du gypse et de l’anhydrite dans l’acide sulfurique.

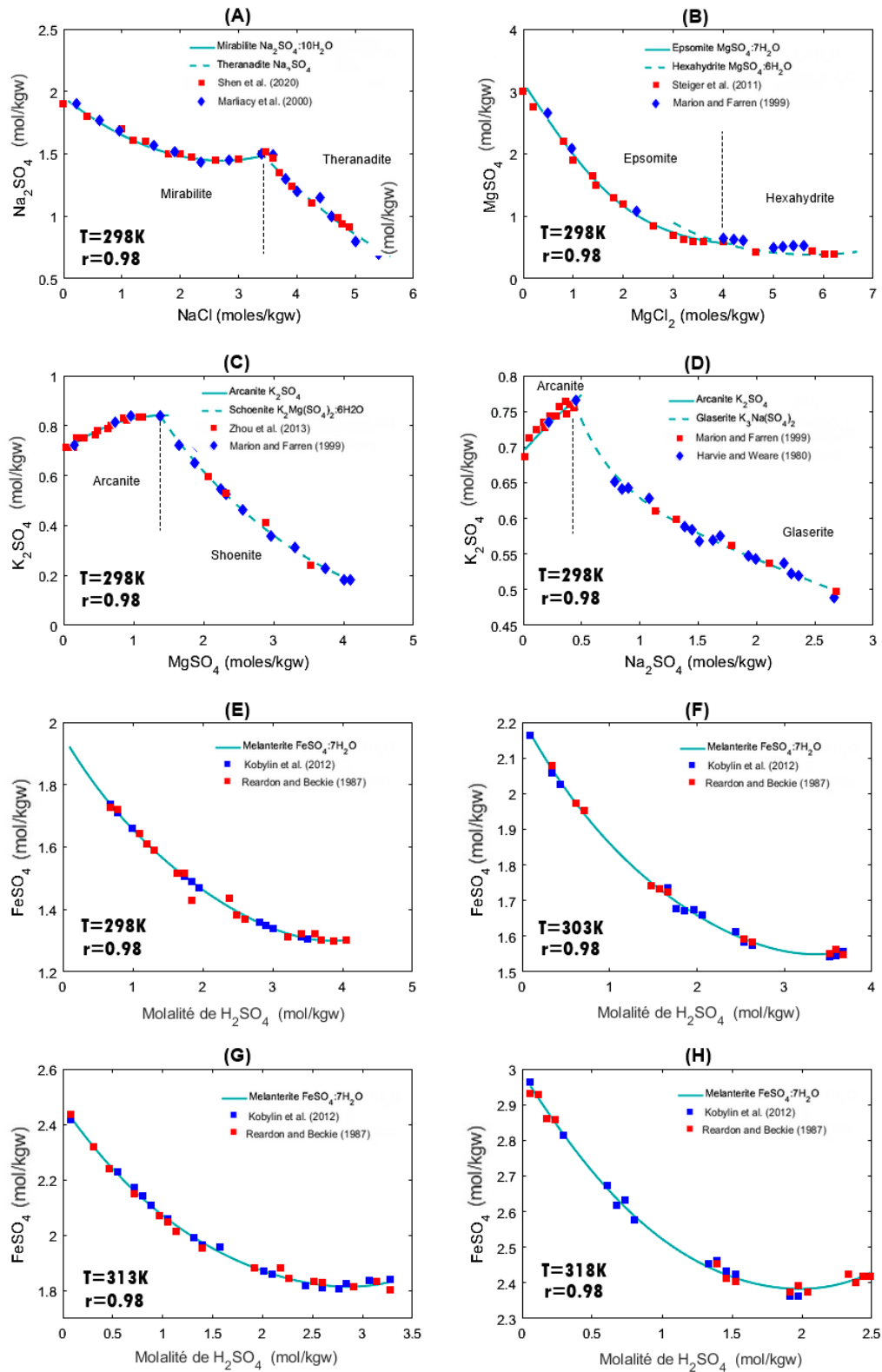


FIGURE 2.4 – Prédications du modèle par rapport aux mesures de la littérature pour les données de solubilité de huit minéraux différents.

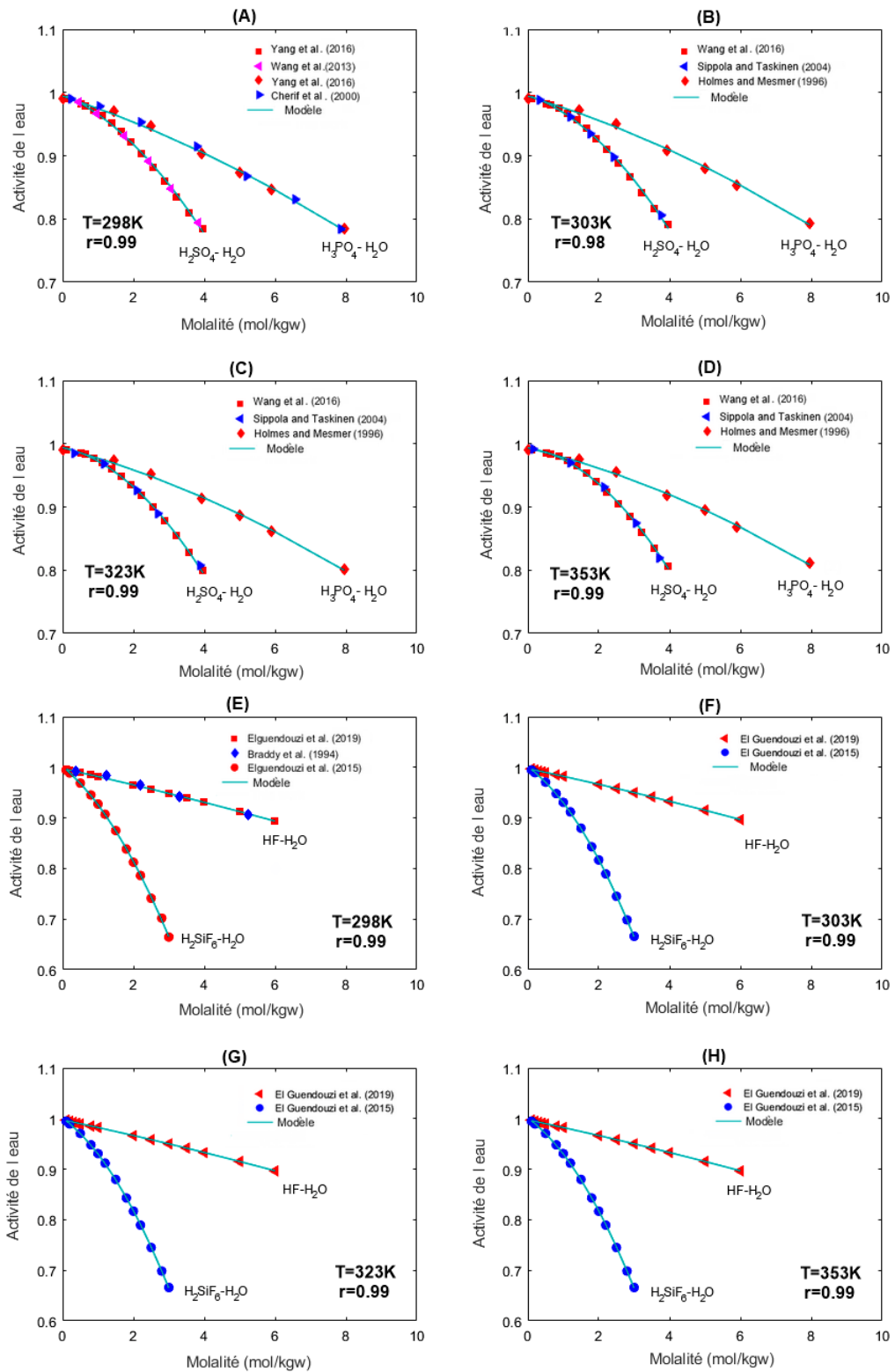


FIGURE 2.5 – Comparaison des prédictions et des mesures de l'activité de l'eau dans quatre systèmes aqueux binaires.



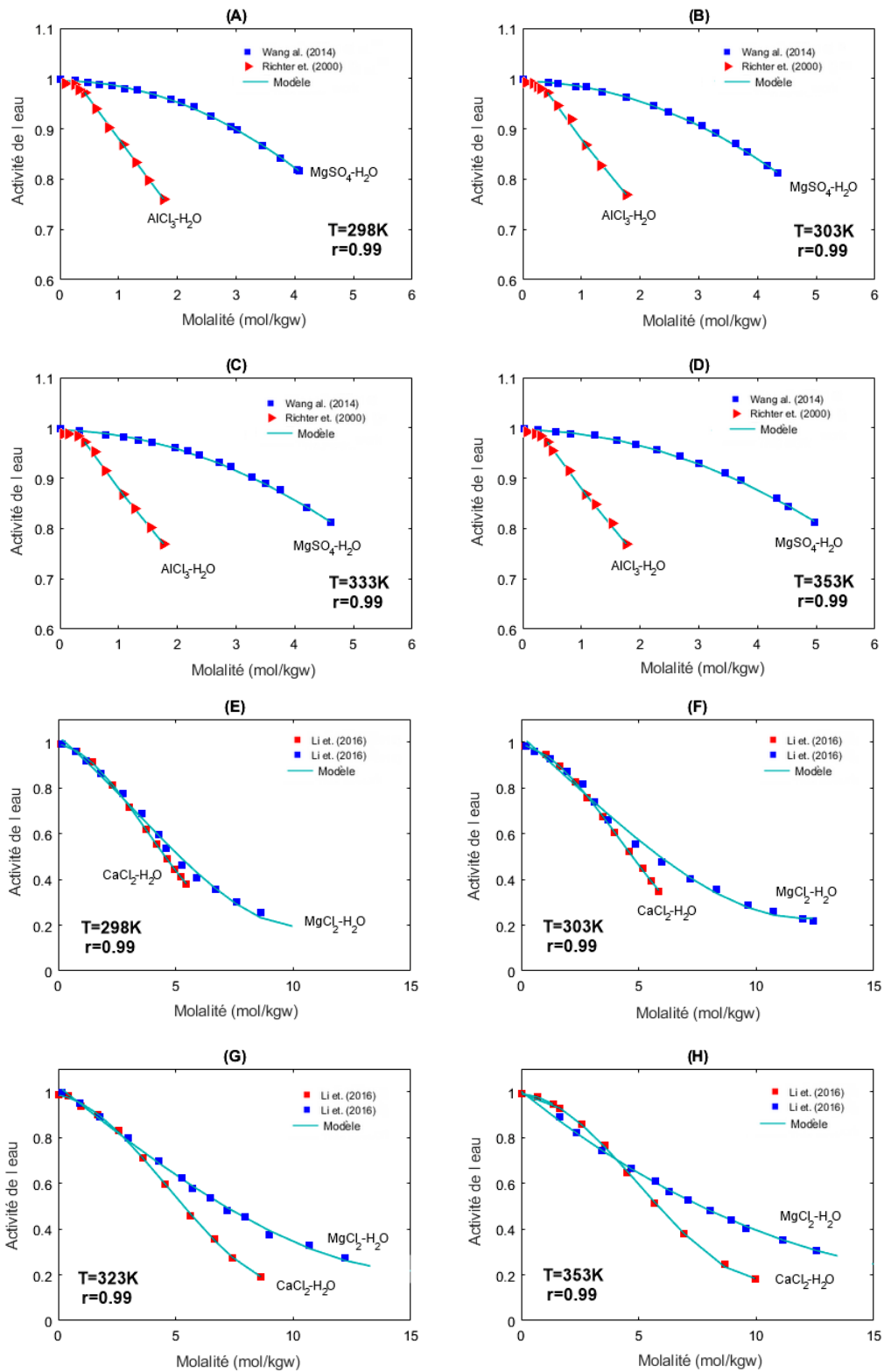
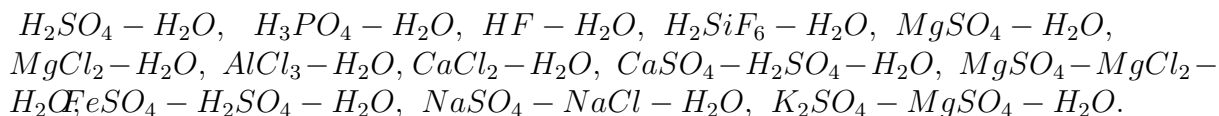


FIGURE 2.6 – Comparaison des prédictions et des mesures de l'activité de l'eau dans quatre systèmes aqueux binaires.

## 2.7 Résultats et discussions

Plusieurs systèmes thermodynamiques sont étudiés afin d'identifier les paramètres d'interactions entre les différentes espèces ioniques et moléculaires. Il s'agit des systèmes suivants :



La méthodologie développée ci-dessus sera détaillée dans le paragraphe suivant pour le système  $H_2SO_4 - H_2O$ . Pour les autres systèmes, les résultats sont résumés dans le tableau 2.6.

### 2.7.1 Analyse de sensibilité globale

Selon l'équilibre 1 du tableau 2.1, il est évident que le système met en jeu trois espèces ( $H^+$ ,  $HSO_4^-$  et  $SO_4^{2-}$ ), ce qui implique sept paramètres d'interaction inconnus, c'est-à-dire trois  $\beta_{i,j}^{(0)}$ , trois  $\beta_{i,j}^{(1)}$  et un  $\psi_{i,j,k}$ . Puisque ces paramètres dépendent de la température (Eqs. 1.64-1.66), le nombre total de paramètres à identifier est  $7 \times 3$ , soit 21.

Les résultats de l'analyse de sensibilité sont utilisés pour deux objectifs principaux. Le premier objectif est d'évaluer la sensibilité des sorties du modèle par rapport aux paramètres considérés. Pour ce faire, les sensibilités globales des 21 paramètres d'interactions sont calculées et comparées à un critère proposé par ZHANG et al. (2015) qui supposent qu'un paramètre dont la sensibilité globale est inférieure à 0.05 n'a pas une grande influence sur les sorties du modèle. Le deuxième objectif est d'utiliser ces indices de sensibilité globale calculés pour remplir la matrice  $Z$ .

Les figures 2.7A-D montrent les indices de sensibilité globale des sorties mesurées du modèle (c'est-à-dire l'activité de l'eau et les molalités des ions) par rapport aux 21 paramètres inconnus. Les sensibilités sont calculées en utilisant un échantillonnage de Monte-Carlo de 10 000 vecteurs de taille 21 (nombre de paramètres). En tenant compte de l'algorithme de calcul de sensibilité décrit précédemment, 230 000 simulations sont effectuées. Le temps *CPU* nécessaire pour effectuer toutes les simulations a été estimé à 64 heures en utilisant une station de calcul Dell Precision T7810 Bi-Xeon 12 x Core 64GB. On peut remarquer que les sorties du modèle sont sensibles à la variation de l'ensemble des paramètres du modèle (Figs. 2.7A-D). L'élimination arbitraire d'un ou de plusieurs de ces paramètres causerait sans doute de l'incertitude sur les sorties du modèle. L'analyse d'estimabilité nous permettra donc de savoir quels paramètres sont estimables à partir des données disponibles et ceux dont les valeurs doivent être fixées à partir de la littérature ou de travaux antérieurs.

## 2.7.2 Analyse d'estimabilité

La figure 2.8A présente les résultats de l'estimabilité des 21 paramètres inconnus sur la base de 56 valeurs mesurées de l'activité de l'eau à quatre températures différentes et 14 concentrations totales d'acide sulfurique (Le tableau 2.5 associe un numéro à chaque paramètre inconnu du modèle). En abscisse sont présentées les valeurs des magnitudes (la magnitude est fournie par le module du vecteur colonne de la matrice  $Z$  qui correspond au paramètre  $P$ ) calculées selon l'algorithme de YAO et al. (2003), qui permettent de classer les paramètres du plus au moins estimables. Dans ce cas, la matrice de sensibilité  $Z$  se compose de 21 colonnes (paramètres) et de 56 points de données (expériences). Il est à noter que les magnitudes de 13 paramètres (1, 3, 6, 8, 12, 16, 14, 15, 20, 21, 10, 13, et 19) sont très faibles, ce qui signifie que l'activité de l'eau seule ne contient pas assez d'informations pour estimer tous les paramètres. De plus, la plupart des paramètres qui ont des grandes valeurs de magnitude (7, 4, 2 et 5 en exemple) sont indépendants de la température. Ceci est cohérent avec de nombreux travaux de la littérature tels que (JIANG, 1996b), où l'utilisation de l'activité de l'eau comme seule mesure expérimentale a permis d'identifier seulement des paramètres indépendants de la température.

La figure 2.8B, présente les résultats de l'estimabilité des 21 paramètres inconnus sur la base de 168 valeurs mesurées de molalités des différents ions (c'est-à-dire  $H^+$ ,  $HSO_4^-$ , et  $SO_4^{2-}$ ) à quatre températures différentes et 14 concentrations totales d'acide sulfurique. Dans ce cas, la matrice de sensibilité  $Z$  est composée de 21 colonnes et de 168 mesures. L'analyse de la figure 2.8B montre que les magnitudes des paramètres inconnus sont plus élevées par rapport aux résultats du premier cas, ceci montre que ces mesures contiennent plus d'informations pour identifier plus de paramètres inconnus.

La figure 2.8C présente le cas où les mesures de l'activité de l'eau et les molalités des espèces sont simultanément prises en compte. Dans ce cas, la matrice de sensibilité  $Z$  comprend 21 colonnes et 224 points de mesures. Les magnitudes de tous les paramètres sont plus élevées par rapport aux cas précédents. Ceci est cohérent avec le fait qu'en ajoutant plus de mesures, le nombre de paramètres estimables augmente en raison de l'augmentation d'information que ces mesures contiennent.

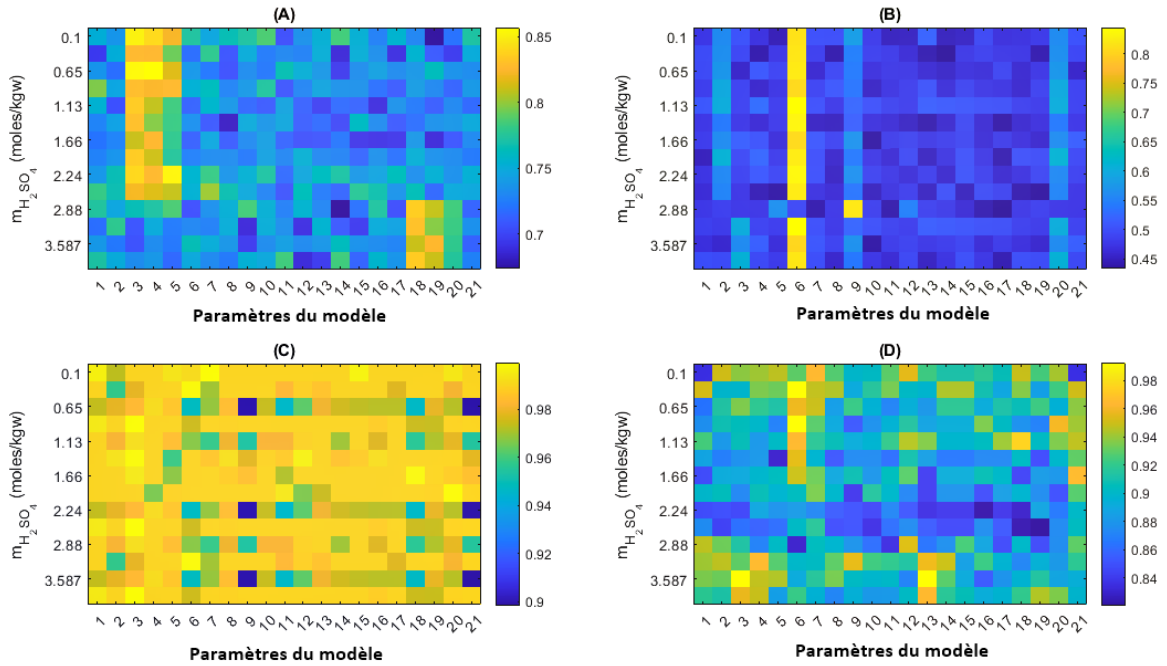


FIGURE 2.7 – Indices de sensibilité globale de Sobol des 21 paramètres du modèle calculés à partir d’un ensemble de 10 000 échantillons. (A), (B), (C) et (D) sont les sensibilités globales par rapport à la molalité  $HSO_4^-$ , à la molalité  $SO_4^{2-}$ , à l’activité de l’eau et à la molalité  $H^+$  respectivement.

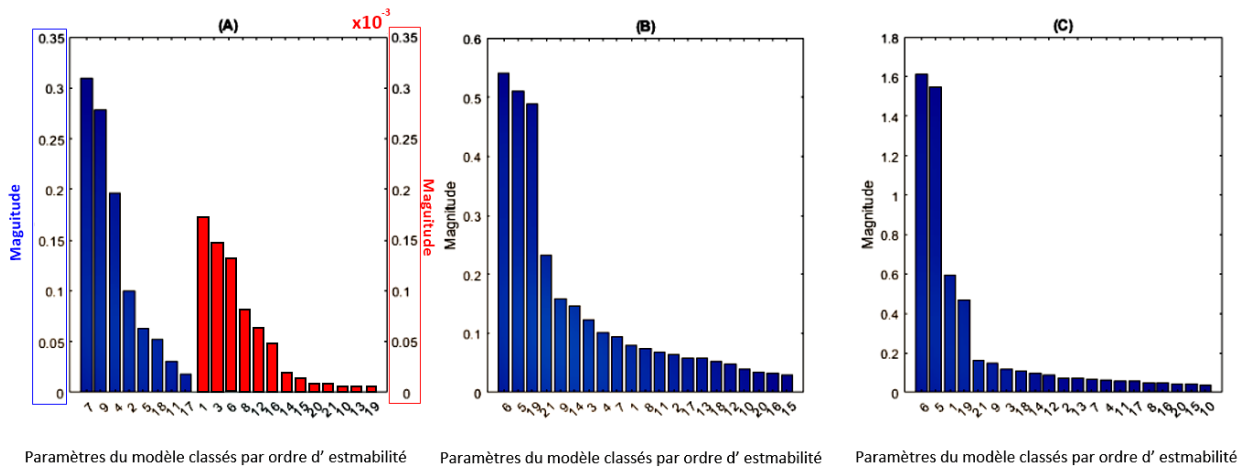


FIGURE 2.8 – Classement des 21 paramètres inconnus par la méthode d’orthogonalisation basée sur les indices de sensibilité globale de Sobol. (A) : cas de l’activité de l’eau. (B) : Cas des molalités des ions. (C) cas de l’activité de l’eau et des molalités des ions.

Tableau 2.5 – Paramètres inconnus du modèle étudié : correspondance entre le paramètre et le numéro qui lui est associé.

| Paramètres $\beta_{i,j}^{(0)}$ |                                   |    |                                   |    |                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------|----|-----------------------------------|----|-----------------------------------|
| 1                              | $a_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(0)}$     | 8  | $b_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(0)}$     | 15 | $c_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(0)}$     |
| 2                              | $a_{HSO_4^-,H^+}^{(0)}$           | 9  | $b_{HSO_4^-,H^+}^{(0)}$           | 16 | $c_{HSO_4^-,H^+}^{(0)}$           |
| 3                              | $a_{SO_4^{2-},H^+}^{(0)}$         | 10 | $b_{SO_4^{2-},H^+}^{(0)}$         | 17 | $c_{SO_4^{2-},H^+}^{(0)}$         |
| Paramètres $\beta_{i,j}^{(1)}$ |                                   |    |                                   |    |                                   |
| 4                              | $a_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(1)}$     | 11 | $b_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(1)}$     | 18 | $c_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(1)}$     |
| 5                              | $a_{HSO_4^-,H^+}^{(1)}$           | 12 | $b_{HSO_4^-,H^+}^{(1)}$           | 19 | $c_{HSO_4^-,H^+}^{(1)}$           |
| 6                              | $a_{SO_4^{2-},H^+}^{(1)}$         | 13 | $b_{SO_4^{2-},H^+}^{(1)}$         | 20 | $c_{SO_4^{2-},H^+}^{(1)}$         |
| Paramètres $\psi_{i,j,k}$      |                                   |    |                                   |    |                                   |
| 7                              | $a_{HSO_4^-,SO_4^{2-},H^+}^{(2)}$ | 14 | $b_{HSO_4^-,SO_4^{2-},H^+}^{(2)}$ | 21 | $c_{HSO_4^-,SO_4^{2-},H^+}^{(2)}$ |

### 2.7.3 Identification des paramètres et seuil optimal d'estimabilité

Sur la base des résultats d'estimabilité obtenus pour chacun des trois cas considérés, des ensembles d'erreurs quadratiques moyennes ( $mse$ ) sont définis. Le premier ensemble  $mse$  contient uniquement le paramètre le plus estimable en tant que paramètre inconnu, et tous les autres paramètres sont fixés à leur valeur nominale. Le deuxième ensemble  $mse$  contient les premier et deuxième paramètres les plus estimables et ainsi de suite jusqu'au dernier ensemble  $mse$  où tous les paramètres inconnus sont estimés. Chaque ensemble  $mse$  est minimisé à l'aide du solveur Baron sous GAMS, il est basé sur l'algorithme Branch-and-Reduce et permet d'atteindre l'optimalité globale. Les problèmes d'optimisation sont résolus à l'aide d'une station de calcul Dell Precision T7810 Bi-Xeon 12 x Core 64GB, et du serveur NEOS qui donne accès à plus de 60 solveurs d'optimisation, hébergés par des machines à l'Université de l'état de l'Arizona, à l'Université de Klagenfurt en Autriche, et à l'Université de Minho au Portugal (CZYZYK et al., 1999; DOLAN, 2001; GROPP et MORÉ, 1997). Les figures 2.9A-C présentent l'effet du nombre de paramètres estimés sur la valeur de la fonction objectif, c'est-à-dire  $J^{mse}$ . Il est clair que la prise en compte de plus de paramètres lors de l'identification conduit à une diminution de la valeur de  $J^{mse}$ . Cependant, l'objectif principal est de savoir quels paramètres sont estimables dans chacun des cas considérés. Il convient donc de déterminer une valeur optimale du seuil d'estimabilité pour chaque cas. A cette fin, le rapport critique corrigé  $J_{cc,L}$  est calculé en fonction de la fonction objectif  $J^{mse}$  pour chacun des trois ensembles de mesures expérimentales (Figs. 2.10A-C). Les valeurs minimales des courbes correspondent aux nombres de paramètres les plus estimables et permettent d'en déduire la valeur optimale du seuil d'estimabilité pour chaque cas.

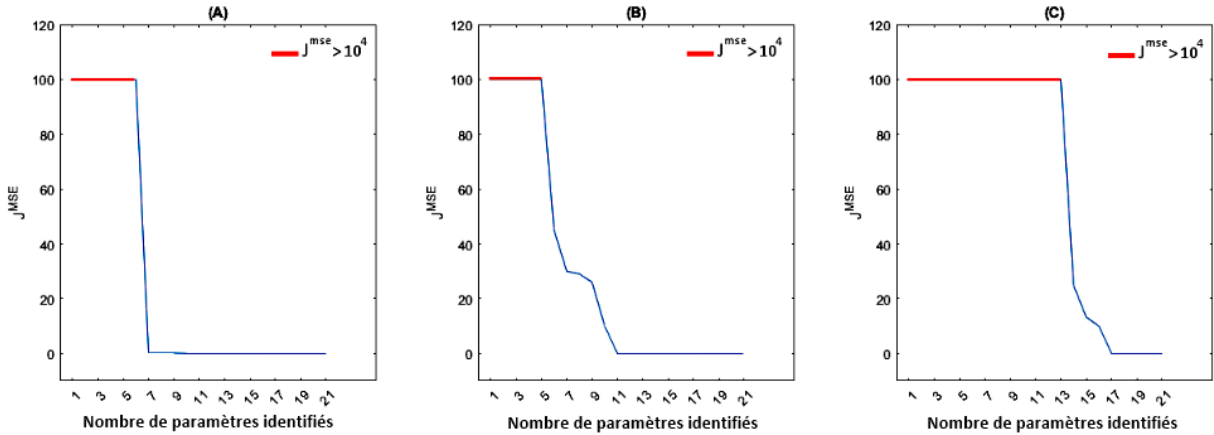


FIGURE 2.9 – Valeurs de  $J^{mse}$  pour chaque cas *mse*. (A) : activité de l’eau, (B) : molalités des espèces, (C) : activité de l’eau et molalités des espèces.

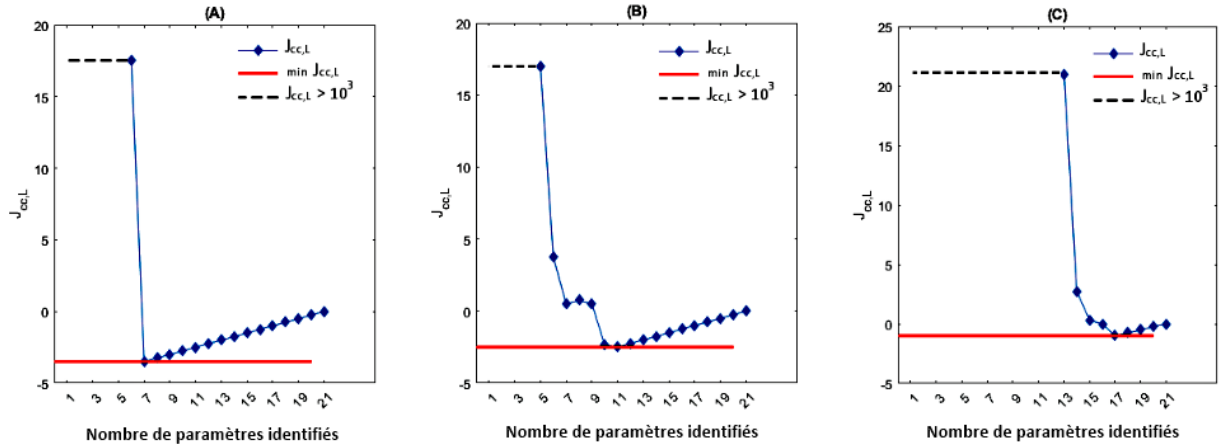


FIGURE 2.10 – Valeurs de  $J_{cc,L}$  pour chaque cas *mse*. (A) : activité de l’eau, (B) : molalités des espèces, (C) : activité de l’eau et molalités des espèces.

La figure 2.10A montre que 7 paramètres sont estimables lorsque seule la mesure de l’activité de l’eau est utilisée. Le seuil d’estimabilité correspondant est d’environ 0.03 (l’ordonnée du paramètre 7 sur la figure 2.9A), ce qui signifie que pour qu’un paramètre soit estimable, une variation de 10 % de sa valeur doit entraîner une variation d’au moins 1.75 % des sorties du modèle. Lorsque seules les mesures des molalités des espèces sont utilisées, le nombre de paramètres les plus estimables ainsi que la valeur correspondante du seuil d’estimabilité sont plus élevés que dans le cas précédent, et sont respectivement égaux à 11 et 0.07 (Fig. 2.10B). Cela signifie que les molalités des espèces contiennent plus d’informations que l’activité de l’eau. La variation minimale des sorties du modèle causée par 10 % d’un paramètre estimable est d’environ 2.65 %. Enfin, comme prévu, lorsque les deux ensembles de mesures, c’est-à-dire l’activité de l’eau et les molalités des espèces sont utilisées simultanément, le nombre de paramètres les plus estimables est encore plus élevé et est égal à 17 (Fig. 2.10C). La valeur du seuil d’estimabilité est d’environ 0.05,

c'est-à-dire que la variation minimale des sorties du modèle causée par une variation de 10 % doit alors être supérieure ou égale à 2.24 %.

La même méthodologie est appliquée aux autres systèmes et les résultats sont résumés dans le tableau 2.6. Il présente l'ensemble des systèmes étudiés, les références aux équilibres considérés pour chaque cas dans le tableau 2.1, le nombre de paramètres binaires et ternaires, le seuil d'estimabilité déterminé pour chaque système, le nombre de paramètres estimables à partir des mesures disponibles, le nombre de paramètres fixés de travaux antérieurs ou de la littérature, et finalement les références des figures qui comparent les prédictions du modèle et les mesures expérimentales. L'activité de l'eau et la spéciation ont été utilisées comme mesures disponibles pour les systèmes  $H_2SO_4 - H_2O$  et  $H_3PO_4 - H_2O$ , l'activité de l'eau a servi comme mesure disponible pour l'étude des systèmes binaires  $HF - H_2O$ ,  $H_2SiF_6 - H_2O$ ,  $MgSO_4 - H_2O$ ,  $MgCl_2 - H_2O$ ,  $AlCl_3 - H_2O$  et  $CaCl_2 - H_2O$ , alors que la solubilité de plusieurs minéraux a été utilisée pour l'étude des systèmes ternaires  $CaSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ ,  $MgSO_4 - MgCl_2 - H_2O$ ,  $FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ ,  $NaSO_4 - NaCl - H_2O$  et  $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ .

Les résultats montrent que des mesures contiennent plus d'informations nécessaires pour l'identification des paramètres que d'autres. Notamment, la combinaison de l'activité de l'eau et de la spéciation permet d'identifier plus de paramètres, ce qui est l'exemple des cas des systèmes binaires d'acide sulfurique et d'acide phosphorique. Par ailleurs, l'activité de l'eau seule comme mesure ne s'est pas avérée très efficace pour l'identification de certains paramètres dans des systèmes binaires comme le cas des sulfates de magnésium (seuls 2 paramètres estimables), cas des chlorures de magnésium (1 seul paramètre estimable), cas des chlorures d'aluminium (seuls 2 paramètres estimables). Finalement, la solubilité de certains minéraux a permis d'identifier un nombre modeste de paramètres. En effet, certains paramètres des systèmes ternaires ont été identifiés avec les mesures des systèmes binaires et ont été fixés. Par exemple, pour le cas du système ternaire  $CaSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , les  $\beta_{H^+, SO_4^{2-}}$  ont été fixés à partir de l'identification des paramètres du système  $H_2SO_4 - H_2O$ . Les valeurs de ces paramètres auraient pu être identifiées pour les systèmes ternaires, mais leur identification avec les mesures des systèmes binaires s'est avérée plus satisfaisante, vu que pour les systèmes binaires, le rapport du nombre de mesures et du nombre de paramètres inconnus est plus important. Ceci permet d'une part une identification plus précise, et d'autre part, minimise le temps de calcul pour l'identification dans les systèmes ternaires.

## 2.8 Conclusion

Ce chapitre a pour but le développement d'un modèle thermodynamique nécessaire pour la prédiction des propriétés à utiliser pour la simulation et l'optimisation du procédé d'acide phosphorique dihydrate. Les équations des bilans de matière, de charge, des équilibres et du modèle de Pitzer forment le modèle développé. L'utilisation du modèle de Pitzer nécessite l'identification de ses paramètres à partir des mesures disponibles. A cette fin, une revue concernant les données disponibles est effectuée et a abouti à une base de don-

nées contenant les mesures de solubilité de dix minéraux et l'activité de l'eau dans huit systèmes aqueux binaires mis en jeu dans le procédé étudié. En outre, des mesures de spéciation ont été effectuées pour l'acide sulfurique et l'acide phosphorique (réactifs du procédé de production).

Pour chaque sous-système thermodynamique considéré, une analyse d'estimabilité est réalisée afin de déterminer les paramètres les plus estimables. De plus, à chaque paramètre identifié est associé un intervalle de confiance, et un coefficient de corrélation est calculé pour évaluer la fiabilité du modèle développé dans la prédiction de plusieurs propriétés thermodynamiques, telles que l'activité de l'eau, la spéciation et les solubilités.

Bien que les résultats obtenus soient très prometteurs, le modèle mérite d'être davantage amélioré. En effet, plusieurs paramètres inconnus ne sont pas estimables à partir des données disponibles et leur valeur sont fixées à partir de travaux antérieurs. Pour répondre à cette préoccupation, plus de mesures d'équilibre pouvant être utilisées sont en cours de réalisation et seront prises en compte dans nos futurs travaux.



Tableau 2.6 – Résultats de l'analyse d'estimabilité et d'identification pour l'ensemble des systèmes étudiés

| Système                   | Equilibres | $\beta_{i,j}$ | $\psi_{i,j,k}$ | mesures            | Seuil d'estimabilité | $P_j$ estimables | $P_j$ fixés | Comparaisons              |
|---------------------------|------------|---------------|----------------|--------------------|----------------------|------------------|-------------|---------------------------|
| $H_2SO_4 - H_2O$          | 1          | 18            | 3              | $a_w$ , Spéciation | 0.05                 | 17               | 4           | Figs 2.2A-D ; Figs 2.5A-D |
| $H_3PO_4 - H_2O$          | 2-5        | 42            | 6              | $a_w$ , Spéciation | 0.02                 | 35               | 0           | Figs 2.2E-F ; Figs 2.5A-D |
| $HF - H_2O$               | 6-7        | 42            | 6              | $a_w$              | 0.013                | 6                | 0           | Figs 2.5E-H               |
| $H_2SiF_6 - H_2O$         | 8          | 24            | 3              | $a_w$              | 0.015                | 17               | 0           | Figs 2.5E-H               |
| $MgSO_4 - H_2O$           | 10         | 6             | 0              | $a_w$              | 0.011                | 2                | 4           | Figs 2.6A-D               |
| $MgCl_2 - H_2O$           | 11         | 6             | 0              | $a_w$              | 0.016                | 1                | 4           | Figs. 2.6E-H              |
| $AlCl_3 - H_2O$           | 12         | 6             | 0              | $a_w$              | 0.013                | 2                | 4           | Figs. 2.6A-D              |
| $CaCl_2 - H_2O$           | 18         | 6             | 0              | $a_w$              | 0.038                | 1                | 4           | Figs 2.6E-H               |
| $CaSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ | 1, 9       | 66            | 15             | Solubilité         | 0,053                | 18               | 24          | Figs 2.3A-H               |
| $MgSO_4 - MgCl_2 - H_2O$  | 1,10,11    | 60            | 27             | $a_w$ , Solubilité | 0.062                | 8                | 41          | Figs 2.6E-H, Figs 6A-D    |
| $FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ | 1, 13      | 36            | 12             | Solubilité         | 0.082                | 4                | 21          | Figs. 2.4E-H              |
| $NaSO_4 - NaCl - H_2O$    | 1, 14, 16  | 30            | 27             | Solubilité         | 0.078                | 10               | 37          | Fig 2.4A                  |
| $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ | 1, 10, 15  | 30            | 27             | Solubilité         | 0.043                | 7                | 39          | Fig. 2.6A-D               |



# Chapitre 3

## Exploitation du modèle thermodynamique pour l'optimisation multicritère du procédé dihydrate

### Sommaire

---

|            |                                      |           |
|------------|--------------------------------------|-----------|
| <b>3.1</b> | <b>Contexte de l'étude</b>           | <b>65</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Revue de la littérature</b>       | <b>67</b> |
| <b>3.3</b> | <b>Problème d'optimisation</b>       | <b>67</b> |
| 3.3.1      | Fonctions objectifs                  | 68        |
| 3.3.2      | Variables de décision                | 69        |
| 3.3.3      | Contraintes d'égalité et d'inégalité | 70        |
| <b>3.4</b> | <b>Résultats de l'optimisation</b>   | <b>73</b> |
| 3.4.1      | Approche de résolution               | 73        |
| 3.4.2      | Front de Pareto                      | 74        |
| 3.4.3      | Méthode d'aide à la décision         | 75        |
| 3.4.4      | Modèle de substitution               | 77        |
| <b>3.5</b> | <b>Conclusion</b>                    | <b>78</b> |

---

## Résumé

Dans ce chapitre, le modèle thermodynamique développé dans le chapitre 2 est exploité pour l'optimisation multicritère d'un procédé industriel de fabrication d'acide phosphorique dihydrate. Après sa formulation, le problème d'optimisation est résolu à l'aide de la méthode  $\epsilon$ -contrainte afin de déterminer le front de Pareto des solutions optimales. Ces dernières sont ensuite classées en utilisant la méthode Multi-Attribut Utility Theory et la meilleure solution est comparée à des essais effectués au niveau industriel. Les résultats montrent que les solutions obtenues par optimisation avec un faible coût, sont très proches des mesures industrielles, qui au contraire nécessitent beaucoup d'investissements en ressources, en temps, en réactifs, et surtout peuvent engendrer des problèmes liés à la sécurité.

Dans le chapitre précédent, nous avons développé un modèle thermodynamique en identifiant les paramètres estimables pour décrire les interactions entre les différentes substances mises en jeu dans les procédés de fabrication d'acide phosphorique. Ce chapitre présente une première exploitation de ce modèle pour l'optimisation multicritère de la cuve d'attaque des phosphates à l'échelle industrielle.

### 3.1 Contexte de l'étude

L'acide phosphorique est un des produits chimiques les plus produits et les plus commercialisés au monde. Il est utilisé dans la fabrication d'engrais (BOUCHKIRA et al., 2021a; LEIKAM et ACHORN, 2005; LI et al., 2016), dans l'industrie agroalimentaire (AMIN et al., 2010; LAMPILA, 2013) et même dans l'industrie pharmaceutique (GEESON et CUMMINS, 2018). Dans plusieurs pays producteurs, il est fabriqué par le procédé humide qui consiste à faire réagir le minerai de phosphate avec de l'acide sulfurique (BECKER, 1989; SLACK et JAMES, 1973a).

La digestion s'effectue dans une cuve cylindrique constituée d'une série de neuf réacteurs continus, de même volume et uniformément répartis à l'intérieur de la cuve. Cette dernière est divisée en trois sections de trois réacteurs continus chacune. Le débit d'alimentation en acide sulfurique est donc divisé en trois flux, chacun alimentant une des trois sections. Le minerai de phosphate est introduit dans le premier réacteur (R1) de la première section et le produit final quitte la cuve au niveau du dernier réacteur (R9) de la troisième section. Une partie de la pulpe est recyclée depuis le dernier réacteur (R9) vers le premier réacteur (R1) en passant par un Flash permettant de contrôler la température de la réaction. (Figure 3.1).

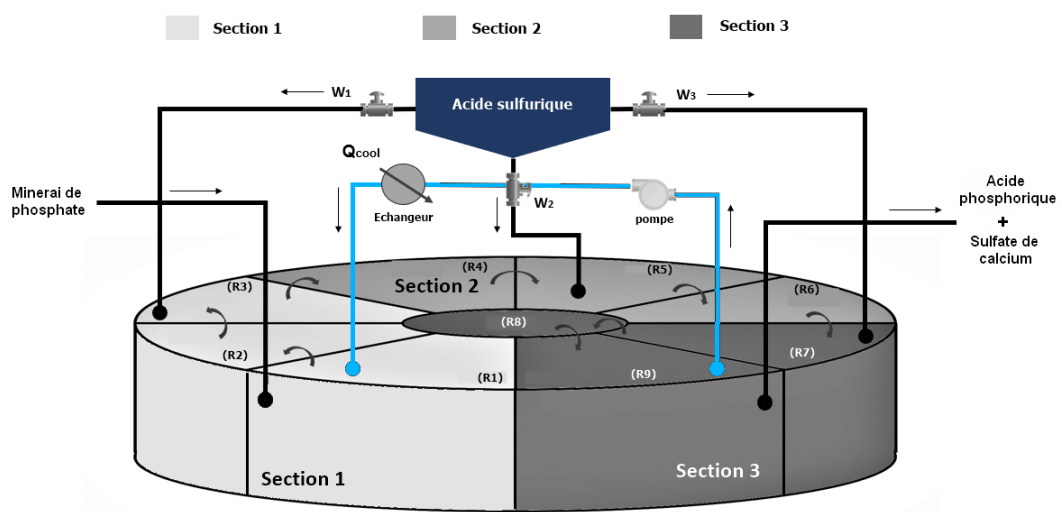


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la cuve de digestion d'un procédé industriel de production d'acide phosphorique par voie humide

Au cours de la réaction de digestion, comme le montre la réaction globale (Eq. 3.1), l'acide sulfurique est dissocié en ions  $H^+$  et  $SO_4^{2-}$ . Les ions  $H^+$  sont mis en jeu dans l'attaque des éléments phosphates et leur dissolution dans la phase liquide (solution d'acide phosphorique), tandis que les ions  $SO_4^{2-}$  cristallisent avec les ions calcium  $Ca^{2+}$  pour former un sulfate de calcium solide. Ce dernier peut être soit de l'anhydrite  $CaSO_4$ , du gypse  $CaSO_4 : 2H_2O$  ou de la bassanite  $CaSO_4 : 0.5H_2O$ , dépendant des conditions de fonctionnement, notamment de la température et de la concentration en sulfates (BECKER, 1989; DOROZHKIN, 1996).

L'acide phosphorique et les sulfates de calcium sont ensuite séparés dans une unité de filtration sous vide située en aval de la cuve. L'acide phosphorique est récupéré pour être valorisé et commercialisé, tandis que les sulfates de calcium solides sont éliminés comme produit indésirable.



Il convient de souligner que la production de plus de gypse améliore la productivité en augmentant la production d'acide phosphorique (stoechiométrie), alors que la production de la bassanite augmente la viscosité du mélange réactif et réduit par conséquent les performances du procédé de filtration en aval. Il est donc très important de contrôler les conditions opératoires pour favoriser la production du gypse et limiter la formation de la bassanite.

Par ailleurs, la quantité d'acide sulfurique requise doit être utilisée de manière optimale afin d'optimiser les performances des unités de production. En effet, un déficit d'acide sulfurique lors de la digestion entraîne une diminution de la concentration en ions sulfate dans la cuve. Par conséquent, les ions calcium libres (provenant du minerai) commencent à capturer les ions phosphatés  $HPO_4^{2-}$  et à les cristalliser sous forme de brushite solide  $CaHPO_4 : 2H_2O$ . Ceci diminue le rendement chimique du procédé puisque la brushite formée est évacuée avec la phase solide comme produit indésirable, et entraîne des pertes de phosphate par syncristallisation (BECKER, 1989; DOROZHKIN, 1996). Par contre, l'utilisation d'un grand excès d'acide sulfurique provoque non seulement une augmentation locale de la température en raison de la chaleur de dilution, mais aussi à la formation d'une couche de gypse autour des particules de phosphate (enrobage des particules), les protégeant ainsi de toute attaque ultérieure par l'acide sulfurique et entraînant également des pertes de phosphate inattaqué. La quantité appropriée d'acide sulfurique ainsi que sa répartition optimale sur les trois sections de la cuve d'attaque sont donc importantes pour le fonctionnement optimal du procédé.

L'objectif de ce chapitre est d'exploiter le modèle thermodynamique développé pour déterminer les conditions opératoires optimales qui permettent de minimiser les pertes de phosphate sous des contraintes de fonctionnement du procédé.

## 3.2 Revue de la littérature

La modélisation et la simulation du procédé d'acide phosphorique par voie humide ont été abordées dans la littérature, que ce soit pour les procédés hémihydrate (AL-FARISS et al., 1993; CHO et al., 1996; GIOIA et al., 1977; GREMA et al., 2018; YANG et al., 2018) ou dihydrate (AL-THYABAT et ZHANG, 2015; BHARATHI et al., 2013; BICHRI et al., 2020; PENG et al., 2015; RABADJIEVA et al., 2020). Cependant, leur conception et leur fonctionnement optimaux n'ont pas été suffisamment étudiés et très peu de contributions dans la littérature sont consacrées au traitement de leur optimisation.

En effet, GIOIA et al. (1977) ont abordé dans leur travail la modélisation du procédé hémihydrate (attaque et filtration). Ils se sont intéressés au dimensionnement de différents procédés pouvant être plus économiques en terme de consommation de réactifs et ainsi plus rentables en terme de production. PAPADOPOULOS et SEFERLIS (2009) ont également traité l'optimisation du même procédé (hémihydrate) en déterminant les conditions opératoires optimales qui maximisent la quantité d'acide produit. Plus tard, JOAO et al. (2016) se sont intéressés à la modélisation des unités de concentration d'acide phosphorique, et ont utilisé des outils de simulation dynamique pour l'analyse et l'optimisation de ces unités. Récemment, MA et al. (2018) ont développé et optimisé des diagrammes de flux pour la production d'acide phosphorique dihydrate. Toutefois, leur objectif principal était de minimiser la quantité d'eau douce introduite dans le procédé. L'optimisation multicritère a été utilisée par HEMALATHA et RANI (2017) pour déterminer les paramètres de marche optimale dans un réacteur de refroidissement exploité lors de la production d'acide phosphorique par les procédés dihydrate. Très récemment, (BOUCHKIRA et al., 2021b; BOUCHKIRA et al., 2021c; BOUCHKIRA et al., 2022) ont développé des approches de modélisation et optimisation multicritère de la cuve de digestion d'un procédé industriel de fabrication d'acide phosphorique dihydrate.

## 3.3 Problème d'optimisation

Un problème d'optimisation multicritère est formulé et résolu dans ce travail afin de déterminer un compromis entre les objectifs suivants :

1. Limiter les pertes syncristallisées en minimisant la précipitation de la brushite.
2. Améliorer la productivité du procédé en maximisant la production du gypse.
3. Limiter les pertes inattaquées en fixant l'excès d'acide sulfurique par rapport à la quantité stœchiométrique entre deux valeurs limites qui assurent le fonctionnement optimal du procédé.
4. Contrôler la température de la réaction afin de limiter la production de la bassanite et ainsi améliorer la filtration en aval du procédé.

Les deux premiers objectifs sont pris en compte à l'aide de deux critères dans le problème d'optimisation, tandis que les deux autres objectifs sont considérés comme des contraintes.

En effet, les deux premiers objectifs peuvent être prédits directement par la modélisation thermodynamique, ce qui n'est pas le cas pour les deux derniers. Par exemple, le modèle thermodynamique développé ne peut pas être utilisé pour prédire la quantité de particules qui subiront le phénomène d'enrobage qui les protégeront de l'attaque ultérieure de l'acide sulfurique (objectif 3). Le modèle ne peut non plus être utilisé pour prédire la filtrabilité du gâteau de gypse produit (objectif 4). En effet, des travaux expérimentaux antérieurs dans la littérature nous ont suggérés de considérer ces deux objectifs sous forme de contraintes dans le problème. Il s'agit notamment des travaux expérimentaux de BECKER (1989) qui ont montré que l'excès optimal d'acide sulfurique devait se situer entre 1% et 3%. Il a notamment montré qu'en opérant au-dessus de 3% d'excès d'acide sulfurique, la nucléation du gypse à la surface des particules de phosphate était très favorable et conduisait à la formation d'une couche de gypse autour d'elles, ce qui limitait leur contact avec l'acide sulfurique. De plus, de nombreux travaux de la littérature ont montré qu'un excès de 1% d'acide sulfurique pouvait être considéré comme la quantité minimale pour provoquer une sursaturation du milieu réactionnel et ensuite précipiter le gypse (BECKER, 1989 ; DOROZHKIN, 1996 ; PENG et al., 2015 ; ZHU et al., 2016).

Enfin, une dernière inégalité est utilisée pour tenir compte du dernier objectif (4), et suggère d'opérer en dessous de 355 K pour éviter la cristallisation de la bassanite, qui est caractérisée par une viscosité élevée et des particules de petite taille, diminuant ainsi la filtrabilité du gypse.

Les ingrédients du problème d'optimisation multicritère considérés sont présentés dans le paragraphe suivant, et le modèle complet d'optimisation est détaillé dans l'annexe B.

### 3.3.1 Fonctions objectifs

Les deux critères (conflictuels) d'optimisation sont définis d'une part par l'indice de saturation moyen (sur les sections de la cuve d'attaque) de la brushite à minimiser dans toutes les sections du procédé pour limiter sa production, et d'autre part par la quantité de gypse produit à maximiser pour améliorer la productivité du procédé. En effet, l'indice de saturation (SI) est un paramètre thermodynamique qui permet d'évaluer le potentiel d'une phase minérale à se précipiter sous les conditions opératoires de la réaction (CHIDAMBARAM et al., 2011). Ainsi :

- Si  $SI = 0$ , on peut conclure que le système est en équilibre vis-à-vis du minéral.
- Si  $SI \leq 0$ , le système est sous-saturé. Il peut en effet solubiliser davantage le minéral.
- Si  $SI \geq 0$ , le système est sursaturé. Le minéral va être cristallisé.

Les deux critères du problème d'optimisation sont exprimés en terme d'indices de satura-



tion comme suit (CHIDAMBARAM et al., 2011) :

$$f_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log \left( \prod_k a_k^{c_k} \right)_i . K_{s_1}^{-1} \quad (3.2)$$

$$f_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log \left( \prod_k a_k^{c_k} \right)_i . K_{s_2}^{-1} \quad (3.3)$$

$a_k$  est l'activité de l'ion  $k$  mis en jeu.  $k_{s_1}$  et  $k_{s_2}$  sont les produits de solubilité de la brushite et du gypse respectivement.  $c_k$  est le coefficient stœchiométrique (négatif pour les réactifs et positif pour les produits).  $i$  désigne une section de la cuve de digestion et  $N$  est le nombre de sections.

Comme rapporté par BECKER (1983) , dans les trois sections, la brushite est formée par l'association des ions  $Ca^{2+}$  provenant de la roche phosphatée et des ions phosphates  $HPO_4^{2-}$  provenant de l'acide phosphorique produit (Eq. 3.4). De la même manière, le gypse est formé par l'association des ions calcium  $Ca^{2+}$  avec les ions sulfate  $SO_4^{2-}$  provenant de la dissociation de l'acide sulfurique en milieu aqueux (Eq. 3.5).



Les fonctions objectifs peuvent finalement être exprimées en utilisant les activités des espèces mises en jeu dans les réactions comme suit :

$$f_1 = \frac{1}{3} \sum_i \log \left( a_{Ca^{2+}} . a_{HPO_4^{2-}} . a_{H_2O}^2 \right)_i K_{s_1}^{-1} \quad (3.6)$$

$$f_2 = \frac{1}{3} \sum_i \log \left( a_{Ca^{2+}} . a_{SO_4^{2-}} . a_{H_2O}^2 \right)_i K_{s_2}^{-1} \quad (3.7)$$

avec  $i=1,2,3$ . Ces deux relations expriment les indices de saturation moyennés sur les trois sections de la cuve d'attaque.

### 3.3.2 Variables de décision

Les variables de décision sont définies par (i) l'excès d'acide sulfurique  $S_c$  par rapport à la quantité stœchiométrique requise par la réaction, (ii) les taux de répartition de cet acide sur les sections, c'est-à-dire  $w_1$ ,  $w_2$  et  $w_3$ , (iii) et la chaleur de refroidissement  $Q_{cool}$  à évacuer pour contrôler la température de la réaction (Figure 3.1).

### 3.3.3 Contraintes d'égalité et d'inégalité

Deux contraintes d'inégalité sont introduites pour tenir compte des deux derniers objectifs. La première fixe les limites inférieure et supérieure de l'excès d'acide sulfurique à des valeurs spécifiques qui minimisent les pertes inattaquées. Ces limites correspondent respectivement à 1% et 3% (BECKER, 1989). La deuxième contrainte d'inégalité concerne la température de fonctionnement qui doit rester inférieure à 355 K pour éviter la production de la bassanite solide. Ces contraintes d'inégalité sont exprimées comme suit :

$$1 \% \leq S_c \leq 3 \% \quad (3.8)$$

$$T \leq 355 K \quad (3.9)$$

Les contraintes d'égalité sont fournies par les équations du modèle thermodynamique (chapitre 2). Elles consistent en des bilans de matière (Eq 2.2), de bilan de charge (Eq 2.3) des équations des constantes d'équilibre (Eqs 2.4-2.5) et de l'équation de Pitzer (Eq. 1.90). En plus, un bilan thermique est utilisé pour prendre en compte l'effet de la température (Eqs 3.10-3.15) ; il est exprimé par :

$$Q_H + Q_{AG} + Q_{R+D} = Q_{cool} + Q_{out} + Q_{loss} \quad (3.10)$$

où  $Q_H$ ,  $Q_{AG}$ ,  $Q_{R+D}$ ,  $Q_{out}$ ,  $Q_{loss}$  et  $Q_{cool}$  se réfèrent respectivement à la chaleur des réactifs d'entrée, à la chaleur d'agitation, à la chaleur de dilution de l'acide sulfurique, à la chaleur de la suspension quittant le réacteur, aux pertes thermiques de la cuve d'attaque et à la chaleur à évacuer pour contrôler la température. Les chaleurs des flux d'entrée et de sortie sont exprimées par :

$$Q_H = Q_{sa} + Q_{ps} + Q_{rph} \quad (3.11)$$

$$Q_{out} = V_{out}\rho_{out}C_{p_{out}}(T_{out} - T_0) \quad (3.12)$$

$$Q_{sa} = m_{sa}C_{p_{sa}}(T_{sa} - T_0) \quad (3.13)$$

$$Q_{ps} = V_{ps}\rho_{ps}C_{p_{ps}}(T_{ps} - T_0) \quad (3.14)$$

$$Q_{rph} = V_{rph}\rho_{rph}C_{p_{rph}}(T_{rph} - T_0) \quad (3.15)$$

où  $m_{sa}$ ,  $C_{p_{sa}}$ ,  $T_{sa}$  sont respectivement le débit massique, la capacité thermique et la température de l'acide sulfurique.  $V_{ps}$ ,  $C_{p_{ps}}$ ,  $\rho_{ps}$ ,  $T_p$  sont respectivement le débit volumique, la

capacité thermique, la masse volumique et la température de la suspension de phosphate.  $V_{rph}$ ,  $C_{p_{rph}}$ ,  $\rho_{ph}$ ,  $T_{rph}$  sont respectivement le débit volumique, la capacité thermique, la masse volumique et la température de l'acide phosphorique recyclé.  $V_{out}$ ,  $C_{p_{out}}$ ,  $\rho_{out}$ ,  $T_{out}$  sont respectivement le débit volumique, la capacité thermique, la masse volumique et la température du flux de sortie.  $T_0$  est la température de référence.

Il convient de mentionner que les corrélations développées par BECKER (1989) sont utilisées pour estimer la chaleur d'agitation et la chaleur dégagée par la dilution de l'acide sulfurique. Il faut noter que  $Q_{loss}$  est plus importante pour les petites unités que pour les grandes en raison de leur grand rapport surface/volume. Sa valeur est souvent trop faible pour être prise en compte et est donc négligée.

Il est à noter que le développement du système d'équations des bilans de matière, de bilan de charge, et d'équilibre de phase (Eqs. 2.2-2.3), nécessite au préalable de définir la spéciation à prendre en compte. Le tableau 3.1 résume la spéciation des réactifs mis en jeu dans la production du gypse, de la bassanite et de la brushite. L'ensemble des réactions d'équilibre y sont présentées avec leurs constantes de réaction d'équilibre et enthalpie de réaction à 298 K.

Tableau 3.1 – Réactions impliquées dans la digestion et leur constante d'équilibre et enthalpie correspondantes à 298 K. (-) signifie que la réaction est totale et n'implique pas d'équilibre.

| Équilibre  | $k_{j0}$              | $\Delta H_j (J/mole)$ | Référence                        |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 1 $H_2SO_4 \longrightarrow HSO_4^- + H^+$                    | -                     | -                     | -                                |
| 2 $HSO_4^- \xrightleftharpoons{K_1} SO_4^{2-} + H^+$         | 0.0103                | -1.2.10 <sup>4</sup>  | GUSTAFSSON (2011); PITZER (2018) |
| 3 $H_3PO_4 \xrightleftharpoons{K_2} H_2PO_4^- + H^+$         | 0.0071                | -4.2.10 <sup>3</sup>  | GUSTAFSSON (2011)                |
| 4 $H_2PO_4^- \xrightleftharpoons{K_3} HPO_4^{2-} + H^+$      | 4.2.10 <sup>-12</sup> | -1.5.10 <sup>4</sup>  | GUSTAFSSON (2011)                |
| 5 $H_2PO_4^- + H_3PO_4 \xrightleftharpoons{K_4} H_5P_2O_8^-$ | 0.2550                | -9.2.10 <sup>3</sup>  | GUSTAFSSON (2011)                |
| 6 $HF \xrightleftharpoons{K_5} F^- + H^+$                    | 7.2.10 <sup>-4</sup>  | -1.3.10 <sup>4</sup>  | BALL et NORDSTROM (1991)         |
| 7 $HF + F^- \xrightleftharpoons{K_6} HF_2^-$                 | 5.5000                | -1.7.10 <sup>4</sup>  | BALL et NORDSTROM (1991)         |
| 8 $H_2SiF_6 \xrightleftharpoons{K_7} SiF_6^{2-} + 2H^+$      | 0.3.10 <sup>2</sup>   | -6.7.10 <sup>4</sup>  | GUSTAFSSON (2011)                |
| 9 $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_8} CaSO_4$      | 0.6394                | -7.2.10 <sup>3</sup>  | GUSTAFSSON (2011); PITZER (2018) |

## 3.4 Résultats de l'optimisation

### 3.4.1 Approche de résolution

Le modèle thermodynamique développé est exploité dans le problème d'optimisation multicritère pour prédire les valeurs des fonctions objectifs. La méthode  $\epsilon$ -contrainte (DEB, 2014) est utilisée pour transformer le problème d'optimisation multicritère en un problème d'optimisation mono-critère. Ce dernier est résolu plusieurs fois à l'aide d'un solveur d'optimisation globale pour déterminer le front de Pareto des solutions optimales.

Le problème d'optimisation multicritère est formulé en un problème d'optimisation mono-critère comme suit :

$$\begin{aligned}
 \text{Max}_x \quad & \{-f_1(x)\} \\
 \text{soumis à :} \quad & f_2(x) \geq \epsilon \\
 & g_j(x) = 0 \quad j \in [1; J] \\
 & h_k(x) \geq 0 \quad k \in [1; K] \\
 & x_i^{(L)} \leq x_i \leq x_i^{(U)} \quad i \in [1; N]
 \end{aligned}$$

où  $f_1$  et  $f_2$  sont les deux objectifs conflictuels prédits à l'aide du modèle thermodynamique développé,  $x$  est le vecteur des variables de décision, c'est-à-dire  $[w_1, w_2, w_3, S_c, Q_{cool}]$ ,  $x^{(L)}$  et  $x^{(U)}$  sont ses limites inférieure et supérieure.  $g = (g_1, g_2, \dots, g_J)^T$  et  $J$  désignent respectivement les contraintes d'égalité et leur nombre,  $h = (h_1, h_2, \dots, h_K)^T$  et  $K$  désignent les contraintes d'inégalité et leur nombre. Il convient de noter que la méthode  $\epsilon$ -contrainte a l'avantage de trouver toutes les solutions optimales de Pareto, même pour les problèmes non convexes. Cependant, il n'est pas toujours facile de fixer la limite inférieure  $\epsilon$  de sorte que le problème ait des solutions réalisables.

Les problèmes d'optimisation mono-critère sont résolus sous l'environnement GAMS à l'aide d'une station de calcul Dell Precision T7810 Bi-Xeon 12 x Core 64GB, et aussi sur le serveur *NEOS* qui donne accès à plus de soixante solveurs qui sont hébergés par des machines à l'Université de l'État de l'Arizona, à l'Université de Klagenfurt en Autriche, et à l'Université de Minho au Portugal (CZYZYK et al., 1999 ; DOLAN, 2001 ; GROPP et MORÉ, 1997). Par ailleurs, le solveur Baron, basé sur l'algorithme "Branch-and-Reduce" (BELOTTI et al., 2009 ; SAHINIDIS, 2002) est utilisé pour déterminer l'optimum global des

problèmes d'optimisation. Le temps CPU total est fixé à environ dix-sept heures puisque le nombre de solutions optimales qui constituent le front de Pareto est égal à 50, ce qui signifie que le problème d'optimisation multicritère est transformé en 50 problèmes d'optimisation mono-critère avec 20 minutes de temps CPU chacun.

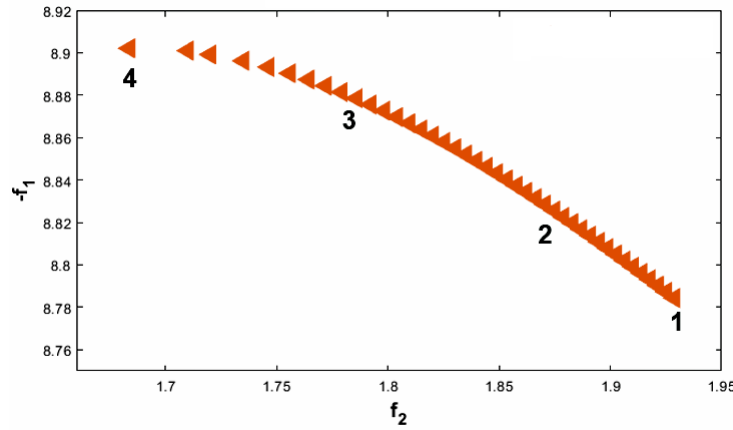


FIGURE 3.2 – Front de Pareto du problème d'optimisation avec quatre points numérotés de 1 à 4 et détaillés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Quatre solutions du front de Pareto

|   | $w_1$ | $w_2$ | $w_3$ | $T^{opt}(C)$ | $S_c(\%)$ | $Q_{cool}(kJ/hr)$   |
|---|-------|-------|-------|--------------|-----------|---------------------|
| 1 | 0.73  | 0.27  | 0     | 76.3         | 2.12      | $-1.333 \cdot 10^5$ |
| 2 | 0.70  | 0.30  | 0     | 77.1         | 2.18      | $-1.351 \cdot 10^5$ |
| 3 | 0.67  | 0.33  | 0     | 77.6         | 2.23      | $-1.355 \cdot 10^5$ |
| 4 | 0.63  | 0.37  | 0     | 78.2         | 2.54      | $-1.358 \cdot 10^5$ |

### 3.4.2 Front de Pareto

Le front de Pareto est présenté sur la figure 3.2 et montre que (i) l'indice de saturation de la brushite (pertes syncristallisées) est négatif pour toutes les solutions optimales, ce qui signifie que les conditions opératoires ne sont pas favorables à sa production, (ii) et que l'indice de saturation du gypse est positif avec des valeurs plus élevées pour toutes les solutions optimales, ce qui signifie que les conditions opératoires sont très favorables à l'augmentation de la productivité.

Par ailleurs, quatre solutions sont extraites du front de Pareto et sont détaillées dans le tableau 3.2. Elles montrent que la distribution optimale d'acide sulfurique dans les trois sections varie entre 63% et 73% ( $w_1$ ) pour la première section, entre 27% et 37% ( $w_2$ ) pour la deuxième et 0% ( $w_3$ ) pour la dernière section. Ces valeurs sont cohérentes avec les

distributions utilisées à l'échelle industrielle, notamment au sein d'une usine d'acide phosphorique située à Jorf Lasfar au Maroc (BOUCHKIRA et FARIQ, 2017 ; EL BOUZIDI, 2016).

De plus, l'excès d'acide sulfurique (par rapport à la quantité stœchiométrique) se situe entre 2% et 3%, ce qui est en bon accord d'une part avec les conditions actuelles de fonctionnement des unités industrielles, et d'autre part avec les conditions favorables à la cristallisation du gypse décrites par BECKER (1989) . Il est à noter que les solutions optimales pour les distributions d'acide sulfurique ne sont pas uniformes. En effet, vu que le taux de conversion de la digestion augmente de la première à la dernière section, la demande en acide sulfurique varie dans le sens inverse et diminue de la première à la troisième section.

Les températures optimales sont également présentées dans le tableau 3.2, leurs valeurs permettent de déterminer la quantité de chaleur globale à évacuer via l'échangeur de chaleur pour assurer de bonnes conditions de cristallisation du gypse et aussi pour limiter la formation de la bassanite qui dégrade les performances de l'unité de filtration située en aval de la cuve de digestion.

### 3.4.3 Méthode d'aide à la décision

Les paragraphes précédents ont permis de définir le front de Pareto du problème d'optimisation multicritère. L'objectif maintenant est de classer toutes les solutions optimales afin d'en sélectionner la meilleure à mettre en œuvre. Une méthode d'aide à la décision multicritère est donc nécessaire. Dans ce travail, la théorie de l'utilité multi-attributs est utilisée (MATEO, 2012). Elle est basée sur le calcul des fonctions d'utilité individuelles  $u_1$  et  $u_2$ , qui permettent de normer les fonctions objectifs  $f_1$  et  $f_2$  pour qu'elles aient le même ordre de grandeur, puis de classer les solutions optimales par le calcul de la fonction d'utilité multi-attribut  $U$ .

$$u_1(x) = \left( \frac{f_1^{max} - f_1(x)}{f_1^{max} - f_1^{min}} \right)^{\alpha_1} \quad (3.16)$$

$$u_2(x) = \left( \frac{f_2(x) - f_2^{min}}{f_2^{max} - f_2^{min}} \right)^{\alpha_2} \quad (3.17)$$

$f_1^{max}$  et  $f_2^{max}$  sont les valeurs maximales des fonctions objectifs sur le front de Pareto et  $f_1^{min}$  et  $f_2^{min}$  sont leurs valeurs minimales.  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont liés à la tolérance relative sur les fonctions d'utilité individuelles. La fonction d'utilité multi-attribut est définie comme suit :

$$U(x) = y_1 \cdot u_1(x) + y_2 \cdot u_2(x) \quad (3.18)$$

où  $y_1$  et  $y_2$  sont généralement fixés en fonction des préférences du décideur. Ils expriment le poids de chaque objectif dans la décision. Les valeurs de la fonction d'utilité multi-attribut sont ensuite utilisées pour classer les solutions optimales et sélectionner la meilleure à mettre en œuvre.

Les figures 3.3A-B montrent l'effet des tolérances relatives  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sur les fonctions d'utilité individuelles. Elles représentent la sensibilité de  $u_1$  et  $u_2$  par rapport à  $f_1$  et  $f_2$ . Leurs valeurs sont fixées dans notre cas à  $\alpha_1 = 0.5$  et  $\alpha_2 = 0.5$ . Les valeurs des paramètres de pondération  $y_1$  et  $y_2$  sont prises égales à 0.5 ce qui veut dire que les deux fonctions objectifs ont la même importance dans la décision.

La fonction d'utilité individuelle  $U(x)$  est calculée pour chaque point du front de Pareto et utilisée pour classer les solutions optimales. La meilleure solution optimale est présentée dans le tableau 3.3 ainsi que les huit essais effectués à l'échelle industrielle (BOUCHKIRA et FARIQ, 2017; EL BOUZIDI, 2016). Par ailleurs, la figure 3.4 présente toutes les solutions optimales de Pareto avec la meilleure solution (en jaune) et tous les essais industriels.

Il est important de souligner que les pertes totales semblent faibles et que l'on pourrait être tenté de les ignorer. Cependant, à titre d'exemple, à l'échelle industrielle, les unités de production d'acide phosphorique située à Jorf Lasfar au Maroc (étudiées dans ce travail) comprennent 16 unités traitant chacune un débit de 1400 tonnes de minerai de phosphate par jour. Par conséquent, 1% de perte correspond à 224 tonnes de perte de phosphate par jour, ce qui est très significatif et ne peut être négligé.

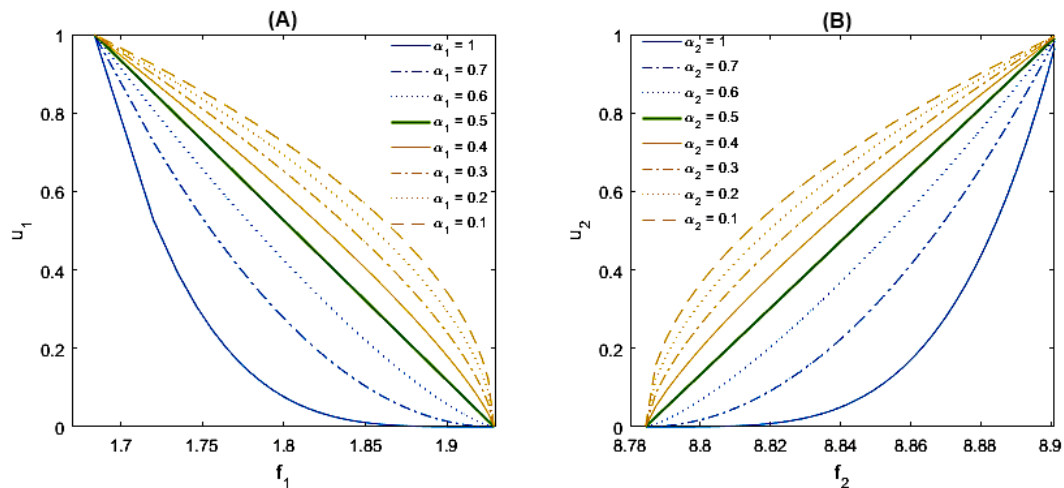


FIGURE 3.3 – Effet des facteurs de tolérance relative  $\alpha_i$ . (A) Indice de saturation du gypse, (B) Indice de saturation de la bassanite.



### 3.4.4 Modèle de substitution

Un modèle de substitution est développé afin de comparer les solutions optimales avec les mesures effectuées à l'échelle industrielle. En effet, cette comparaison ne peut pas être effectuée directement à travers les valeurs des fonctions objectifs utilisées dans l'optimisation, car il est pratiquement impossible de calculer les indices de saturation à partir de la pratique industrielle.

Pour cette raison, un plan d'expériences (PARK, 2007) est utilisé pour développer un modèle de substitution qui permet de prédire les pertes de phosphate syncristallisés et inattaqués. Compte tenu de la complexité du procédé et du manque de mesures industrielles, deux facteurs, c'est-à-dire la température et l'excès d'acide sulfurique sont supposés connus. Par conséquent, seuls trois facteurs sur cinq, c'est-à-dire  $w_1$ ,  $w_2$  et  $w_3$  sont considérés avec deux niveaux.

Les facteurs du plan d'expériences (c'est-à-dire  $w_1$ ,  $w_2$  et  $w_3$ ) ainsi que leurs niveaux (c'est-à-dire  $L_{(-1)}$  et  $L_{(+1)}$ ) sont indiqués sur le tableau 3.4. Le modèle de substitution adopté est le suivant :

$$Y^{mod} = a_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_i \sum_j c_{i,j} x_i x_j \quad (3.19)$$

$$\theta = (X^T . X)^{-1} . X^T . Y^{exp} \quad (3.20)$$

où  $Y^{mod}$  désigne les prédictions du modèle de substitution.  $Y^{exp}$  est le vecteur des valeurs mesurées.  $X$  est la matrice du plan d'expérience.  $x_i$  et  $x_j$  sont les niveaux des trois variables considérées.  $\theta$  est le vecteur des coefficients inconnus du modèle de substitution donné par :

$$\theta = [a_0 \ b_1 \ b_2 \ b_3 \ c_{1,2} \ c_{1,3} \ c_{2,3}]^t \quad (3.21)$$

La figure 3.4 montre que les solutions calculées sont très proches des mesures industrielles qui sont obtenues en effectuant plusieurs expériences à l'échelle de l'usine, et en changeant les valeurs des variables de décision d'une expérience à l'autre pour améliorer la productivité et minimiser les pertes de phosphate. De plus, les valeurs des variables de décision utilisées pour réaliser les expériences industrielles, sont sous-optimales et doivent être ajustées en fonction de la composition du minerai de phosphate ce qui augmente encore le nombre des expériences.

Il est important de noter dans ces conditions que l'obtention de ces mesures est très coûteuse puisqu'elle implique un coût de main d'œuvre important, consomme du temps et d'énormes quantités de réactifs, diminue la productivité de l'usine et pose des problèmes de sécurité. La modélisation et l'optimisation multicritère se sont avérées efficaces puisqu'elles

fournissent des solutions optimales qui minimisent le nombre, la durée et le coût des expériences et les risques de sécurité.

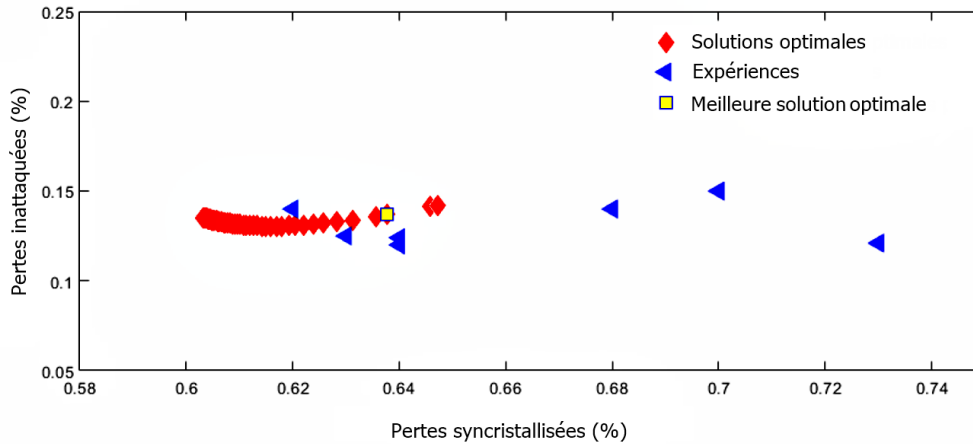


FIGURE 3.4 – Comparaison entre les solutions optimales, les pratiques industrielles et la meilleure solution optimale.

### 3.5 Conclusion

Les conditions optimales de fonctionnement de la cuve d'attaque d'un procédé industriel de production d'acide phosphorique sont déterminées à l'aide d'une méthode d'optimisation multicritère. Les objectifs utilisés (c'est-à-dire les indices de saturation) se sont avérés efficaces pour minimiser les pertes de phosphate et augmenter la productivité de l'acide. En outre, les deux contraintes d'inégalité sur la température et sur l'excès d'acide sulfurique au-dessus de la quantité stœchiométrique requise par les réactions sont considérées et se sont avérées aussi pertinentes pour assurer un fonctionnement optimal de la cuve d'attaque.

Les résultats de l'optimisation sont cohérents avec les mesures effectuées sur une installation industrielle, montrant ainsi que l'optimisation est un outil puissant pour réduire le coût et la durée des expériences industrielles dans des conditions de sécurité maximale. Cependant, il est à noter que certaines réactions secondaires peuvent se produire en raison des impuretés présentes dans le minerai de phosphate qui ne sont pas considérées dans ce travail. Leur prise en compte permettrait sans aucun doute d'améliorer davantage les performances de la cuve de digestion.

Tableau 3.3 – Mesures industrielles et solutions optimales.  $SL$  and  $UL$  se réfèrent aux pertes syncristallisées et inattaquées.

|   | $w_1$ | $w_2$ | $w_3$ | $SL(\%)$ | $UL(\%)$ | Références                                  |
|---|-------|-------|-------|----------|----------|---|
| 1 | 0.50  | 0.20  | 0.30  | 0.94     | 0.06     | Essai industriel (EL BOUZIDI, 2016)         |
| 2 | 0.40  | 0.20  | 0.40  | 0.73     | 0.12     | Essai industriel (EL BOUZIDI, 2016)         |
| 3 | 0.40  | 0.30  | 0.30  | 0.87     | 0.12     | Essai industriel (EL BOUZIDI, 2016)         |
| 4 | 0.70  | 0.30  | 0     | 0.62     | 0.14     | Essai industriel (BOUCHKIRA et FARIQ, 2017) |
| 5 | 0.64  | 0.36  | 0     | 0.70     | 0.15     | Essai industriel (BOUCHKIRA et FARIQ, 2017) |
| 6 | 0.75  | 0.25  | 0     | 0.64     | 0.12     | Essai industriel (BOUCHKIRA et FARIQ, 2017) |
| 7 | 0.75  | 0.17  | 0.08  | 0.68     | 0.14     | Essai industriel (BOUCHKIRA et FARIQ, 2017) |
| 8 | 0.60  | 0.30  | 0.10  | 0.63     | 0.12     | Essai industriel (BOUCHKIRA et FARIQ, 2017) |
| 9 | 0.65  | 0.35  | 0     | 0.63     | 0.14     | Meilleure solution optimale                 |

Tableau 3.4 – Niveaux du plan d'expériences :  $L_{(+1)}$  and  $L_{(-1)}$ .  $SL$  and  $UL$  se réfèrent aux pertes syncristallisées et inattaquées.

|            | $w_1$     | $w_2$     | $w_3$     | $SL(\%)$ | $UL(\%)$ |
|------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 1          | +1        | +1        | -1        | 0.62     | 0.14     |
| 2          | +1        | -1        | -1        | 0.64     | 0.12     |
| 3          | -1        | -1        | +1        | 0.94     | 0.06     |
| 4          | -1        | +1        | +1        | 0.87     | 0.12     |
| $L_{(+1)}$ | [0.5;0.7] | [0.2;0.3] | [0.2;0.4] | -        | -        |
| $L_{(-1)}$ | [0.4;0.5] | [0.1;0.2] | [0; 0.2]  | -        | -        |





# Chapitre 4

## Modélisation thermodynamique des problèmes d'encrassement dans la cuve d'attaque

### Sommaire

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>4.1</b> | <b>Introduction</b>   | <b>83</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Encrassement des unités de production d'acide phosphorique</b> | <b>83</b> |
| 4.2.1      | Impuretés liées aux procédés                                      | 84        |
| 4.2.2      | Impuretés liés au minerai de phosphate                            | 84        |
| <b>4.3</b> | <b>Modélisation thermodynamique</b>                               | <b>85</b> |
| 4.3.1      | Indice de saturation  | 86        |
| 4.3.2      | Phases minérales considérées                                      | 86        |
| <b>4.4</b> | <b>Résultats et discussions</b>                                   | <b>87</b> |
| <b>4.5</b> | <b>Conclusion</b>   | <b>88</b> |

---

## Résumé

Dans le procédé de fabrication d'acide phosphorique par voie humide, plusieurs réactions secondaires indésirables se produisent en raison des impuretés provenant des réactifs utilisés. Ces réactions entraînent la cristallisation de sels, d'oxydes et d'hydroxydes solides, ce qui provoque des problèmes d'encrassement au niveau des unités de production. Ces problèmes nécessitent l'arrêt de la production pour maintenance, ce qui est très coûteux en termes de rendement des unités, de leur productivité et surtout de leur sécurité. Ce chapitre présente une exploitation du modèle thermodynamique développé, afin de prédire les indices de saturation de plusieurs produits solides et d'évaluer leur potentiel de précipitation, pour différentes conditions opératoires. Une approche de sensibilité globale est par ailleurs utilisée pour définir et identifier les paramètres opératoires qui peuvent limiter, voire éviter les problèmes d'encrassement au niveau des unités de production. Plus spécifiquement, trois paramètres sont étudiés : la température de la réaction, le taux de sulfates libres dans le milieu réactionnel et la concentration en phosphate dans le milieu réactionnel. Les prédictions du modèle sont cohérentes avec des mesures expérimentales issues de la littérature.

Ce chapitre présente une autre exploitation du modèle thermodynamique développé pour prédire l'encrassement dans le procédé de fabrication d'acide phosphorique, afin d'en limiter les conséquences, voire de les éviter.

## 4.1 Introduction

L'encrassement peut être défini comme étant l'accumulation d'éléments solides indésirables sur une interface (GUO et al., 2012 ; HAMEDİ et al., 2019 ; WATKINSON et WILSON, 1997). C'est un phénomène indésirable qui affecte un grand nombre d'opérations unitaires industrielles. Selon la classification établie par EPSTEIN (1997) , il existe cinq grands types d'encrassement différents, à savoir :

- l'encrassement par corrosion,
- l'encrassement biologique,
- l'encrassement par réaction chimique,
- l'entartrage,
- l'encrassement particulaire.

Quel que soit le phénomène d'encrassement considéré, il est plus ou moins critique selon la nature des fluides employés et/ou la conception des unités industrielles. Dans les situations réelles d'encrassement, les différents mécanismes ci-dessus interagissent ou se superposent de manière plus ou moins complexe.

## 4.2 Encrassement des unités de production d'acide phosphorique

Dans les procédés de production d'acide phosphorique, on peut noter la co-existence des différents types d'encrassement ci-dessus, notamment si on prend en compte les circuits et les conduites de circulation d'eau brute et d'eau de mer qui sont caractérisés par la présence d'encrassement de type biologique. En effet, la cause principale des problèmes d'encrassement dans ces unités de production est la non-pureté du minerai de phosphate utilisé. On note l'existence de grandes variétés de roches phosphatées, elles diffèrent essentiellement par leur teneur en  $P_2O_5$ , la nature et les quantités des impuretés qu'elles contiennent. Certaines de ces impuretés jouent un rôle très important dans la bonne conduite de la réaction de digestion, alors que d'autres sont à l'origine de problèmes d'encrassement et de dépôts solides à différents endroits sensibles des circuits et d'unités de production.

Les impuretés qui sont à l'origine des encrassements et de dépôts peuvent être classées en deux grandes catégories (AZAROUAL et al., 2012 ; KHAMAR, 2012 ; KHAMAR et al., 2014 ; ZMEMLA et al., 2020) :



1. Les impuretés qui sont liées au procédé lui-même ;
2. Les impuretés originaires des minerais phosphatés.

### 4.2.1 Impuretés liées aux procédés

Les impuretés liées aux procédés proviennent des réactifs, notamment de l'acide sulfurique et de l'eau de procédé. En effet, l'acide sulfurique est l'impureté la plus courante dans ces procédés puisque la séparation du calcium a besoin d'un excès de cet acide pour qu'il précipite sous forme de sulfate de calcium. Par ailleurs, les impuretés provenant de l'eau de procédé sont le sodium et le chlore. Ces deux éléments existent toujours dans la roche phosphatée, mais l'introduction d'autres quantités additionnelles avec l'eau de procédé conduit à l'augmentation du risque de précipitation des solides à base de ces éléments.

### 4.2.2 Impuretés liés au minerai de phosphate

Le minerai de phosphate contient non seulement le phosphate, mais bien évidemment plusieurs autres éléments qui sont impliqués dans les problèmes d'encrassement. Ces éléments sont décrits ci-dessous.

#### Fluor et silice

Dans les roches phosphatées d'origine sédimentaire, la teneur en fluor varie entre 3% et 4%. Durant le processus de fabrication d'acide phosphorique, environ 20% du fluor sont évacués avec les gaz, 65% restent sous forme solide et évacués avec le gypse, et 15% sont solubles dans la solution d'acide phosphorique produite. Par ailleurs, la teneur des roches phosphatées en silice valorisable varie entre 1% et 6%. Lors du processus d'attaque des phosphates, la silice se combine avec les autres impuretés contenues dans la phase liquide pour produire d'autres espèces chimiques aqueuses et solides. En effet, une grande partie du fluor dissout s'associe à la silice et conduit à la précipitation de composés fluorosilicates comme les fluorosilicates de sodium  $Na_2SiF_6$ , et de potassium  $K_2SiF_6$ , et d'autres solides comme le quartz sous différentes formes cristallines, et la chukhrovite qui est un cristal complexe contenant principalement des ions  $Ca^{2+}$ , des ions  $SiF_6^{2-}$ , des ions  $Al^{3+}$  et des ions  $SO_4^{2-}$ .

#### Magnésium, fer et aluminium

Le magnésium est une des impuretés indésirables de la roche phosphatée, vu son influence sur la viscosité de l'acide phosphorique produit, et sa contribution à la formation de complexes chimiques insolubles. L'analyse des profils des phosphates valorisables au niveau des unités de production montre que sa teneur reste en moyenne inférieure à 0.6 %. Cependant, il existe des profils où cette teneur dépasse de loin cette valeur. Lors de la réaction de digestion, le magnésium peut précipiter sous plusieurs formes, notamment sous forme de sulfates de magnésium  $MgSO_4 \cdot xH_2O$  et de fluorosilicate de magnésium  $MgSiF_6 \cdot yH_2O$  ;  $x$  et  $y$  sont des coefficients indiquant l'hydratation de ces éléments.

Les roches phosphatées contiennent aussi des teneurs en fer comprises entre 0.1% et 0.2%. Ces teneurs restent toujours inférieures à celles de l'aluminium dans la plupart des roches phosphatées qui peuvent atteindre 1%. La présence de ces deux éléments pendant la réaction de digestion cause la précipitation de solides comme les  $(Fe \text{ ou } Al)_3KH_{14}(PO_4)_8$  qui provoquent de l'encrassement, mais aussi impactent le rendement chimique en captant des ions phosphatés.

### Potassium et sodium

Les analyses périodiques des phosphates valorisables au niveau des unités de production montrent que ces derniers contiennent de 0.04 à 0.16% en potassium. Lors de la réaction de digestion, il se combine avec d'autres impuretés contenues dans la phase aqueuse pour produire des phases solides notamment à base de fluor et de silice comme décrit précédemment. Par ailleurs, la teneur en sodium varie généralement entre 0.3 et 1.2%. Cet élément conduit, dans des conditions de température et de concentration dans la phase aqueuse, à la formation de composés fluorosilicates.

### Chlorures

Les chlorures présentent des risques de corrosion lorsque leur teneur dépasse 1000 ppm. Pour les phosphates valorisés, le suivi des analyses chimiques montre que cette teneur varie entre 133 et 337 ppm. En général, lors de l'attaque des phosphates, la totalité des chlorures passe en phase liquide. Vu la difficulté de leur séparation de cette phase et leur effet fortement corrosif, ils peuvent endommager les différentes unités du procédé de valorisation.

### Calcium

L'élément calcium fait partie des impuretés majeures présentes dans la roche phosphatée, mais n'est pas critique pour la production. Sa séparation du minerai de phosphate attaqué est assuré par l'ajout d'acide sulfurique concentré, ce qui produit des sulfates de calcium sous différentes formes telles que le gypse  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , la bassanite  $CaSO_4 : 0.5H_2O$ , ou l'anhydrite  $CaSO_4$ . L'effet de ces produits solide sur l'encrassement des unités dépend des lieux de leur précipitation.

## 4.3 Modélisation thermodynamique

Le modèle thermodynamique développé dans le chapitre 2 est exploité pour prédire les phases minérales avec un grand potentiel de précipitation, et qui peuvent alors être considérées comme source d'encrassement. Ceci est effectué à travers la prédiction de l'indice de saturation de ces phases. Pour ce faire, il est important de définir une liste de phases minérales dont le potentiel de précipitation sera étudié, et de définir l'ensemble des équilibres considérés en phase liquide sur lesquels le calcul thermodynamique est basé.

Une revue bibliographique est détaillée dans la partie suivante afin de définir la liste des phases minérales à prendre en compte dans le cas de la digestion de la roche phosphatée impure.

### 4.3.1 Indice de saturation

L'indice de saturation d'un minéral qui se dissocie ou s'associe sous la forme  $A_{a_1}^1 A_{a_2}^2 \dots A_{a_n}^n \rightleftharpoons a_1 A^1 + \dots + a_n A^n$  par l'équation ci dessous. (par exemple :  $CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ ,  $A^1 = Ca^{2+}$ ,  $A^2 = SO_4^{2-}$ ,  $a_1 = 1$ ,  $a_2 = 1$ ) est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$SI = \log \left( \frac{\prod_{i=1}^n (m_i \gamma_i)^{a_i}}{K_s} \right) \quad (4.1)$$

où  $K_s$  est le produit de solubilité du minéral,  $m_i$  est la molalité inconnue de l'espèce  $i$ ,  $\gamma_i$  est son coefficient d'activité, et  $a_i$  est son coefficient stochiométrique.

### 4.3.2 Phases minérales considérées

Dans les procédés de fabrication d'acide phosphorique, la sursaturation du milieu réactionnel en sulfates conduit à la précipitation des sulfates de calcium sous plusieurs formes, à savoir sous forme de bassanite (AL-FARISS et al., 1993; CHO et al., 1996; GIOIA et al., 1977; GREMA et al., 2018; YANG et al., 2018), sous forme de gypse (AL-THYABAT et ZHANG, 2015; BHARATHI et al., 2013; PENG et al., 2015; RABADJIEVA et al., 2020), ou sous forme d'anhydrite dans des conditions spécifiques de température (BECKER, 1983; BECKER, 1989; KHAMAR, 2012; SLACK et JAMES, 1973b).

Par ailleurs, plusieurs travaux ont prouvé l'existence de la brushite et de la chukhrovite lors de la digestion du minerai de phosphate. Des échantillons de phases solides produites ont notamment été analysés à l'aide du microscope électronique à balayage et par diffraction aux rayons X (FRAZIER et al., 1977; KHAMAR, 2012; ZMEMLA et al., 2020).

D'autres auteurs ont analysé le comportement de la malladrite et de l'hiératite en utilisant des techniques de diffraction des rayons X, et même par une modélisation thermodynamique basée sur des mesures de l'activité de l'eau. Ces minéraux sont produits pendant la digestion en raison de l'utilisation d'une eau de procédé non traitée (généralement utilisée pour la dilution, le refroidissement et à d'autres fins) qui apporte des composants à base de sodium et de potassium. Ces derniers se trouvent capturés par des ions de même polarité et de charges opposées, notamment ceux à base de silicium et de fluor (FRAYRET et al., 2006; SKAFI et al., 2019; ZMEMLA et al., 2020).

En outre, des analyses quantitatives de diffraction des rayons X concernant le quartz ont été réalisées et ont prouvé son existence sous plusieurs formes cristallines dont la cristobalite et la calcédoine. Elles sont produites principalement en raison de la présence de la

silice, et leur forme cristalline dépend des conditions opératoires, notamment de la température et de la pression (KHAMAR, 2012; WAERSTAD, 1985; ZMEMLA et al., 2020).

Enfin, les composants à base de magnésium comme les hexafluorosilicates de magnésium à différentes hydratations, sont produits pendant la digestion et peuvent également causer des problèmes d'encrassement. Plusieurs études bibliographiques ont étudié spécifiquement ces espèces afin d'évaluer leur impact sur la filtrabilité du gâteau de gypse produit (KHAMAR, 2012; RASHAD et al., 2004).

L'ensemble des phases solides qui sont susceptibles de causer des problèmes d'encrassement sont listés dans le tableau 4.1. Les équilibres sur lesquels le modèle thermodynamique se base pour calculer les indices de saturation sont listés dans le tableau 4.2.

## 4.4 Résultats et discussions

Les indices de saturation des minéraux présentés dans le tableau 4.1 sont calculés à l'aide du modèle thermodynamique développé, et sont présentés sur la figure 4.1. Par ailleurs, l'algorithme d'analyse de sensibilité globale développé par (SALTELLI, 2002) est utilisé pour évaluer les sensibilités de chaque indice de saturation aux conditions de fonctionnement les plus importantes (c'est-à-dire les concentrations en soufre et en phosphore et la température (Figure 4.2)).

Les résultats montrent que la fluorapatite, l'hydroxyapatite, la fluorite et l'hexafluorosilicate de calcium ont des indices de saturation négatifs, ce qui signifie que les conditions thermodynamiques de la digestion de la roche de phosphate sont favorables à leur dissolution et non à leur cristallisation. Ceci est cohérent avec les travaux de (BECKER, 1983; BECKER, 1989; CHRISTOFFERSEN et al., 1996; LONG et al., 2020) où les auteurs ont davantage travaillé sur les cinétiques de dissolution de ces solides, plutôt que sur leur cristallisation.

Les indices de saturation des minéraux à base de calcium (c'est-à-dire le gypse, la bassanite et l'anhydrite) sont positifs, ce qui signifie que ces minéraux sont susceptibles de cristalliser durant la réaction de digestion du minerai. En effet, au cours du processus de digestion, les ions calcium libérés par le minerai de phosphate ont tendance à capturer les ions sulfates libres de même polarité et de charges opposées conduisant à la cristallisation des sulfates de calcium. Les résultats de l'analyse de sensibilité montrent que les indices de saturation de ces minéraux sont très sensibles à la température de fonctionnement, ce qui est très cohérent avec des études précédentes (PENG et ROBINSON, 1976; SHEN et al., 2020; ZHU et al., 2016). En général, ces minéraux sont considérés comme des produits principaux de la réaction de digestion et leur implication dans l'encrassement des unités de production peut être négligée.

D'autre part, on peut remarquer que les conditions de fonctionnement de la digestion sont favorables à la production de la brushite et de la chukhrovite comme prouvé dans

(FRAZIER et al., 1966 ; ZMEMLA et al., 2020), où les auteurs ont particulièrement étudié l'existence de ces minéraux dans le gâteau de gypse issu des unités de filtration. Il a été également démontré dans (KHAMAR, 2012) que la cristallisation de ces phases minérales se produit lors du refroidissement de l'acide phosphorique industriel dans les réservoirs de stockage. L'analyse de sensibilité montre que la production de ces minéraux dépend principalement de la concentration en soufre, ce qui est cohérent avec les résultats de BECKER (1989) et de ZMEMLA et al. (2020) .

Le modèle thermodynamique développé prédit également les indices de saturation positifs pour la malladrite, la hiératite et la magadiite, qui sont principalement produites à partir de la combinaison du sodium et du potassium favorisée par l'utilisation de l'eau de procédé non traitée, et de la silice et du fluor provenant du minerai de phosphate. Dans (AZAROUAL et al., 2012) il a été démontré que la malladrite présente 68% des produits qui provoquent l'encrassement des unités de concentration en aval de la cuve de digestion, et 96% des produits qui provoquent l'encrassement des échangeurs de chaleur. L'analyse de sensibilité des indices de saturation de ces minéraux montre qu'ils sont plutôt sensibles à la concentration en soufre, ce qui est en accord avec les résultats de ELYAMANI et al. (2021) qui ont analysé la solubilité de ces produits solides dans différentes solutions acides.

Les résultats montrent également que le quartz a tendance à précipiter sous différentes formes cristallines comme la calcédoine et la cristobalite. L'analyse de sensibilité montre leur grande sensibilité à la température de fonctionnement du procédé. Pour limiter leur précipitation, les industriels conseillent de doper le mélange réactionnel avec de l'aluminium, ce qui favorise la fixation de la silice et la production d'argile et de la chukhrovite qui sont favorables à l'amélioration de la filtrabilité du gâteau de gypse compte tenu de leur forme cristalline (KHAMAR, 2012 ; KHAMAR et al., 2014 ; ZMEMLA et al., 2020).

Enfin, les indices de saturation des minéraux à base de magnésium sont positifs et dépendent principalement de la concentration en soufre. En effet, le magnésium est une des impuretés critiques impliquées dans plusieurs réactions secondaires qui provoquent des phénomènes d'encrassement et diminuent la filtrabilité du gâteau de gypse. Il est à noter que ces minéraux contenant du magnésium sont généralement caractérisés par de très petites tailles, ce qui favorise les phénomènes d'encrassement (BOUCHKIRA et al., 2021d ; KHAMAR, 2012) et qui minimisent la porosité du gâteau de gypse et ainsi dégradent sa filtrabilité (BECKER, 1983).

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, le modèle thermodynamique développé est utilisé pour prédire la susceptibilité des minéraux à précipiter pendant la digestion du minerai de phosphate en raison de réactions secondaires et à conduire à des phénomènes d'encrassement. Il a été montré que dans les conditions actuelles de production, la malladrite, la hiératite, la magadiite, le quartz et l'hexafluorosilicate de magnésium sous leurs différentes formes cristallines sont les minéraux les plus critiques susceptibles de précipiter et de provoquer des phé-

nomènes d'encrassement. Il est également montré que pour limiter la précipitation de certains d'entre eux, il faut principalement opérer sous une concentration en soufre et une température optimales qui permettent de limiter leur production, voire de les neutraliser. De plus, le traitement des eaux de procédé utilisées serait une solution efficace qui devrait être mise en œuvre par les industries du phosphate pour minimiser ces problèmes d'encrassement. D'autres réactions secondaires qui ont lieu pendant le processus de digestion ont été négligées par souci de simplification ; elles sont principalement dues aux métaux lourds, aux composés organiques, etc. Elles devraient être prises en compte pour améliorer davantage la précision du modèle.

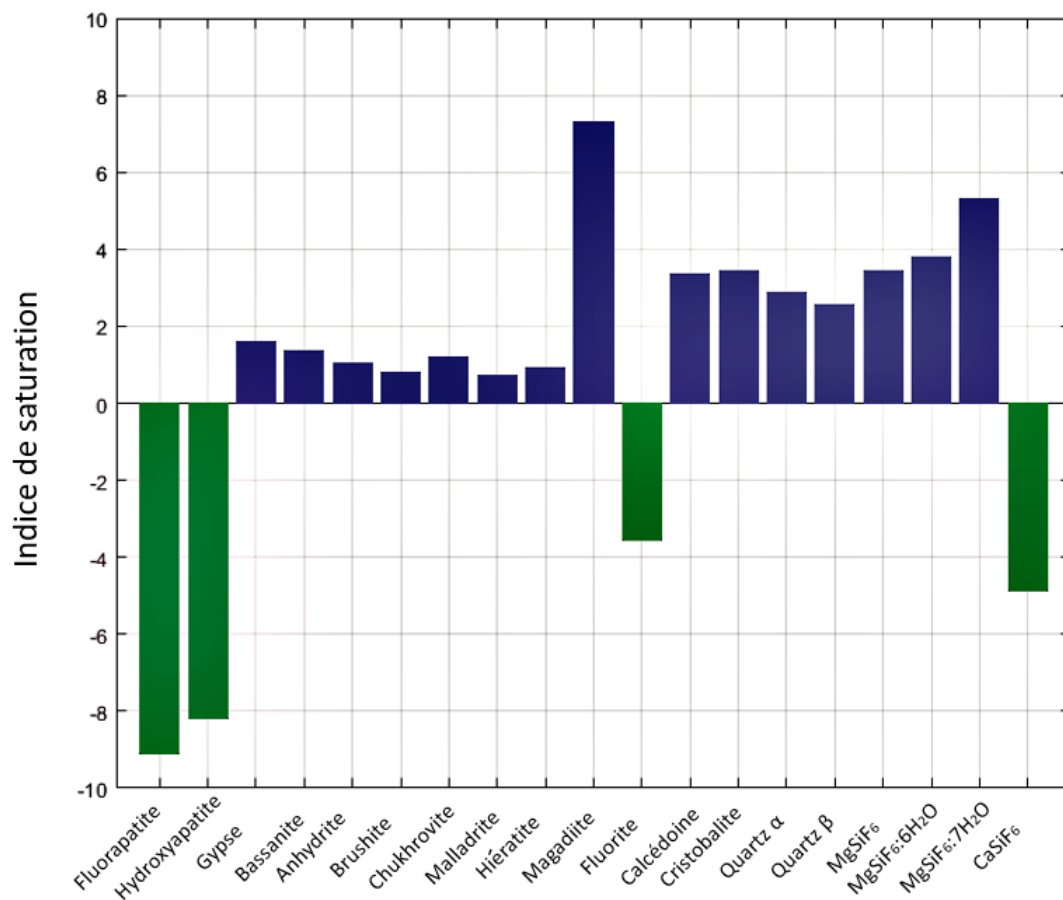


FIGURE 4.1 – Prédiction des indices de saturation des différentes phases minérales considérées.

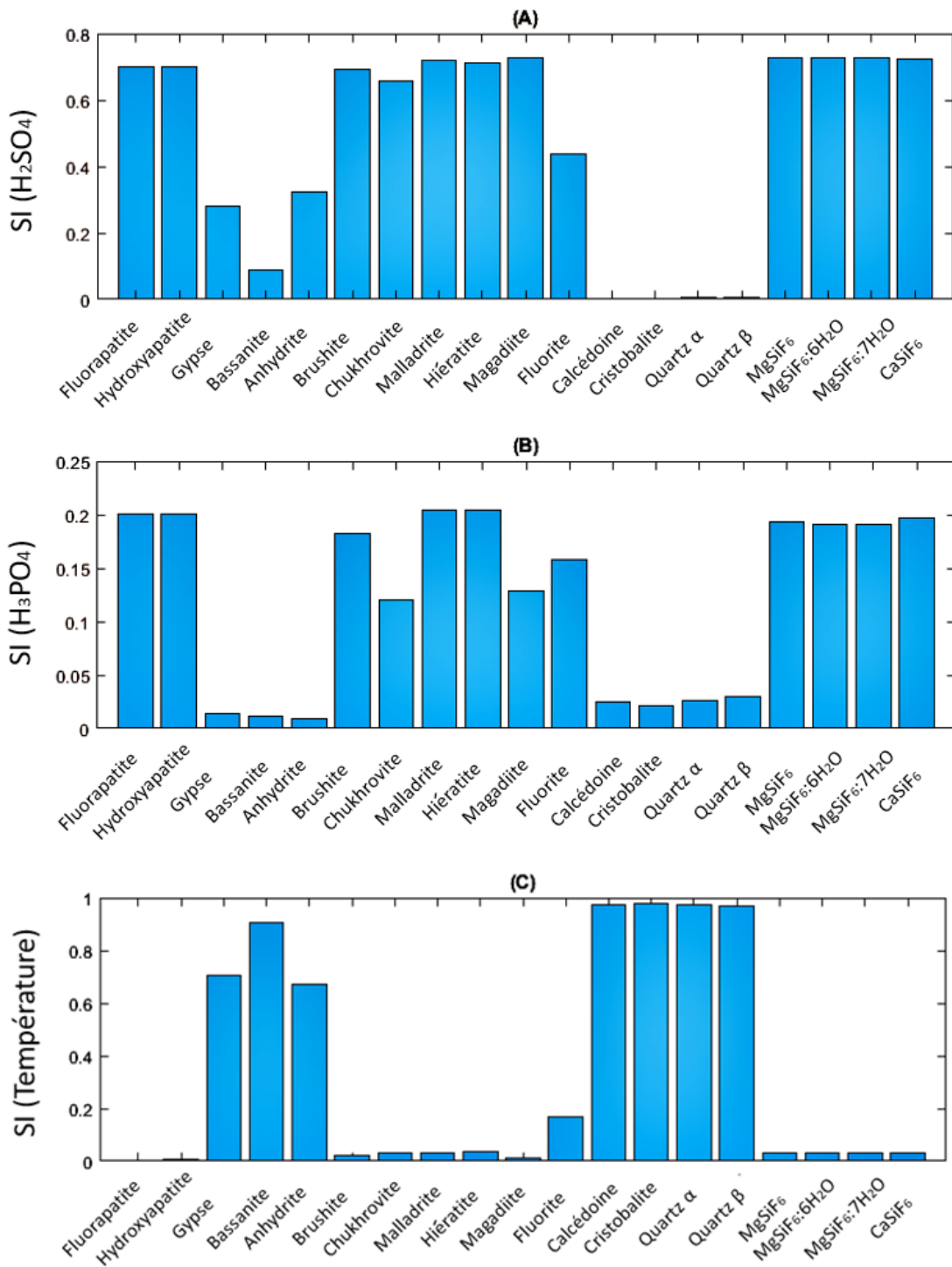


FIGURE 4.2 – Indice de sensibilité globale de Sobol. (A) : Sensibilité par rapport à la concentration d'acide sulfurique. (B) : Sensibilité par rapport à la concentration d'acide phosphorique. (C) : Sensibilité par rapport à la température.

Tableau 4.1 – Phases minérales et leur réaction de formation-dissolution.

| Minéral                                | Réaction  | $\log(K_s)$ | Référence                                    |
|--|---|-------------|--|
| Fluorapatite                           | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HF} + 3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+}$  | -0.910      | (BALL et NORDSTROM, 1991 ; GUSTAFSSON, 2011) |
| Gypse                                  | $\text{CaSO}_4 : 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$  | -4.848      | (GUSTAFSSON, 2011)                           |
| Bassanite                              | $\text{CaSO}_4 : 0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{O}$  | -3.661      | (GUSTAFSSON, 2011)                           |
| Anhydrite                              | $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  | -4.637      | (Gustafsson, 2011)                           |
| Brushite                               | $\text{CaHPO}_4 : 0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{O}$                                      | -6.550      | (BALL et NORDSTROM, 1991)                    |
| Chukhrovite                            | $\text{Ca}_4\text{SO}_4\text{AlSiF}_6 \rightleftharpoons 4\text{Ca}^{2+} + \text{SiF}_6^{2-} + \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$                           | -19.55      | (ZMEMLA et al., 2020)                        |
| Malladrite                             | $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{Na}^+$   | -6.475      | (SKAFI et al., 2019)                         |
| Hieratite                              | $\text{K}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{K}^+$   | -7.039      | (SKAFI et al., 2019)                         |
| Magadiite                              | $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 : 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + 7\text{H}_4\text{SiO}_4$ | -14.30      | (BALL et NORDSTROM, 1991 ; GUSTAFSSON, 2011) |
| Fluorite                               | $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2} + 2\text{F}^-$  | -10.96      | (BALL et NORDSTROM, 1991 ; GUSTAFSSON, 2011) |
| Quartz                                 | $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$  | -3.018      | (BALL et NORDSTROM, 1991 ; GUSTAFSSON, 2011) |
| MgSiF <sub>6</sub>                     | $\text{MgSiF}_6 \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-} + \text{Mg}^{2+}$  | -9.960      | (GUSTAFSSON, 2011 ; KHAMAR, 2012)            |
| MgSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O | $\text{MgSiF}_6 : 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-} + \text{Mg}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$  | -12.96      | (GUSTAFSSON, 2011 ; KHAMAR, 2012)            |
| MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O  | $\text{MgSiF}_6 : 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-} + \text{Mg}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$  | -14.96      | (GUSTAFSSON, 2011 ; KHAMAR, 2012)            |
| CaSiF <sub>6</sub>                     | $\text{CaSiF}_6 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SiF}_6^{2-}$  | -0.519      | (GUSTAFSSON, 2011 ; KHAMAR, 2012)            |



Tableau 4.2 – Phases aqueuses utilisées par le modèle développé

| Équilibre | Réaction  | $K_{j_0}$             | $\Delta H_j$ (J/mol) | Référence                           |
|-----------|---|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|
| 1         | $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$                                     | 0.0103                | $-1.274 \cdot 10^4$  | (GUSTAFSSON, 2011 ; PITZER, 2018a)  |
| 2         | $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$                       | 0.0071                | $-4.271 \cdot 10^3$  | (GUSTAFSSON, 2011)                  |
| 3         | $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$                           | $6.3 \cdot 10^{-8}$   | $-1.800 \cdot 10^4$  | (GUSTAFSSON, 2011)                  |
| 4         | $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$                                  | $4.2 \cdot 10^{-12}$  | $-1.500 \cdot 10^4$  | (GUSTAFSSON, 2011)                  |
| 5         | $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ | 0.2550                | $-9.266 \cdot 10^3$  | (KHAMAR, 2012)                      |
| 6         | $\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$  | $7.2 \cdot 10^{-4}$   | $-1.329 \cdot 10^4$  | (GUSTAFSSON, 2011)                  |
| 7         | $\text{H}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}^+$                           | $0.3 \cdot 10^2$      | $-4.799 \cdot 10^4$  | (GUSTAFSSON, 2011)                  |
| 8         | $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                        | $3.52 \cdot 10^{-7}$  | $-1.121 \cdot 10^5$  | (GUSTAFSSON, 2011)                  |
| 9         | $\text{CaF}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{F}^-$   | $1.148 \cdot 10^{-7}$ | $-1.255 \cdot 10^4$  | (BALL et NORDSTROM, 1991)           |
| 10        | $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$                                  | 0.6394                | $-7.200 \cdot 10^3$  | (PITZER, 2018a ; SHEN et al., 2020) |
| 11        | $\text{AlSO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$                                | $9.549 \cdot 10^{-4}$ | $-8.368 \cdot 10^3$  | (GUSTAFSSON, 2011)                  |
| 12        | $\text{AlF}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4 \text{F}^-$                                     | $9.772 \cdot 10^{-8}$ | $-8.368 \cdot 10^3$  | (GUSTAFSSON, 2011)                  |
| 13        | $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$                                  | $5.623 \cdot 10^{-3}$ | $-4.184 \cdot 10^3$  | (BALL et NORDSTROM, 1991)           |
| 14        | $\text{NaSO}_4^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$                                   | 0.1995                | $-4.170 \cdot 10^3$  | (BALL et NORDSTROM, 1991)           |
| 15        | $\text{KSO}_4^- \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$                                     | 1.1412                | $-8.368 \cdot 10^3$  | (BALL et NORDSTROM, 1991)           |



# Chapitre 5

## Modélisation de la cristallisation du gypse dans un réacteur batch

### Sommaire

---

|            |                                      |            |
|------------|--------------------------------------|------------|
| <b>5.1</b> | <b>Contexte de l'étude</b>           | <b>95</b>  |
| <b>5.2</b> | <b>Travaux de la littérature</b>     | <b>95</b>  |
| <b>5.3</b> | <b>Modèle de bilan de population</b> | <b>97</b>  |
| 5.3.1      | Nucléation                           | 98         |
| 5.3.2      | Croissance cristalline               | 99         |
| 5.3.3      | Bilan de matière                     | 99         |
| <b>5.4</b> | <b>Méthodes de résolution</b>        | <b>100</b> |
| 5.4.1      | Méthode des moments (1D)             | 100        |
| 5.4.2      | Méthode des différences finies (1D)  | 101        |
| 5.4.3      | Méthode des différences finies (2D)  | 102        |
| <b>5.5</b> | <b>Résultats et discussions</b>      | <b>104</b> |
| 5.5.1      | Estimabilité et identification       | 104        |
| 5.5.2      | Méthode des moments (1D)             | 107        |
| 5.5.3      | Méthode des différences finies (1D)  | 109        |
| 5.5.4      | Méthode des différences finies (2D)  | 110        |
| <b>5.6</b> | <b>Conclusion</b>                    | <b>113</b> |

---

## Résumé

Le présent chapitre traite du développement d'un modèle de cristallisation du gypse lors de la production d'acide phosphorique. Le modèle de bilan de population impliquant les taux de nucléation et de croissance des cristaux est utilisé. Le modèle thermodynamique développé est exploité pour prédire la sursaturation du milieu réactionnel, ce qui permet le calcul des termes sources du modèle de bilan de population. Une base de données qui contient des valeurs du rapport de sursaturation du gypse est utilisée pour identifier les paramètres inconnus du modèle. Ces derniers sont utilisés pour comparer les prédictions du modèle avec les mesures expérimentales. Les résultats sont prometteurs, et le modèle identifié peut être utilisé dans la conception et l'optimisation de la cristallisation du gypse.

Ce chapitre présente une autre exploitation du modèle thermodynamique développé dans le chapitre 2. Il est utilisé dans la modélisation de la cristallisation du gypse dans un réacteur batch.

## 5.1 Contexte de l'étude

L'optimisation des performances du procédé de fabrication d'acide phosphorique par voie humide vise principalement à : (i) extraire la quantité maximale de phosphate du minerai pendant la digestion, (ii) cristalliser le gypse avec des caractéristiques optimales de filtrabilité et de lavage, (iii) et produire l'acide phosphorique le plus concentré et le plus pur possible, à moindre coût et avec un faible impact sur l'environnement. En effet, au cours de la réaction de digestion, la cristallisation du gypse est une étape critique qui influence sur les performances des unités de fabrication d'acide phosphorique. La production d'un gypse dont les cristaux ont une forme appropriée et une distribution de taille optimale fait partie des grands défis des industriels, car ces caractéristiques sont importantes pour l'efficacité de l'opération de filtration, et pour mieux maîtriser l'influence des impuretés contenues dans le minerai de phosphate.

Le développement d'un modèle phénoménologique de la cristallisation du gypse lors de la production d'acide phosphorique va permettre notamment de prédire des informations importantes, telles que le suivi de la croissance des cristaux dans le temps, la consommation des réactifs et la synthèse des produits dans le temps, etc.

Ce chapitre s'intéresse à l'utilisation de l'équation du bilan de population (PBE) avec le modèle thermodynamique développé, pour étudier la croissance cristalline du gypse pendant la production d'acide phosphorique par voie humide. En effet, la PBE fait intervenir des termes sources, à savoir, la nucléation et la croissance, qui dépendent directement de la sursaturation du milieu réactionnel, et qui doivent être prédites à l'aide du modèle thermodynamique développé. Deux types de modèles de cristallisation du gypse sont développés : un modèle monodimensionnel et un modèle bidimensionnel. La résolution des équations de ces modèles est effectuée à l'aide des méthodes des moments et des différences finies.

## 5.2 Travaux de la littérature

Plusieurs travaux de la littérature sont consacrés au développement de modèles prédictifs de cristallisation des phases solides. Les travaux qui combinent les bilans de population avec des modèles thermodynamiques pour prédire les termes sources sont parmi les plus intéressants.

En lien avec la cristallisation des sulfates de calcium, EL MOUSSAOUITI et al. (1997) ont couplé la PBE monodimensionnelle avec une équation empirique qui permet de calculer la sursaturation. Leur modèle permet de prédire l'évolution de la distribution des tailles

des cristaux de sulfates de calcium hémihydrates dans un procédé industriel de production d'acide phosphorique. Ils ont par ailleurs opté pour la méthode des moments pour la résolution du système d'équations résultant. BARBIER et al. (2009) ont exploité la PBE monodimensionnelle pour l'étude de la cristallisation du gypse, qui est à l'origine de l'encrassement des conduites. Dans leur travail, la sursaturation qui intervient dans les termes sources de la PBE a été estimée à l'aide du modèle de Debye-Hückel modifié. Le modèle développé permet de prédire le potentiel de cristallisation du gypse dans les conduites ce qui provoque leur encrassement. Dans leur travail, la méthode des moments a servi également comme approche de résolution du système d'équations résultant. PENG et al. (2015) ont étudié la modélisation et l'expérimentation de la cristallisation du gypse pendant la production d'acide phosphorique. Ils se sont basés sur la PBE monodimensionnelle, en interaction avec le modèle MSE (mixed solvent electrolyte model) développé par *oli* pour prédire les termes sources. Le modèle développé permet de prédire la distribution de la taille des cristaux (CSD) pour différentes conditions de fonctionnement. Dans leur travail, ils ont utilisé et comparé la méthode des moments et la méthode des caractéristiques pour choisir celle qui permet de résoudre le système d'équations résultant, avec plus de précision et à moindre coût. ZHU et al. (2016) ont développé un modèle très similaire basé sur la PBE bidimensionnelle, et l'ont résolu à l'aide de la méthode des caractéristiques pour prédire la distribution de la taille des particules du gypse. Pour estimer les termes source de la PBE, ils ont utilisé le modèle MSE, et pour étudier l'influence des impuretés, le modèle Kubota-Mullin single impurity a été utilisé pour le calcul des vitesses de croissance. POLAT et SAYAN (2017) se sont intéressés à la caractérisation et à l'étude de la cinétique de cristallisation du sulfate de calcium dihydrate en présence d'acide trimésique. Dans leur travail, les termes sources de la PBE ont été estimés en se basant sur une loi simple de McCabe conduisant ainsi à un système d'équations stationnaires. LAPIDOT et al. (2019) ont utilisé la PBE pour étudier la cristallisation du gypse dans un réacteur batch en présence de silice. Ils ont utilisé l'équation de Gibbs-Thomson pour prédire les termes sources, et la méthode des moments pour la résolution des équations du modèle.

Il est à noter que plusieurs travaux de la littérature se focalisent plutôt sur les approches de résolution des systèmes d'équations résultants du couplage de la PBE avec les modèles thermodynamiques. Parmi ces approches l'on peut citer, la méthode des moments, la méthode des volumes finis, la méthode des éléments finis, et la méthode des caractéristiques. En effet, (ANDALIBI et al., 2018; ANDALIBI et al., 2020; LI et al., 2019) ont proposé des approches basées sur la méthode des moments comme une classe de méthodes qui permettent de résoudre la PBE en la transformant en un système d'équations différentielles ordinaires. LIU et RIGOPOULOS (2019) ont utilisé une méthode des volumes finis pour la discrétisation des équations du modèle de population. La comparaison de leurs résultats avec des solutions analytiques a montré la qualité de leur approche. Dans (MANTZARIS et al., 2001; TSANG et RAO, 1990) la méthode des éléments finis a été utilisée pour la résolution de la PBE. Finalement, plusieurs travaux ont montré l'efficacité de la méthode des caractéristiques pour la résolutions de plusieurs types de PBE (PENG et al., 2015; RAMKRISHNA, 2000).

### 5.3 Modèle de bilan de population

Pour une population de cristallites dont la distribution de taille évolue au cours du temps, le bilan de population permet d'exprimer sa fonction de densité ( $n$ ) en fonction du temps ( $t$ ) et de sa taille caractéristique ( $x$ ) (en une dimension) comme suit (ANDALIBI et al., 2018; ANDALIBI et al., 2020; BENYAHIA et al., 2021a; J. LIU et B. BENYAHIA, 2022; PENG et al., 2015) :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \zeta \quad (5.1)$$

où  $\zeta$  est un terme source qui permet de prendre en compte tous les processus de formation et/ou de transformation des cristaux, en particulier les phénomènes de nucléation, de croissance et d'agrégation, les entrée et sortie des cristallites dans les procédés continus, et les éventuels changements de volume de la suspension au cours de la réaction.

Pour déterminer l'expression de  $\zeta$ , il faut faire des hypothèses sur le processus de cristallisation. Dans ce travail, il est supposé que la cristallisation est mise en œuvre dans un réacteur batch isotherme et parfaitement mélangé, et que la vitesse de croissance est indépendante de la taille des cristaux. Dans ces conditions, l'équation du bilan de population s'écrit (HANHOUN et al., 2013) :

— Cas monodimensionnel (1D) :

$$\frac{\partial n(t, x)}{\partial t} = -G(t) \frac{\partial n(t, x)}{\partial x} \quad (5.2)$$

$$\text{avec : } n(t, 0) = \frac{R_N(t)}{G(t)} \quad (5.3)$$

où  $R_N$  est la somme des vitesses de nucléation primaire et secondaire,  $G$  est la vitesse de croissance du cristal.

— Cas bidimensionnel (2D) :

$$\frac{\partial n(t, x, y)}{\partial t} = -G_x(t) \frac{\partial n(t, x, y)}{\partial x} - G_y(t) \frac{\partial n(t, x, y)}{\partial y} \quad (5.4)$$

$$\text{avec : } n(t, 0, y) = \frac{R_N(t)}{G_x(t)} \quad (5.5)$$

$$\text{et : } n(t, x, 0) = \frac{R_N(t)}{G_y(t)} \quad (5.6)$$

$G_x$  est la vitesse de croissance du cristal dans la direction  $x$  (longueur) et  $G_y$  est la vitesse de croissance dans la direction  $y$  (largeur). L'ensemble des termes sources sont décrits dans les paragraphes suivants.

### 5.3.1 Nucléation

La nucléation est le phénomène de naissance des cristaux à partir d'une solution sursaturée. Ce phénomène impose le nombre final de cristaux, il a donc un effet direct sur la distribution de leur taille. Deux types de nucléation peuvent être distingués : la nucléation primaire et la nucléation secondaire. En effet, dans une solution exempte de cristaux, les molécules de soluté diffusent, et certaines finissent par se rencontrer et forment des multimères (complexes macromoléculaires). À partir d'une certaine taille, ces agrégats sont considérés comme des germes cristallins. On peut alors définir la nucléation primaire comme étant l'apparition des germes dans le milieu où il n'existe aucun cristal (CHOW et al., 2005 ; EL BAZI, 2011).

Deux types de nucléation primaire peuvent se produire : la nucléation primaire homogène et la nucléation primaire hétérogène. La nucléation est dite primaire homogène si les germes sont créés dans la solution ; la formation de ces germes cristallins est due à l'énergie libre d'activation de la germination, qui dépend de la sursaturation et des propriétés physiques du germe. La nucléation primaire hétérogène est l'apparition de cristaux au voisinage de l'agitateur, des parois du réacteur ou encore sur les poussières et les impuretés présentes dans le milieu (EL MOUSSAOUITI et al., 1997 ; FÖRSTER et al., 1999 ; FÖRSTER et BOHNET, 2000).

En ce qui concerne la nucléation secondaire, c'est un phénomène qui se produit dans un milieu où des cristaux existent déjà. Cette nucléation dépend de plusieurs paramètres comme la forme des cristaux existants, les propriétés du matériau cristallin, la géométrie du réacteur, les conditions opératoires, etc (KRAMER et JANSSENS, 2003). Trois types de nucléation secondaire peuvent être distingués : la nucléation secondaire de contact, la nucléation secondaire de surface et la nucléation secondaire apparente.

Selon la théorie de la nucléation et de la croissance (MULLIN et al., 1970 ; SALVATORI et al., 2002), la vitesse de nucléation  $R_N$  qui représente le nombre de cristaux de gypse formés par unité de temps ( $s$ ) et par unité de volume ( $m^3$ ) suit l'équation suivante :

$$R_N = R_{N1} + R_{N2} \quad (5.7)$$

Ne tenant pas en compte l'effet de la température (réacteur isotherme), les termes sources de nucléation peuvent s'exprimer par les modèles suivants (BARBIER et al., 2009 ; HANHOUN et al., 2013) :

$$R_{N1}(t) = A \times \exp\left(\frac{-B}{\ln S(t)^2}\right), \quad \text{nucléation primaire} \quad (5.8)$$

$$R_{N2}(t) = k_s \times [\ln S(t)]^s \times \mu_3(t), \quad \text{nucléation secondaire de contact} \quad (5.9)$$



$$\text{où : } S = \left( \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} a_{H_2O}^2}{K_{sp}} \right); \quad \text{avec : } a_i = m_i \cdot \gamma_i, \text{ pour la dissociation du gypse (Eq.3.5)} \quad (5.10)$$

$$\text{et : } \mu_3(t) = \int_0^\infty x^3 n(t, x) dx, \quad \text{pour le cas (1D)} \quad (5.11)$$

$$\text{et : } \mu_3(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty xy^2 n(t, x, y) dx dy, \quad \text{pour le cas (2D)} \quad (5.12)$$

Dans les équations ci-dessus,  $A$ ,  $B$ ,  $k_s$  et  $s$  sont des paramètres inconnus qui sont généralement identifiés à partir de mesures expérimentales,  $S$  est le rapport de sursaturation qui dépend notamment de la spéciation du milieu réactionnel, c'est-à-dire des  $m_i$  et des coefficients d'activité  $\gamma_i$  et de  $K_{sp}$  qui désigne le produit de solubilité du gypse.  $\mu_3$  est le moment d'ordre trois de la fonction de densité ( $n$ ).

### 5.3.2 Croissance cristalline

La croissance cristalline est définie comme étant le grossissement d'un cristal de l'espèce cristallisante par apport de soluté dissous dans le solvant. En effet, tant que la solution est sursaturée, les cristaux croissent en consommant le soluté en excès. Ce processus s'arrête lorsque la concentration de l'espèce qui cristallise atteint sa valeur d'équilibre, c'est-à-dire la saturation. Le terme de croissance du cristal utilisé dans ce travail est exprimé par le modèle développé dans (MULLIN et al., 1970; SALVATORI et al., 2002) utilisé uniquement quand les réactifs de la réaction sont purs :

$$G(t) = k_g (\ln S(t))^g \quad (5.13)$$

$k_g$  et  $g$  sont des paramètres inconnus à identifier à partir de mesures expérimentales.

Ces termes source de nucléation et de croissance cristallines sont pris en compte dans l'étude de la cristallisation du gypse lors de la production d'acide phosphorique. Leur prédiction s'appuie sur les équations de bilans de matière et le modèle thermodynamique précédemment développé. Ces équations de bilan sont établies ci-dessous.

### 5.3.3 Bilan de matière

La cristallisation du gypse dans un réacteur batch est due à l'attaque du phosphate tricalcique pur, à l'aide d'une solution d'acide sulfurique concentrée. La réaction de cristallisation s'écrit :



La stoechiométrie de la réaction (5.14) permet d'écrire le bilan de matière suivant :

$$C_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}(t) = C_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}^0 - \frac{1}{3}C_{\Delta\text{gyp}}(t) \quad (5.15)$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}(t) = C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 - C_{\Delta\text{gyp}}(t) \quad (5.16)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}}(t) = C_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2C_{\Delta\text{gyp}}(t) \quad (5.17)$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}(t) = C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^0 + \frac{2}{3}C_{\Delta\text{gyp}}(t) \quad (5.18)$$

où  $C_i^0$  sont les concentrations initiales des réactifs. Les équations (5.15-5.18) doivent être résolues à chaque pas de temps afin de prédire le rapport de sursaturation à l'aide du modèle thermodynamique développé. Le moment d'ordre trois de la distribution de la taille des cristaux permet de calculer la quantité de gypse produite dans le temps (HANHOUN et al., 2013; PENG et al., 2015; ZHOU et al., 2013). Elle est donnée par :

$$C_{\Delta\text{gyp}}(t) = \frac{k_v \rho_s}{M_c} (\mu_3(t) - \mu_3(0)) \quad (5.19)$$

où  $k_v$  est un facteur de forme volumique,  $\rho_s$  est la densité des cristaux et  $M_c$  est la masse molaire du gypse.

Le système d'équations résultant du couplage du modèle de population, des équations du bilan de matière, et du modèle thermodynamique peut être résolu à l'aide de plusieurs méthodes. Dans ce travail, seules les méthodes des moments et des différences finies sont utilisées.

## 5.4 Méthodes de résolution

### 5.4.1 Méthode des moments (1D)

La méthode des moments est une technique de réduction de modèles. Elle transforme l'équation aux dérivées partielles (5.1) en un système d'équations différentielles ordinaires qui ne mettent en jeu que la variable indépendante temporelle. Elle est basée sur le calcul du moment d'ordre  $k$ , exprimé comme suit (ANDALIBI et al., 2018; ANDALIBI et al., 2020) :

$$\mu_k(t) = \int_0^\infty x^k n(t, x) dx \quad (5.20)$$

En multipliant l'équation du bilan de population monodimensionnelle par  $x^k$  et en intégrant de zéro à l'infini, on obtient le système d'équations différentielles ordinaires (ODE) suivantes :

$$\frac{d\mu_0(t)}{dt} = R_N(t) \quad (5.21)$$

$$\frac{d\mu_k(t)}{dt} = kG(t)\mu_{k-1}(t), k \geq 1 \quad (5.22)$$

avec les conditions initiales suivantes :

$$\mu_k(0) = \int_0^\infty x^k n_0(x) dx \quad (5.23)$$

où  $n_0$  est la distribution de la taille des cristaux (CSD) à  $t=0$ . La résolution de ce système d'équations permet de calculer les moments d'ordre  $k$ , dont les quatre premiers ont la signification physique suivante (BAKIR, 2006 ; HANHOUN et al., 2013) :

- $\mu_0$  : le nombre total de cristaux par unité de volume,
- $\mu_1$  : la longueur totale de cristaux par unité de volume,
- $\mu_2$  : le facteur de la surface totale de cristaux par unité de volume,
- $\mu_3$  : le facteur du volume total de cristaux par unité de volume.

### 5.4.2 Méthode des différence finies (1D)

La méthode des différences finies (FDM) est l'une des méthodes les plus couramment employées en analyse numérique pour déterminer une solution aux équations différentielles partielles (PDE). Elle est basée sur deux notions : la discrétisation des opérateurs de dérivation/différenciation d'une part, et la convergence du schéma numérique ainsi obtenu d'autre part. Elle consiste à approximer les dérivées à l'aide du développement limité de Taylor (BAILEY et al., 1999). Dans ce travail, la méthode des différences finies centrées est utilisée.

Pour la résolution du bilan population (1D), la discrétisation de la taille des cristaux  $x$  est effectuée en utilisant un pas de taille constant  $\Delta x$ , et en se basant sur des points discrétisés qui peuvent être définis par  $X$  :

$$X = \{x_0, x_1, \dots, x_N\} \quad (5.24)$$

avec :

$$x_i \in X, \quad x_i - x_{i-1} = \Delta x \quad (5.25)$$

Le bilan de population discrétisé au point  $(x_i)$  peut s'écrire comme suit :

— Pour  $i=1$  à  $N-1$  :

$$\frac{dn(x_i, t)}{dt} \approx G(t) \frac{n(x_{i-1}, t) - n(x_{i+1}, t)}{2\Delta x} \quad (5.26)$$

— Pour  $i=N$  :

$$\frac{dn(x_i, t)}{dt} \approx G(t) \frac{n(x_{i-1}, t) - n(x_i, t)}{\Delta x} \quad (5.27)$$

— Pour  $i=0$  :

$$n(t, 0) = \frac{R_N(t)}{G(t)} \quad (5.28)$$

— Les conditions initiales sont supposées suivre une distribution normale et sont exprimées par :

$$n(0, x_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x_i - \mu_x}{\sigma_x} \right)^2 \right] \quad (5.29)$$

où  $\mu_x$  et  $\sigma_x$  sont respectivement la moyenne et l'écart-type de la distribution normale.

Enfin, pour le calcul du moment d'ordre 3, la méthode des trapèzes est utilisée. Ainsi, le moment s'exprime comme suit :

$$\mu_3(t) = \frac{\Delta x}{2} \sum_{i=0}^{N-1} [x_i^3 n(x_i, t) + x_{i+1}^3 n(x_{i+1}, t)] \quad (5.30)$$

### 5.4.3 Méthode des différences finies (2D)

Pour la résolution de l'équation de bilan de population bidimensionnelle (2D), les directions de  $x$  et  $y$  sont discrétisées également à l'aide des différences finies centrées.

$$X = \{x_0, x_1, \dots, x_N\} \quad (5.31)$$

$$Y = \{y_0, y_1, \dots, y_N\} \quad (5.32)$$

Avec :

$$x_i \in X, \quad x_i - x_{i-1} = \Delta x \quad (5.33)$$

$$y_i \in Y, \quad y_j - y_{j-1} = \Delta y \quad (5.34)$$

Comme pour le cas (1D), l'équation du bilan de population discrétisée aux points  $(x_i, y_j)$  s'écrit comme suit :

— Pour  $i$  et  $j = 1$  à  $N-1$  :

$$\frac{dn(x_i, y_j, t)}{dt} \approx G_x(t) \frac{n(x_{i-1}, y_j, t) - n(x_{i+1}, y_j, t)}{2\Delta x} + G_y(t) \frac{n(x_i, y_{j-1}, t) - n(x_i, y_{j+1}, t)}{2\Delta y} \quad (5.35)$$

— Pour  $i=N$  et  $j=N$  :

$$\frac{dn(x_i, y_j, t)}{dt} \approx G_x(t) \frac{n(x_{i-1}, y_j, t) - n(x_i, y_j, t)}{\Delta x} + G_y(t) \frac{n(x_i, y_{j-1}, t) - n(x_i, y_j, t)}{\Delta y} \quad (5.36)$$

— Pour  $i=0$  :

$$n(t, 0, y_j) = \frac{R_N(t)}{G_x(t)}, \quad \forall j \quad (5.37)$$

— Pour  $j=0$  :

$$n(t, x_i, 0) = \frac{R_N(t)}{G_y(t)}, \quad \forall i \quad (5.38)$$

— Les conditions initiales sont supposées suivre la distribution normale suivante :

$$n(0, x_i, y_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x_i - \mu_x}{\sigma_x} \right)^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{y_j - \mu_y}{\sigma_y} \right)^2 \right] \quad (5.39)$$

où  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  et  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  sont respectivement les moyennes et les écarts-types dans les directions  $x$  et  $y$  de la distribution normale.

Enfin, comme pour le cas (1D), le moment d'ordre trois est approximé à l'aide de la méthode des trapèzes détaillée dans (PENG et al., 2015).

## 5.5 Résultats et discussions

### 5.5.1 Estimabilité et identification

Le modèle développé dans le chapitre 2 est exploité pour prédire les termes sources du modèle de bilan de population. La figure 5.1A rappelle les prédictions du modèle thermodynamique développé par rapport à des mesures d'équilibre. D'autre part, des données concernant le rapport de sursaturation du gypse issu de la littérature sont utilisées pour identifier les paramètres inconnus du modèle de bilan de population, c'est-à-dire  $A, B, k_s, s, K_g$ , et  $g$  dans le cas monodimensionnel, et  $A, B, k_s, s, k_{g_x}, k_{g_y}, g_x$ , et  $g_y$  dans le cas bidimensionnel. Une analyse d'estimabilité est alors effectuée afin de déterminer les paramètres les plus estimables à partir des mesures disponibles. Ces paramètres sont ensuite identifiés.

Afin d'éviter le choix d'un seuil d'estimabilité arbitraire, l'approche d'estimabilité globale développée en chapitre 2 est utilisée. Un seuil optimal d'estimabilité est déterminé pour chaque cas étudié. Pour le premier cas où la PBE monodimensionnelle est résolue à l'aide de la méthode des moments, l'approche d'estimabilité globale a permis de définir un seuil d'estimabilité optimal d'environ 0.013. Cette valeur signifie que pour qu'un paramètre soit estimable, une variation de 10% de sa valeur doit provoquer au moins 1.14% de variation au niveau de la sortie du modèle. La comparaison des seuils d'estimabilité des paramètres inconnus (tableau 5.1) montre que tous les paramètres sont estimables. Pour le deuxième cas où la PBE monodimensionnelle est résolue par la méthode des différences finies, le seuil optimal d'estimabilité est estimé à environ 0.015. Cette valeur signifie que pour qu'un paramètre soit estimable, une variation de sa valeur de 10% doit provoquer au moins 1.34% de variation de la sortie du modèle. La comparaison des seuils d'estimabilité des paramètres avec cette valeur optimale (Tableau 5.2) montre aussi que l'ensemble des paramètres sont estimables. Concernant le cas de la PBE bidimensionnelle, l'approche d'estimabilité globale a permis de définir un seuil d'estimabilité globale d'environ 0.011. Cette valeur signifie que pour qu'un paramètre soit estimable, une variation de sa valeur de 10% doit provoquer au moins 1.04% de variation de la sortie du modèle. La comparaison des seuils d'estimabilité des paramètres avec cette valeur optimale (tableau 5.3), montre également que la majorité des paramètres sont estimables sauf  $g_y$  qui a un seuil d'estimabilité inférieur au seuil optimal, ce qui signifie qu'il n'est pas estimable à partir des mesures disponibles. Sa valeur est par conséquent fixée à 2 à partir des travaux de la littérature (BARBIER et al., 2009; PENG et al., 2015; ZHU et al., 2016).

Les paramètres estimables sont ensuite identifiés et leur précision est caractérisée à l'aide des intervalles de confiance. Les valeurs des paramètres  $A$  et  $B$  montrent que la nucléation primaire est très faible, et peut même être négligée, ce qui est en accord avec les études de (BECKER, 1983; BECKER, 1989; PENG et al., 2015; ZHU et al., 2016) qui ont montré que le phénomène de nucléation primaire est négligeable dans le cas de la cristallisation des sulfates de calcium en réacteur batch.

Tableau 5.1 – Estimabilité et identification. : Cas de PBE monodimensionnelle (méthode des moments).

| Paramètres              | $A$                          | $B$            | $k_s$                        | $k_g$                        | $g$            | $s$            |
|-------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| Seuil d'estimabilité    | 0.013                        | 0.092          | 1.63                         | 1.91                         | 1.06           | 0.036          |
| Rang d'estimabilité     | 6                            | 4              | 2                            | 1                            | 3              | 5              |
| Valeur identifiée       | $5.32 \cdot 10^{-6}$         | 5.001          | $1.17 \cdot 10^{-4}$         | $0.746 \cdot 10^{-4}$        | 2.01           | 2.04           |
| Intervalle de confiance | $[0.83; 9.81] \cdot 10^{-6}$ | $[4.35; 5.65]$ | $[0.13; 2.21] \cdot 10^{-4}$ | $[0.55; 0.94] \cdot 10^{-4}$ | $[1.87; 2.15]$ | $[1.66; 2.36]$ |
| Unité                   | $m^3 s^{-1}$                 | -              | $ms^{-1}$                    | $m^3 s^{-1}$                 | -              | -              |

Tableau 5.2 – Estimabilité et identification. Cas de PBE monodimensionnelle (méthode des différences finies).

| Paramètres              | $A$                          | $B$            | $k_s$                        | $k_g$                        | $g$            | $s$            |
|-------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| Seuil d'estimabilité    | 0.015                        | 0.062          | 1.02                         | 1.19                         | 0.91           | 0.031          |
| Rang d'estimabilité     | 6                            | 4              | 2                            | 1                            | 3              | 5              |
| Valeur identifiée       | $4.93 \cdot 10^{-6}$         | 4.05           | $3.76 \cdot 10^{-4}$         | $1.76 \cdot 10^{-6}$         | 1.23           | 1.52           |
| Intervalle de confiance | $[4.53; 5.33] \cdot 10^{-6}$ | $[1.36; 6.74]$ | $[2.28; 5.24] \cdot 10^{-4}$ | $[1.03; 2.49] \cdot 10^{-6}$ | $[0.44; 2.02]$ | $[0.94; 2.10]$ |
| Unité                   | $m^3 s^{-1}$                 | -              | $ms^{-1}$                    | $m^3 s^{-1}$                 | -              | -              |

Tableau 5.3 – Résultats d'estimabilité et d'identification. Cas de PBE bidimensionnelle (méthode des différences finies).

| Paramètres              | $A$                          | $B$            | $k_s$                        | $k_{gx}$                     | $g_x$          | $s$            |
|-------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| Seuil d'estimabilité    | 0.011                        | 0.34           | 1.42                         | 1.78                         | 0.83           | 0.068          |
| Rang d'estimabilité     | 7                            | 5              | 2                            | 1                            | 4              | 6              |
| Valeur identifiée       | $3.84 \cdot 10^{-8}$         | 4.36           | $7.65 \cdot 10^{-4}$         | $8.48 \cdot 10^{-5}$         | 2.13           | 2.01           |
| Intervalle de confiance | $[3.36; 4.32] \cdot 10^{-8}$ | $[1.98; 6.74]$ | $[7.06; 8.24] \cdot 10^{-4}$ | $[7.47; 9.49] \cdot 10^{-6}$ | $[2.07; 2.19]$ | $[0.92; 3.10]$ |
| Unité                   | $m^3 s^{-1}$                 | -              | $ms^{-1}$                    | $m^3 s^{-1}$                 | -              | -              |

| Paramètres              | $k_{gy}$                     | $g_y$ |
|-------------------------|------------------------------|-------|
| Seuil d'estimabilité    | 1.21                         | 0.009 |
| Rang d'estimabilité     | 3                            | 8     |
| Valeur identifiée       | $5.23 \cdot 10^{-5}$         | 2     |
| Intervalle de confiance | $[3.97; 6.49] \cdot 10^{-6}$ | -     |
| Unité                   | $m^3 s^{-1}$                 | -     |



Il convient de préciser que les modèles de cristallisation et les méthodes d'estimabilité et d'identification sont implémentées sous MATLAB. Le solveur *fmincon*, basé sur l'algorithme "interior-point", est utilisé pour résoudre les problèmes d'optimisation. La figure 5.1B montre un très bon accord entre les mesures expérimentales de sursaturation et les prédictions du modèle obtenues à l'aide des valeurs des paramètres ainsi identifiés.

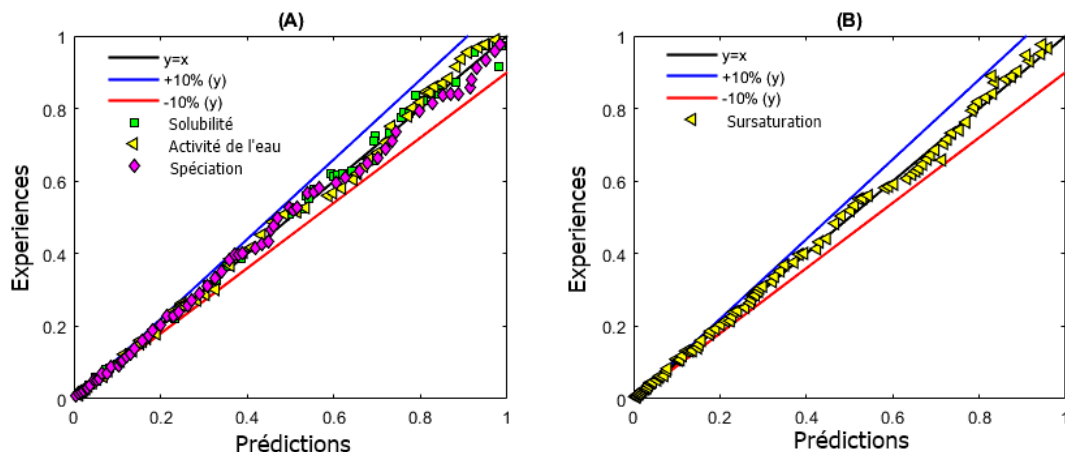


FIGURE 5.1 – Résultats de modélisation. (A) : Diagramme de parité pour les mesures d'équilibre. (B) : Diagramme de parité pour les données de sursaturation.

### 5.5.2 Méthode des moments (1D)

En utilisant la méthode des moments, les valeurs des paramètres inconnus du modèle sont identifiées et présentés dans le tableau 5.1. Elles sont ensuite utilisées dans la modélisation de la cristallisation du gypse, en supposant qu'à l'instant initial ( $t = 0$  s), un réacteur de volume  $v_0 = 50$  ml contient  $200 \text{ mol/m}^3$  de phosphate tricalcique,  $2400 \text{ mol/m}^3$  d'acide sulfurique,  $200 \text{ mol/m}^3$  d'acide phosphorique, et  $0.6 \text{ mol/m}^3$  de gypse solide dont la distribution de taille des particules est normale ( $\bar{x} = 10 \mu\text{m}$  et  $\sigma = 1.5 \mu\text{m}$ ).  $\bar{x}$  et  $\sigma$  sont respectivement la moyenne et l'écart-type de la distribution des tailles des cristaux à l'instant initial. La température du réacteur est fixée à  $T=80^\circ\text{C}$ .

La figure 5.2 montre la concentration des réactifs (acide sulfurique et phosphate tricalcique), et des produits (acide phosphorique et gypse). Les résultats sont cohérents puisque les quantités d'acide phosphorique et de gypse augmentent avec le temps, tandis que celles d'acide sulfurique et de phosphate tricalcique diminuent. De plus, comme attendu, le tableau 5.4 montre que la taille moyenne des cristaux de gypse augmente avec le temps, ce qui signifie que la croissance des particules a bien lieu dans le réacteur. D'autre part, les paramètres des distributions des tailles des particules sont calculés en utilisant les valeurs des moments centrés d'ordre  $k$  ( $\mu_k^*$ ) à différents temps de cristallisation. Ainsi, l'écart-type est déduit du moment d'ordre 2,  $\sigma = \sqrt{\mu_2^*}$ , le coefficient de dissymétrie est calculé en utilisant le moment d'ordre 3 sous la forme  $\alpha = \mu_3^*/\mu_2^{*3/2}$ , et le coefficient d'aplatissement est calculé à partir du moment d'ordre 4 comme suit :  $\beta = \mu_4^*/\mu_2^{*2}$ .

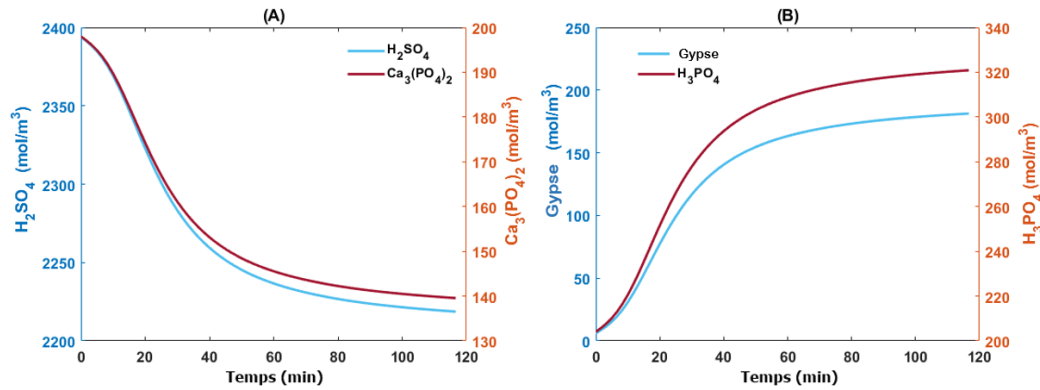


FIGURE 5.2 – Résultats de la méthode des moments. (A) : Concentrations du phosphate tricalcique et d’acide sulfurique. (B) : Concentrations du gypse et d’acide phosphorique.

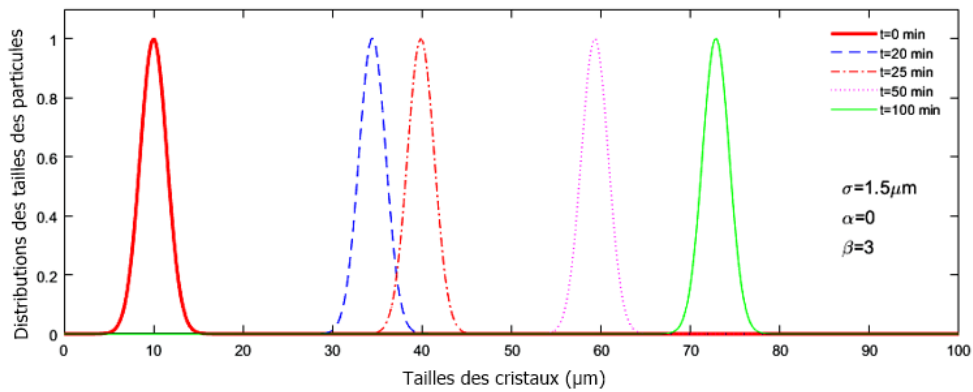


FIGURE 5.3 – Distribution des tailles des particules normées à différents instants.

Il est intéressant de noter que les valeurs de ces paramètres ne changent pas au cours du temps et que les deux dernières valeurs sont typiques d’une distribution normale, c’est-à-dire  $\alpha = 0$  et  $\beta = 3$ . De plus, étant donné que la distribution initiale des tailles des particules est supposée normale et que seules les cinétiques de nucléation et de croissance sont considérées dans le réacteur, les paramètres  $\sigma$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  restent inchangés comme illustré dans la figure 5.3.

Le modèle développé montre qu’il est capable de prédire les variables pertinentes pour la conception, l’optimisation et le contrôle de la cristallisation du gypse. De plus, il peut être utilisé pour déterminer les conditions opératoires optimales qui permettent d’extraire la quantité maximale de phosphate du minerai, et de mieux valoriser le gypse. Bien que les résultats obtenus soient intéressants, le modèle de cristallisation développé à ce stade est un modèle monodimensionnel et ne permet pas de prédire les distributions des tailles des particules. Ces dernières sont déterminées par des approches de reconstruction, qui sont sujettes à des incertitudes et par conséquent influencent la fiabilité du modèle développé (JOHN et al., 2007).

Tableau 5.4 – Variations de la taille moyenne des cristaux de gypse avec le temps - Méthode des moments (1D).

| Temps (min)              | 0  | 20    | 25    | 50    | 100   |
|--------------------------|----|-------|-------|-------|-------|
| $\bar{x}(\mu\mathbf{m})$ | 10 | 34.46 | 39.87 | 59.31 | 72.84 |

### 5.5.3 Méthode des différences finies (1D)

Un des inconvénients de la méthode des moments pour la résolution du bilan de population, est qu'elle ne permet pas de prédire directement la fonction de densité ( $n$ ). Pour y remédier, la méthode des différences finies est utilisée.

Les valeurs des paramètres inconnus du modèle sont ainsi identifiées et présentées dans le tableau 5.2. Elles sont ensuite utilisées dans la modélisation de la cristallisation du gypse dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Il est également supposé que le réacteur contient la même quantité de gypse, dont la distribution de taille des particules est normale avec  $\bar{x} = 30 \mu\mathbf{m}$  et  $\sigma = 7 \mu\mathbf{m}$ . La figure 5.4 présente les prédictions de consommation d'acide sulfurique et de phosphate tricalcique, et la production d'acide phosphorique et de gypse. Les résultats sont également cohérents et en bon accord avec les résultats obtenus à l'aide de la méthode des moments.

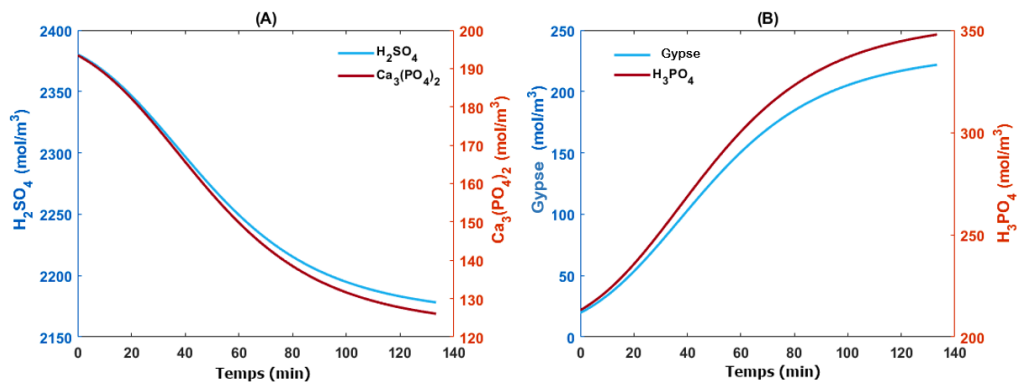


FIGURE 5.4 – Résultats des différences finies centrées. (A) : Concentrations du phosphate tricalcique et d'acide sulfurique. (B) : Concentrations du gypse et d'acide phosphorique

Tableau 5.5 – Variations de la taille moyenne des cristaux de gypse avec le temps - méthode des différences finies (1D).

| Time (min)               | 0     | 16    | 33    | 83    | 100   |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\bar{x}(\mu\mathbf{m})$ | 30.00 | 42.83 | 54.90 | 73.97 | 76.29 |

Par ailleurs, le tableau 5.5 montre que la taille moyenne des cristaux de gypse augmente avec le temps, ce qui signifie que la croissance des particules a bien lieu dans le réacteur.

D'autre part, les paramètres des distributions des tailles des particules sont calculés à différents temps de cristallisation. En particulier, l'écart-type des distributions des tailles des particules à différents instants est calculé et vaut  $\sigma = 7 \mu m$ , les facteurs de dissymétrie et d'aplatissement sont également calculés et ont respectivement comme valeurs  $1.10^{-5}$  et 3. Il est intéressant de noter que les valeurs de ces paramètres ne changent pas au cours du temps et que les deux dernières valeurs sont typiques d'une distribution normale. Ce qui est davantage illustré sur la figure 5.5, qui présente la distribution des tailles des particules dans le temps.

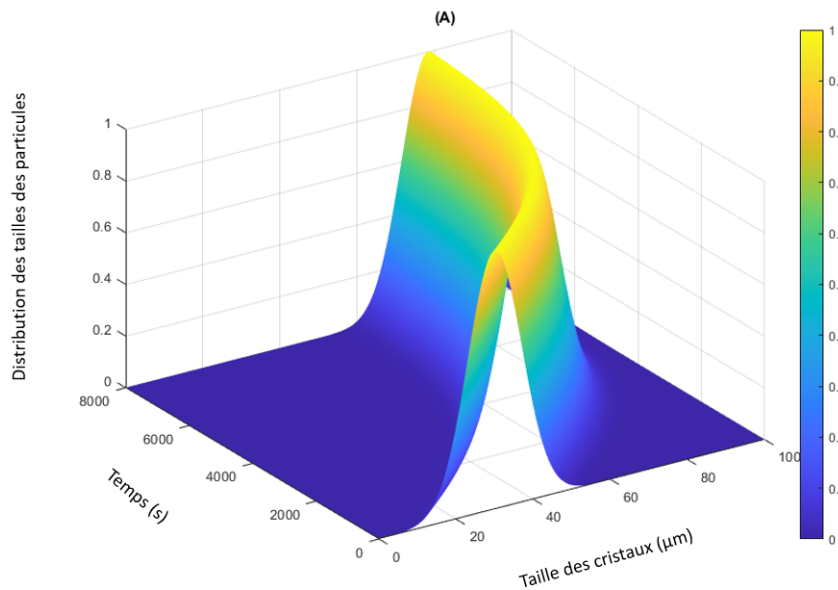


FIGURE 5.5 – Distribution des tailles des particules (normée) dans le temps.

Le modèle développé montre qu'il est capable de prédire les variables pertinentes pour la conception, l'optimisation et le contrôle des processus de cristallisation du gypse. Cependant, il ne permet pas de prédire la non-homogénéité de la cristallisation, et plus globalement la forme des cristaux et l'influence des impuretés sur leur croissance. Un modèle bidimensionnel permettrait de prédire la forme plane des cristaux. Ce modèle est développé ci-dessous.

#### 5.5.4 Méthode des différences finies (2D)

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la résolution du modèle bidimensionnel à l'aide des différences finies centrées. Il est à noter que dans ce cas, le nombre de paramètres inconnus augmente vu que les vitesses de croissance dans les directions de  $x$  et de  $y$  ne sont pas les mêmes. En effet, ces deux vitesses peuvent être décrites à l'aide des modèles suivants (ZHU et al., 2016) :

$$G_x(t) = k_{g_x} (\ln S(t))^{g_x} \quad (5.40)$$

$$G_y(t) = k_{g_y} (\ln S(t))^{g_y} \quad (5.41)$$

Les valeurs des paramètres inconnus du modèle pour ce cas sont identifiées et présentées dans le tableau 5.3. Elles sont ensuite utilisées dans la modélisation de la cristallisation du gypse dans les mêmes conditions opératoires des cas précédents. Il est supposé également que le réacteur contient la même quantité de gypse, dont la distribution de taille des particules est normale avec  $\bar{x} = 30 \mu m$  et  $\sigma = 7 \mu m$ .

La figure 5.6 montre les profils des concentrations des réactifs et des produits. Ces profils sont cohérents avec les résultats obtenus dans les deux cas précédents. Cependant, les réactifs se consomment d'une manière plus rapide en les comparant aux cas précédents, ce qui fait aussi que l'acide phosphorique et les sulfates de calcium se produisent d'une manière aussi rapide. En effet, pour les deux cas précédents monodimensionnels, les réactifs se consomment pour produire du gypse qui croît dans une seule direction, alors que dans le cas bidimensionnel, les réactifs se consomment pour produire du gypse qui croît dans les deux directions. Ceci explique la différence de consommation des réactifs dans ce cas, et montre que les deux modèles développés en (1D) sous-estiment les taux de consommation et de production.

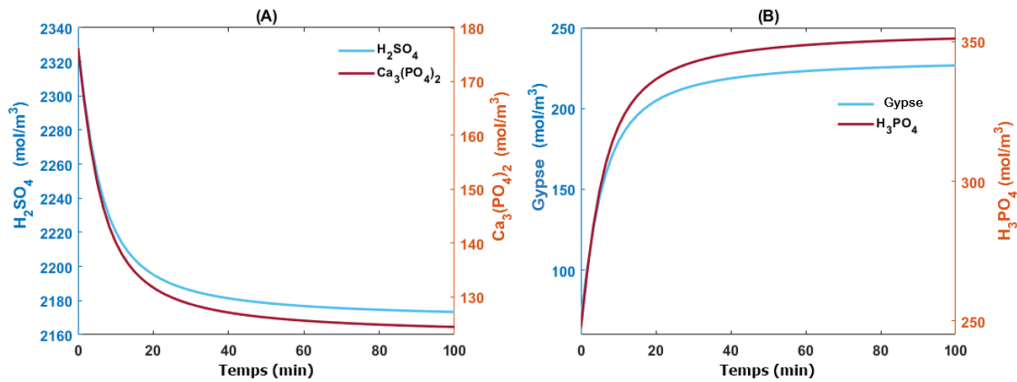


FIGURE 5.6 – Résultats des différences finies centrées (2D). (A) : Concentrations du phosphate tricalcique et d'acide sulfurique. (B) : Concentrations du gypse et d'acide phosphorique

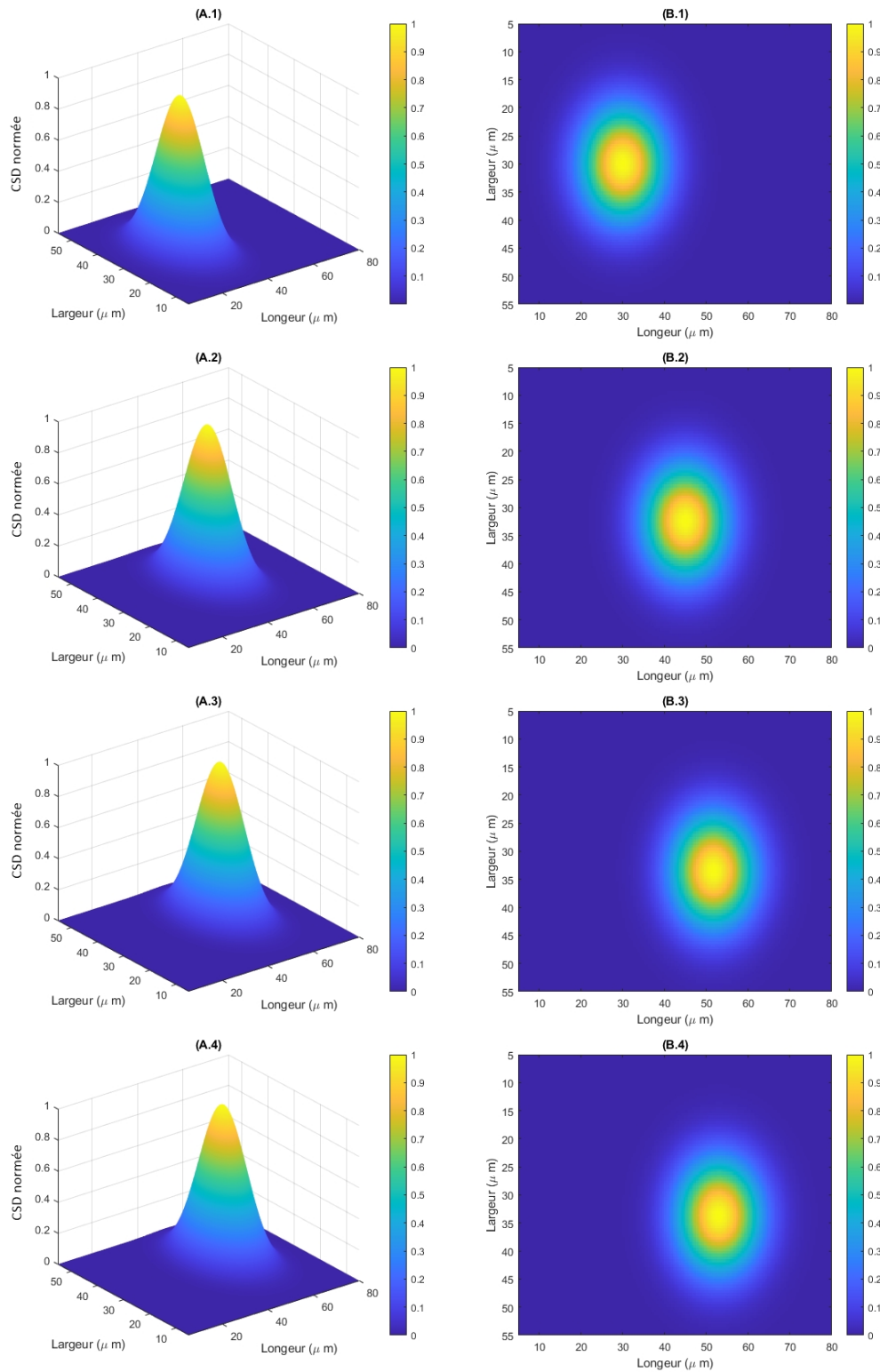


FIGURE 5.7 – Distributions des tailles des particules normées en fonction du temps. (A1-B1) : à  $t=0$  min. (A2-B2) : à  $t=10$  min. (A3-B3) : à  $t=30$  min. (A4-B4) : à  $t=100$  min.

Tableau 5.6 – Variations de la taille moyenne des cristaux de gypse avec le temps - méthode des différences finis (2D).

| Time (min)               | 0     | 10    | 30    | 83    | 100   |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\bar{x}(\mu\mathbf{m})$ | 30.00 | 44.98 | 51.22 | 51.81 | 53.01 |
| $\bar{y}(\mu\mathbf{m})$ | 30.00 | 32.43 | 33.52 | 40.18 | 43.64 |

Les figures 5.7(A-B, 1-4) montrent l'évolution de la distribution des tailles des particules dans le temps selon deux dimensions. En effet, les résultats montrent la croissance des cristaux dans les deux directions, avec un taux de croissance de la longueur plus important que celui de la largeur. Ceci est très cohérent avec les résultats expérimentaux de (BECKER, 1983; KHAMAR et al., 2014; PENG et ROBINSON, 1976; ZHANG et LI, 2015) qui ont prouvé que la forme finale des cristaux de gypse produits lors de la fabrication d'acide phosphorique est parallélépipédique. En plus, il est intéressant de caractériser ces distributions dans le temps à l'aide des paramètres  $(\bar{x}, \bar{y}, \sigma_x, \sigma_y, \alpha_x, \alpha_y, \beta_x, \beta_y)$  qui correspondent respectivement aux moyennes de la longueur et de la largeur, aux écarts-types, et aux facteurs de dissymétrie et d'aplatissement (tableau 5.3). L'analyse des valeurs moyennes de  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  montrent effectivement la croissance des cristaux dans les deux directions (tableau 5.6). Les écarts-types gardent des valeurs constantes ( $\sigma_x = \sigma_y = 7 \mu\mathbf{m}$ ) ce qui signifie que l'ensemble des cristaux croissent dans les deux directions, les facteurs de dissymétrie sont très faibles (de l'ordre de  $10^{-5}$ ) et les facteurs d'aplatissements,  $\beta_x = \beta_y = 3$ , sont typiques pour une distribution normale.

## 5.6 Conclusion

Le modèle thermodynamique développé dans le chapitre 2 est couplé à un modèle de bilan de population afin d'étudier la cristallisation du gypse pendant la production de l'acide phosphorique. Dans une première étape, l'étude de la cristallisation en une seule dimension a été considérée, et le modèle résultant a été résolu à l'aide de la méthode des moments. Les résultats obtenus sont prometteurs, mais la méthode de résolution présente quelques limites. En effet, elle ne permet pas de prédire directement la distribution des tailles des particules, et nécessite une approche de reconstruction basée sur les moments calculés, ce qui introduit davantage d'incertitudes, et rend la méthode moins fiable. Afin de surmonter ce problème, la méthode des différences finies monodimensionnelle a été utilisée comme alternative. Les distributions des tailles des particules sont directement déterminées à partir de la résolution du modèle de cristallisation. Finalement, afin d'améliorer les résultats et les prédictions du modèle de cristallisation développé, une dernière partie est considérée où on prend en compte deux dimensions des cristaux de gypse, c'est-à-dire la longueur et la largeur. Les résultats sont cohérents avec la littérature concernant la forme finale des cristaux, et des différences ont pu être remarquées, en particulier par rapport au taux de consommation des réactifs et de synthèse des produits.

Il convient cependant de noter que bien que le présent modèle permette de prédire des informations importantes et fiables pour la cristallisation du gypse, il ne prend pas en compte l'influence des impuretés du minerai de phosphate et de l'eau de procédé (non traitée). Ces impuretés ont beaucoup d'effets sur la croissance des cristaux, et leur prise en considération permettra sans doute d'améliorer davantage le modèle de cristallisation développé.

Enfin, la modélisation de la cristallisation du gypse a été développée dans un réacteur batch ; sa transposition à un réacteur industriel continu ne poserait pas de difficultés particulières.





# Chapitre 6

## Validation expérimentale du modèle thermodynamique

### Sommaire

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>6.1</b> | <b>Protocole expérimental</b>                        | <b>117</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Plans d'expériences</b>                           | <b>120</b> |
| <b>6.3</b> | <b>Procédure expérimentale et analyses</b>           | <b>123</b> |
| <b>6.4</b> | <b>Analyse de la composition chimique</b>            | <b>124</b> |
| 6.4.1      | Composition de la phase liquide                      | 124        |
| 6.4.2      | Composition de la phase solide                       | 124        |
| <b>6.5</b> | <b>Validation du modèle développé</b>                | <b>125</b> |
| 6.5.1      | Comparaison entre les prédictions et les expériences | 125        |
| 6.5.2      | Test de Kolmogorov-Smirnov                           | 130        |
| 6.5.3      | Test F de Fisher-Snedecor                            | 132        |
| 6.5.4      | Analyses DRX et indices de saturation                | 134        |
| <b>6.6</b> | <b>Développement d'une interface graphique</b>       | <b>138</b> |
| <b>6.7</b> | <b>Conclusion</b>                                    | <b>139</b> |

---

## **Résumé**

Ce chapitre présente la partie expérimentale mise en œuvre pour valider le modèle thermodynamique développé dans le chapitre 2. Le montage expérimental et les méthodes d'analyse sont décrits avant de comparer les mesures aux prédictions du modèle. Le test statistique F de Fisher-Snedecor est ensuite utilisé pour valider les prédictions du modèle, après avoir vérifié la normalité des distributions à l'aide du test de Kolmogorof-Smirnov.

Ce chapitre présente les mesures expérimentales réalisées pour notamment valider le modèle thermodynamique développé dans le chapitre 2. Ces mesures auraient dû être effectuées plutôt dans le travail, mais malheureusement la crise sanitaire nous a contraints de modifier le planning initialement établi. De plus, seule une partie des mesures initialement prévues a pu être mise en œuvre dès que nous avons accès aux locaux du laboratoire, et surtout aux moyens d'analyse.

## 6.1 Protocole expérimental

Afin d'effectuer les mesures nécessaires pour la validation du modèle thermodynamique, un protocole expérimental est mis au point. Il permet de produire de l'acide phosphorique par l'attaque du phosphate avec un mélange d'acides sulfurique et phosphorique. En plus, il permet de contrôler l'ensemble des conditions opératoires, notamment la température de la réaction, la quantité des réactifs telle que l'excès d'acide sulfurique et la concentration d'acide phosphorique, le degré de pureté du minerai de phosphate attaqué, la durée de la réaction, la vitesse d'agitation, le taux de solide dans le réacteur, la densité du mélange réactionnel, etc.

Le montage expérimental est constitué d'un réacteur batch immergé dans un bain thermostaté à circulation (Figure 6.1). La température du bain est réglée par un thermostat, qui est également muni d'un souffleur d'air pour assurer l'homogénéisation du liquide chauffant. Le réacteur, dont le volume est de 2 litres, est en polyéthylène rigide pour résister aux acides utilisés. L'agitation est assurée par un agitateur à hélice digitale. À la fin de la réaction, un dispositif de filtration est mis à disposition ; il est constitué d'une pompe à vide régulée, un erlenmeyer et un entonnoir filtrant. La filtration permet la séparation des produits de la réaction, c'est-à-dire, l'acide phosphorique et les sulfates de calcium. Ces produits subissent plusieurs analyses physiques et chimiques par la suite. Il est finalement à noter que la réaction de synthèse de l'acide phosphorique est effectuée sous une hotte qui permet d'aspirer les gaz de la réaction, notamment ceux produits par l'utilisation de l'acide sulfurique concentré. Le tableau 6.1 contient l'ensemble des réactifs utilisés pour la fabrication de l'acide phosphorique à l'échelle du laboratoire.



FIGURE 6.1 – Montage expérimental. (1) : Bain thermostaté. (2) : Agitateur. (3) : Réacteur batch. (4) : Thermostat. (5) : Ampoule d'acide sulfurique. (6) : Pompe à vide. (7) : Dispositif de filtration. (8) : Hotte de laboratoire.

Tableau 6.1 – Description des réactifs utilisés pour la réalisation des expériences

| Produit                   | Forme   | Concentration        | Source        | Quantité                      |
|---------------------------|---------|----------------------|---------------|-------------------------------|
| Phosphate tricalcique pur | Solide  | 99% massique         | Loba Chemie   | 100 g par expérience          |
| Acide sulfurique          | Liquide | 98% massique         | Loba Chemie   | 1%, 2% et 3% massique (Excès) |
| Acide phosphorique        | Liquide | 85% massique         | Loba Chemie   | 16%, 18% et 20% massique      |
| Oxide de magnésium        | Solide  | 99% massique         | Sigma Aldrich | 0%, 0.5% et 1% massique       |
| Oxide d'aluminium         | Solide  | 99% massique         | Sigma Aldrich | 0%, 0.5% et 1% massique       |
| Oxide de silicium         | Solide  | 99% massique         | Sigma Aldrich | 0%, 2% et 4% massique         |
| Eau distillée             | Liquide | 0.1mS > conductivité | -             | Selon la stoechiométrie       |

## 6.2 Plans d'expériences

Pour définir le nombre optimal d'expériences à réaliser afin d'étudier notamment l'influence des impuretés, deux plans d'expériences sont considérés. Un premier plan factoriel complet à trois facteurs est utilisé, à savoir l'excès d'acide sulfurique par rapport à sa quantité stoechiométrique, la concentration d'acide phosphorique et la température. De plus, trois niveaux pour chaque facteur sont considérés. Ce plan est mis au point afin d'évaluer les prédictions du modèle développé en absence d'impuretés. Le tableau 6.2 contient les facteurs et les niveaux du premier plan. Les conditions opératoires des expériences à effectuer sont détaillées dans le tableau 6.4.

Un deuxième plan d'expériences est mis au point afin d'évaluer les prédictions du modèle développé en présence de trois impuretés, à savoir l'oxyde de magnésium, l'oxyde d'aluminium et la silice. Ces impuretés sont majoritaires dans le minerai de phosphate. De plus, trois niveaux pour chaque facteur sont considérés. Le tableau 6.3 décrit les facteurs et les niveaux du deuxième plan. Les conditions opératoires des expériences à effectuer sont détaillées dans le tableau 6.5.

Tableau 6.2 – Description du premier plan d'expériences

| Facteur                            | Niveau (-1) | Niveau (0) | Niveau (+1) |
|------------------------------------|-------------|------------|-------------|
| Excès massique d'acide sulfurique  | 1%          | 2%         | 3%          |
| (%) massique en acide phosphorique | 16%         | 18%        | 20%         |
| Température de la réaction         | 70°C        | 76°C       | 82°C        |

Tableau 6.3 – Description du deuxième plan d'expériences

| Facteur                            | Niveau (-1) | Niveau (0) | Niveau (+1) |
|------------------------------------|-------------|------------|-------------|
| (%) massique en oxyde de magnésium | 0%          | 0.5%       | 1%          |
| (%) massique en oxyde d'aluminium  | 0%          | 0.5%       | 1%          |
| (%) massique en silice             | 0%          | 2%         | 4%          |

Tableau 6.4 – Conditions opératoires pour le premier plan d'expériences

| Expérience | Niveau $H_2SO_4$ | Niveau $H_3PO_4$ | Niveau T (°C) | MgO (%) | $Al_2O_3$ (%) | $SiO_2$ (%) | Temps (min) | Agitation (rpm) |
|------------|------------------|------------------|---------------|---------|---------------|-------------|-------------|-----------------|
| 1          | -1               | -1               | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 2          | 0                | -1               | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 3          | +1               | -1               | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 4          | -1               | 0                | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 5          | 0                | 0                | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 6          | +1               | 0                | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 7          | -1               | +1               | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 8          | 0                | +1               | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 9          | +1               | +1               | -1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 10         | -1               | -1               | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 11         | 0                | -1               | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 12         | +1               | -1               | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 13         | -1               | 0                | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 14         | 0                | 0                | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 15         | +1               | 0                | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 16         | -1               | +1               | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 17         | 0                | +1               | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 18         | +1               | +1               | 0             | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 19         | -1               | -1               | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 20         | 0                | -1               | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 21         | +1               | -1               | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 22         | -1               | 0                | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 23         | 0                | 0                | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 24         | +1               | 0                | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 25         | -1               | +1               | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 26         | 0                | +1               | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |
| 27         | +1               | +1               | +1            | -       | -             | -           | 120         | 120             |



Tableau 6.5 – Conditions opératoires pour le deuxième plan d'expériences

| Expérience | $H_2SO_4$ (%) | $H_3PO_4$ (%) | T (°C) | Niveau $MgO$ | Niveau $Al_2O_3$ | Niveau $SiO_2$ | Temps (min) | Agitation (rpm) |
|------------|---------------|---------------|--------|--------------|------------------|----------------|-------------|-----------------|
| 1          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | -1               | -1             | 120         | 120             |
| 2          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | -1               | -1             | 120         | 120             |
| 3          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | -1               | -1             | 120         | 120             |
| 4          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | 0                | -1             | 120         | 120             |
| 5          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | 0                | -1             | 120         | 120             |
| 6          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | 0                | -1             | 120         | 120             |
| 7          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | +1               | -1             | 120         | 120             |
| 8          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | +1               | -1             | 120         | 120             |
| 9          | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | +1               | -1             | 120         | 120             |
| 10         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | -1               | 0              | 120         | 120             |
| 11         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | -1               | 0              | 120         | 120             |
| 12         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | -1               | 0              | 120         | 120             |
| 13         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | 0                | 0              | 120         | 120             |
| 14         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | 0                | 0              | 120         | 120             |
| 15         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | 0                | 0              | 120         | 120             |
| 16         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | +1               | 0              | 120         | 120             |
| 17         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | +1               | 0              | 120         | 120             |
| 18         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | +1               | 0              | 120         | 120             |
| 19         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | -1               | +1             | 120         | 120             |
| 20         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | -1               | +1             | 120         | 120             |
| 21         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | -1               | +1             | 120         | 120             |
| 22         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | 0                | +1             | 120         | 120             |
| 23         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | 0                | +1             | 120         | 120             |
| 24         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | 0                | +1             | 120         | 120             |
| 25         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | -1           | +1               | +1             | 120         | 120             |
| 26         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | 0            | +1               | +1             | 120         | 120             |
| 27         | 2.0           | 18.0          | 80.0   | +1           | +1               | +1             | 120         | 120             |

Tableau 6.6 – Analyses effectuées des deux phases liquide et solide

| Phase   | Analyse                  | Méthode d'analyse                          |
|---------|--------------------------|--|
| Liquide | Phosphate total          | Méthode Gravimétrique                      |
|         | Calcium total            | Volumétrie (EGTA)                          |
|         | Sulfate total            | Méthode Gravimétrique                      |
|         | pH                       | pH mètre                                   |
|         | Densité                  | Densimètre                                 |
|         | Conductivité             | Conductimètre                              |
| Solide  | $P_2O_5$ inattaqués      | Dosage                                     |
|         | $P_2O_5$ syncristallisés | Dosage                                     |
|         | $P_2O_5$ solubles en eau | Dosage                                     |
|         | Sulfate total            | Spectrométrie à plasma à couplage inductif |
|         | Calcium total            | Spectrométrie à plasma à couplage inductif |
|         | Phosphate total          | Méthode Gravimétrique                      |
|         | Analyse physique         | Diffraction aux rayons X                   |

### 6.3 Procédure expérimentale et analyses

Pour produire de l'acide phosphorique à l'échelle du laboratoire, la procédure expérimentale suivante est mise en œuvre :

1. Préparation de 100 g de phosphate tricalcique pure.
2. Préparation de la quantité stoechiométrique d'acide phosphorique.
3. Préparation de la quantité stoechiométrique d'acide sulfurique.
4. Préparation de la quantité d'acide sulfurique en excès.
5. Préparation de la quantité stoechiométrique d'eau.
6. Préparation des quantités des impuretés (si nécessaire).
7. Réglage de la température du bain.
8. Dilution de l'acide phosphorique dans l'eau chauffante.
9. Dissolution du phosphate tricalcique dans la solution d'acide phosphorique.
10. Ajout de la solution d'acide sulfurique.
11. Mise en œuvre de la réaction pendant trois heures.
12. Filtration du mélange d'acide phosphorique et du gypse produits.

L'attaque du phosphate tricalcique par les acides sulfurique et phosphorique produit une phase liquide (acide phosphorique) et une phase solide (sulfates de calcium). Ces phases subissent plusieurs analyses chimiques et physiques. L'ensemble des analyses effectuées sont résumées dans le tableau 6.6 ci-dessous.

## 6.4 Analyse de la composition chimique

### 6.4.1 Composition de la phase liquide

L'analyse chimique de la phase liquide permet de déterminer sa composition en sulfates libres, en phosphate ( $P_2O_5$ ) et en calcium (Figures 6.2A-C). Ces derniers permettent de caractériser la qualité de l'acide phosphorique produit, et de savoir si la réaction de digestion s'est déroulée dans de bonnes conditions. En effet, la figure 6.2A présente le pourcentage massique de l'élément phosphate (exprimé en titre massique de  $P_2O_5$ ) pour chacune des 27 expériences réalisées. L'analyse montre que ce pourcentage évolue d'une expérience à l'autre avec une valeur moyenne de 17.5% et atteint une valeur maximale de 23%. Ces valeurs sont très raisonnables en les comparant aux valeurs de la littérature (BECKER, 1983; KHAMAR et al., 2014), et également aux analyses industrielles. Par ailleurs, la figure 6.2B montre l'évolution du titre massique du calcium total dans la phase liquide (exprimé en % massique de CaO). L'analyse des résultats montre que la concentration de cet élément varie entre 0.15% et 0.45% (massique). Ces concentrations sont très faibles puisque durant la réaction de digestion, un maximum de calcium diffuse vers la phase solide en vue de son captage par les sulfates libres. Ces analyses sont également cohérentes avec les valeurs de la littérature (BECKER, 1989; ELMISAoui et al., 2021). La figure 6.2C montre finalement l'évolution des sulfates libres dans la phase liquide. C'est un paramètre très important qui influence directement la qualité de la réaction de digestion. En effet, l'analyse des résultats expérimentaux montre que pour l'ensemble des expériences, la concentration des sulfates libre varie autour d'une moyenne d'environ 23 g/l. Ceci est en cohérence avec les valeurs de la littérature et de l'industrie. Les travaux de (BECKER, 1983; BICHRI et al., 2020) montrent que pour permettre une bonne digestion du phosphate, la valeur moyenne des sulfates libres en phase liquide doit varier entre 20 g/l et 30 g/l, ce qui est l'équivalent d'un excès (par rapport à la stoechiométrie) situé entre 1% et 4%.

### 6.4.2 Composition de la phase solide

La composition chimique des phases solides produites est aussi déterminée. Les résultats sont présentés sur les figures 6.2D-F. La figure 6.2D montre l'évolution des pertes en phosphate, où on ne présente que les syncristallisées. Les pertes inattaquées sont nulles vu que le phosphate utilisé est très fin, alors que les pertes solubles en eau dépendent plus de l'étape de filtration et non pas de la réaction de digestion. La quantité de ces pertes syncristallisées varie entre 0.45% et 0.73%, avec une moyenne de 0.56%. Ces valeurs sont cohérentes avec les analyses effectuées auparavant dans des travaux de la littérature

(BICHRI et al., 2020 ; BICHRI et al., 2022 ; KHAMAR, 2012 ; KHAMAR et al., 2014). Toutefois, ces valeurs sont légèrement faibles vue l'utilisation de produits purs qui augmentent le rendement de la réaction et minimisent les pertes en phosphate. Quant à la concentration en calcium, la figure 6.2E montre qu'elle varie entre 31% et 35.5% avec une moyenne d'environ 32.5%. Ces concentrations sont aussi en bon accord avec les analyses effectuées par (BICHRI et al., 2020 ; KHAMAR, 2012 ; ZMEMLA et al., 2020). Enfin, la concentration des sulfates libres en phase solide est présentée sur la figure 6.2F, et montre que la quantité de sulfates est élevée. La comparaison des valeurs de la concentration de cet élément avec les travaux de (BICHRI et al., 2020 ; KHAMAR et al., 2014) montre que les résultats des analyses sont cohérents.

## 6.5 Validation du modèle développé

### 6.5.1 Comparaison entre les prédictions et les expériences

Dans cette partie, l'objectif est de comparer les prédictions du modèle thermodynamique développé, aux mesures macroscopiques effectuées en laboratoire. Ces dernières consistent en des mesures de  $pH$ , de densité et de conductivité réalisées à différentes températures et concentrations en soufre, en phosphate, en magnésium, en aluminium et en silice.

Pour l'ensemble des expériences effectuées, deux paramètres de performance, à savoir le coefficient de Pearson  $r$  et la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne  $RMSE$ , sont calculés comme suit :

$$r = \frac{\sum_{i,j} (S_{ij}^m - \overline{S_{ij}^m}) (k_{ij}^e - \overline{k_{ij}^e})}{\sqrt{\left(\sum_{i,j} (S_{ij}^m - \overline{S_{ij}^m})\right)^2 \left(\sum_{i,j} (k_{ij}^e - \overline{k_{ij}^e})\right)^2}} \quad (6.1)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i,j} \frac{(S_{ij}^m - k_{ij}^e)^2}{N}} \quad (6.2)$$

où  $S_{ij}^m$  est la prédiction du modèle,  $k_{ij}^e$  est la valeur expérimentale correspondante,  $\overline{S_{ij}^m}$  et  $\overline{k_{ij}^e}$  les moyennes des prédictions et des mesures. Les indices  $i$  et  $j$  se réfèrent aux concentrations et aux températures respectivement.

Les figures 6.3A-C montrent les prédictions du modèle comparées à des mesures de  $pH$  à différentes concentrations et températures. Comme attendu, les résultats montrent que les valeurs du  $pH$  diminuent avec l'augmentation de la concentration des acides sulfurique et phosphorique. Par ailleurs, les résultats montrent également que le  $pH$  augmente avec la température. Ceci est cohérent avec les résultats de KHAMAR (2012) où il a été montré que le  $pH$  des systèmes très similaires varient entre 0.3 et 0.85, pour des températures

allant de 60°C à 80°C. Le coefficient de Pearson  $r$  pour ces cas varie entre 0.64 et 0.94, alors que les  $RMSE$  varient entre 0.03 et 0.09. Ces valeurs montrent que l'accord entre les prédictions et les mesures est satisfaisant.

Les figures 6.3D-F présentent une comparaison entre les prédictions du modèle et des mesures de densités à différentes concentrations et températures. Les résultats montrent que la densité augmente avec la concentration en acide phosphorique puisque la quantité d'eau diminue et que la masse volumique de l'acide est supérieure à celle de l'eau. Par ailleurs, les concentrations d'acide sulfurique utilisées n'ont pas une influence significative sur cette grandeur vue que les quantités d'excès utilisées ne sont pas très grandes. Par contre, la densité augmente en diminuant la température du fait que les molécules de la phase liquide se rapprochent (LIDE et al., 2005). Les valeurs de  $r$  varient entre 0.51 et 0.97, alors que celles de  $RMSE$  varient entre 0.004 et 0.02. Elles reflètent un bon accord entre les prédictions et les mesures.

Les figures 6.4A-C présentent une comparaison des prédictions du modèle avec des expériences de conductivité effectuées à différentes concentrations et températures. Les résultats montrent que la conductivité augmente avec l'ajout d'acide. En effet, la spéciation des acides en phase aqueuse favorisent le milieu réactionnel en ions chargés. De plus, la conductivité est plus sensible à la concentration de l'acide sulfurique qu'à celle de l'acide phosphorique. Dans (LIDE et al., 2005 ; WOLF, 1966), il a été montré que la conductivité spécifique des ions à base de soufre est très importante par rapport à ceux à base de phosphate. Les indices de performances sont calculés et confirment toujours le bon accord entre les mesures et les prédictions.

L'influence des impuretés est également évaluée. En effet, les figures 6.4D-E montrent la variation du  $pH$  de la phase liquide en fonction des concentrations en magnésium, en aluminium et en silice. Les concentrations en soufre et en phosphate et la température sont fixées dans ces expériences. Il est clair que l'effet du dopage du phosphate tricalcique avec du magnésium, de l'aluminium et de la silice sur le  $pH$  de la phase liquide produite est négligeable. Ceci est logique vu que le  $pH$  dépend surtout de l'activité de l'ion  $H^+$  qui n'est pas favorisé par ces éléments ajoutés. Le coefficient  $r$  est légèrement faible en raison de points aberrantes, et les faibles valeurs de la  $RMSE$  montrent toujours la bonne performance du modèle. Par ailleurs, la densité est plus influencée par l'ajout de ces impuretés, elle augmente avec l'augmentation de leurs concentrations (figures 6.4F et 6.5A-B). (BUDZ et al., 2007 ; FELDMANN et GEORGE, 2013 ; GUAN et al., 2010 ; KHAMAR, 2012) ont tous fait les mêmes constats que ce soit par expérimentation ou par modélisation thermodynamique.

Il est à noter que les prédictions de la conductivité de la solution produite en présence d'impuretés présentent un grand écart par rapport aux mesures et ne sont montrées ici. En effet, cette grandeur est calculée à partir des conductivités spécifiques des espèces chargées et de leurs molalités  $\lambda_i$  et  $m_i$  avec  $\lambda = \sum_i \lambda_i \cdot m_i$ . Les conductivités des ions à base d'impuretés ne sont pas identifiées dans le cadre de ces travaux. Toutefois, des valeurs peuvent être trouvées dans (MCCLESKEY et al., 2012).

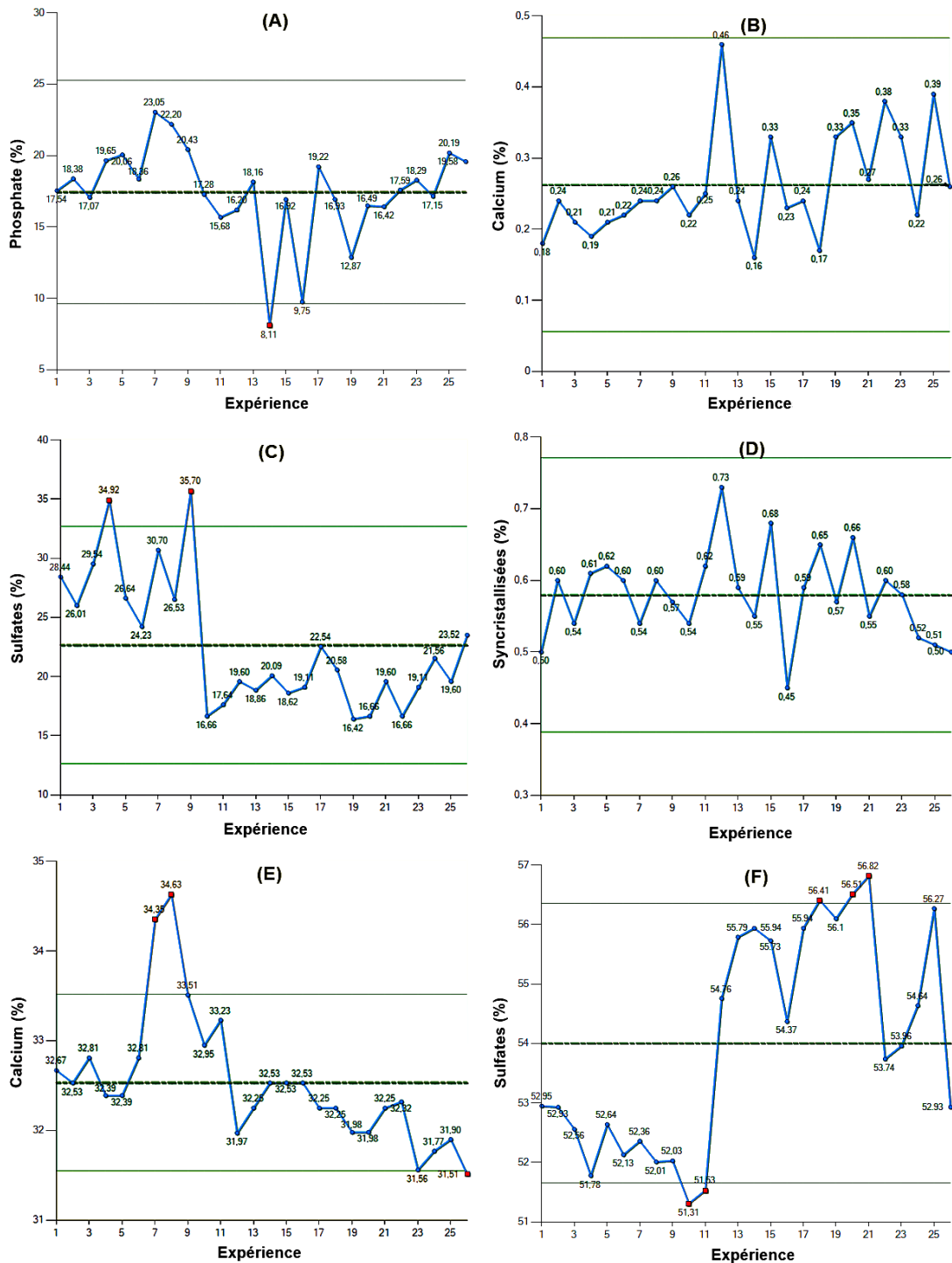


FIGURE 6.2 – Composition chimique des phases liquides produites

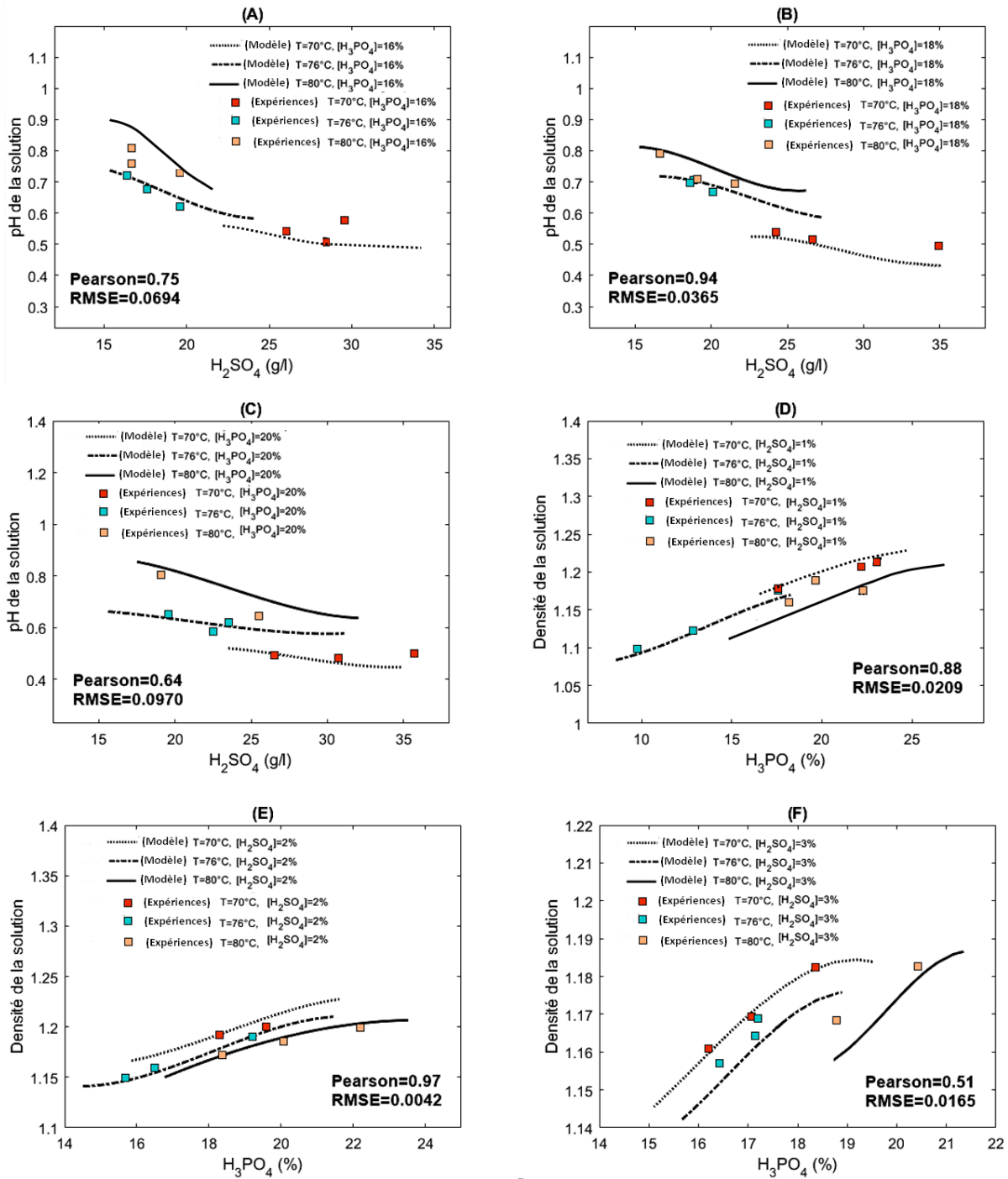


FIGURE 6.3 – Comparaison des prédictions du modèle développé avec les mesures

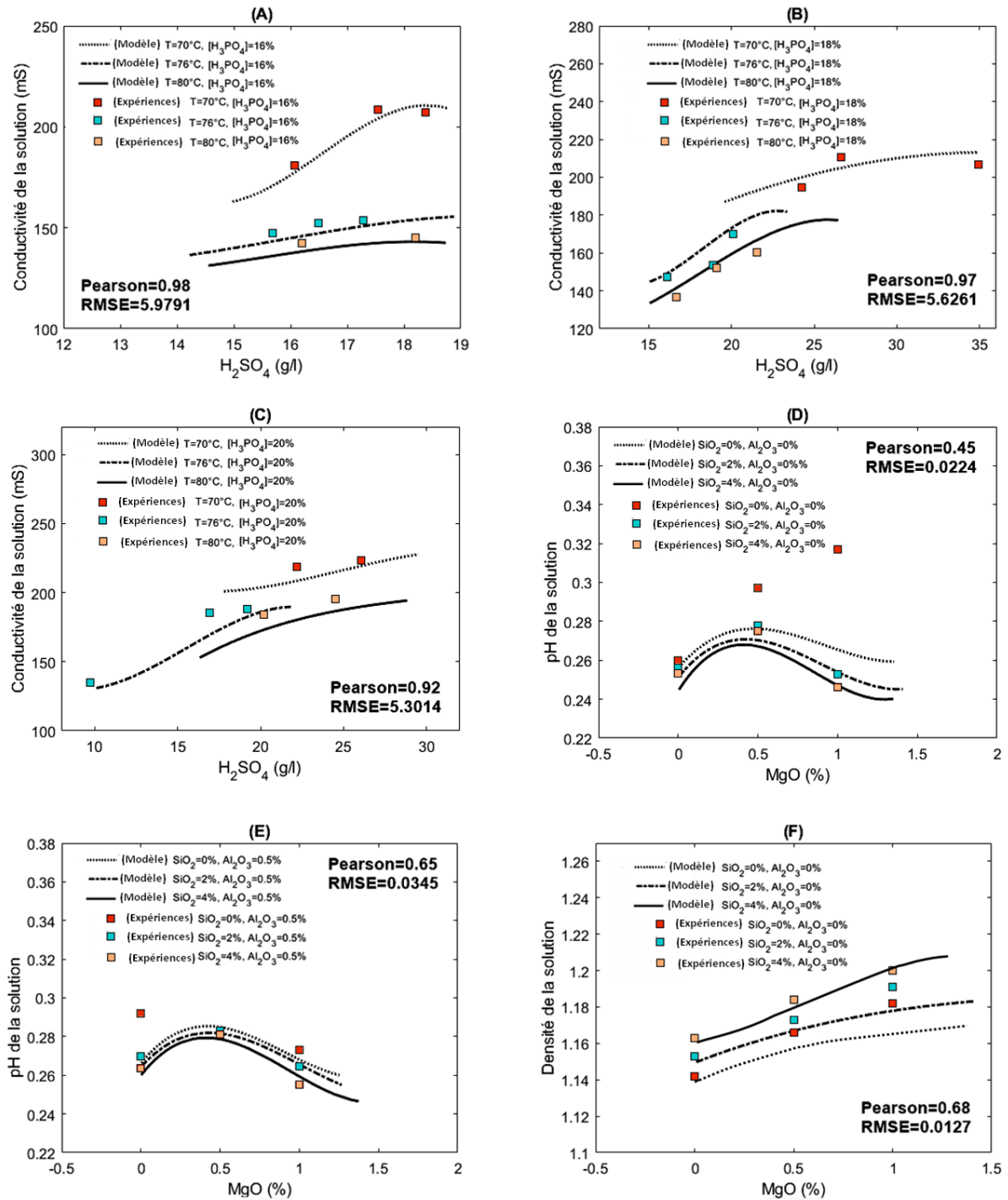


FIGURE 6.4 – Comparaison des prédictions du modèle développé avec les mesures



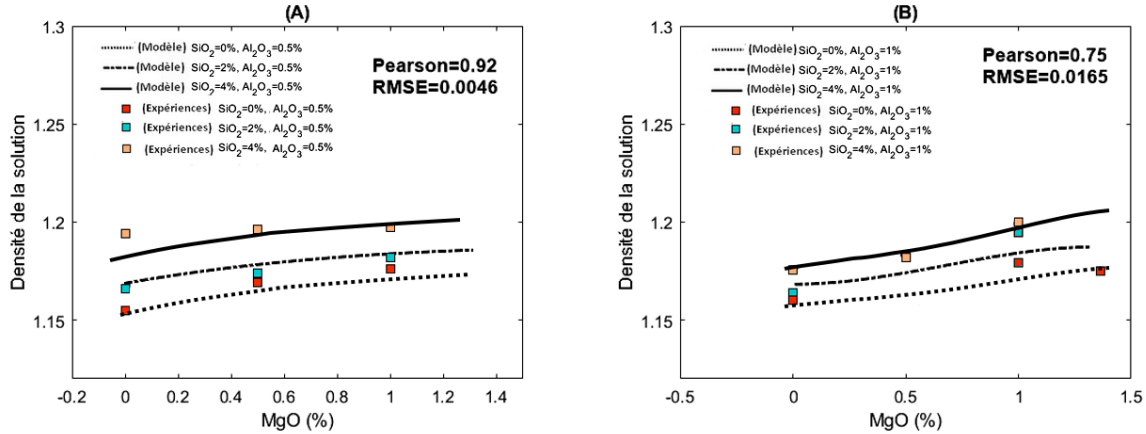


FIGURE 6.5 – Comparaison des prédictions du modèle développé avec les mesures

Les comparaisons entre les prédictions et les mesures expérimentales mettent en évidence les bonnes performances du modèle développé. Cependant, une validation statistique permettrait de confirmer ces performances. Plusieurs tests statistiques peuvent être utilisés pour la validation. On peut notamment citer le test T de Student, le test F de Fisher-Snedecor, ou encore le test T de Hotelling, qui sont les plus utilisés dans la littérature (DUSART, 2012). Ces tests imposent que les mesures et les prédictions suivent une loi normale. Dans les paragraphes qui suivent, la normalité des mesures et des prédictions est analysée à l'aide du test de normalité de Kolmogorov-Smirnov, puis, le test F de Fisher-Snedecor est utilisé pour la validation du modèle.

### 6.5.2 Test de Kolmogorov-Smirnov

En statistiques, le test de Kolmogorov-Smirnov est utilisé pour vérifier si une distribution suit une loi normale ou pas. Il repose sur la différence maximale  $D_n$  (divergence) entre la distribution cumulée de l'échantillon et la distribution cumulée d'une loi normale. Si  $D_n$  est significative, nous devons rejeter l'hypothèse nulle  $H_0$  selon laquelle la distribution considérée est normale. Pour savoir si la statistique  $D_n$  est significative ou pas, sa valeur est comparée à une valeur critique de la divergence  $D_n^*$  qui peut être lue dans la table de Kolmogorov-Smirnov pour un niveau de signification  $\xi$  du test et un nombre de mesures expérimentales ( $n$ ), ou calculée à l'aide de la relation  $D_n^* = 1.36/\sqrt{n}$  (pour  $\xi=5\%$ ). La divergence maximale entre la distribution cumulée de l'échantillon et celle de la distribution considérée est calculée comme suit :

$$D_n = \max_x |f_n(x) - f(x)| \quad (6.3)$$

où  $f_n$  correspond à la distribution cumulée, calculée ou mesurée, du  $pH$ , de la densité et de la conductivité.  $f$  est la distribution cumulée d'une fonction normale correspondante. Les divergences  $D_n$  sont calculées et comparées pour chaque cas à la divergence critique  $D_n^*$  sur

la figure 6.6, où on présente les échantillons centrés réduits<sup>2</sup> en fonction des distributions cumulées. Les résultats montrent que pour tous les échantillons étudiés  $D_n < D_n^*$ . En conclusion, l'hypothèse nulle  $H_0$  ne peut pas être rejetée, ce qui assure la normalité des mesures et des prédictions utilisées, et permet l'utilisation du test F pour la validation statistique.

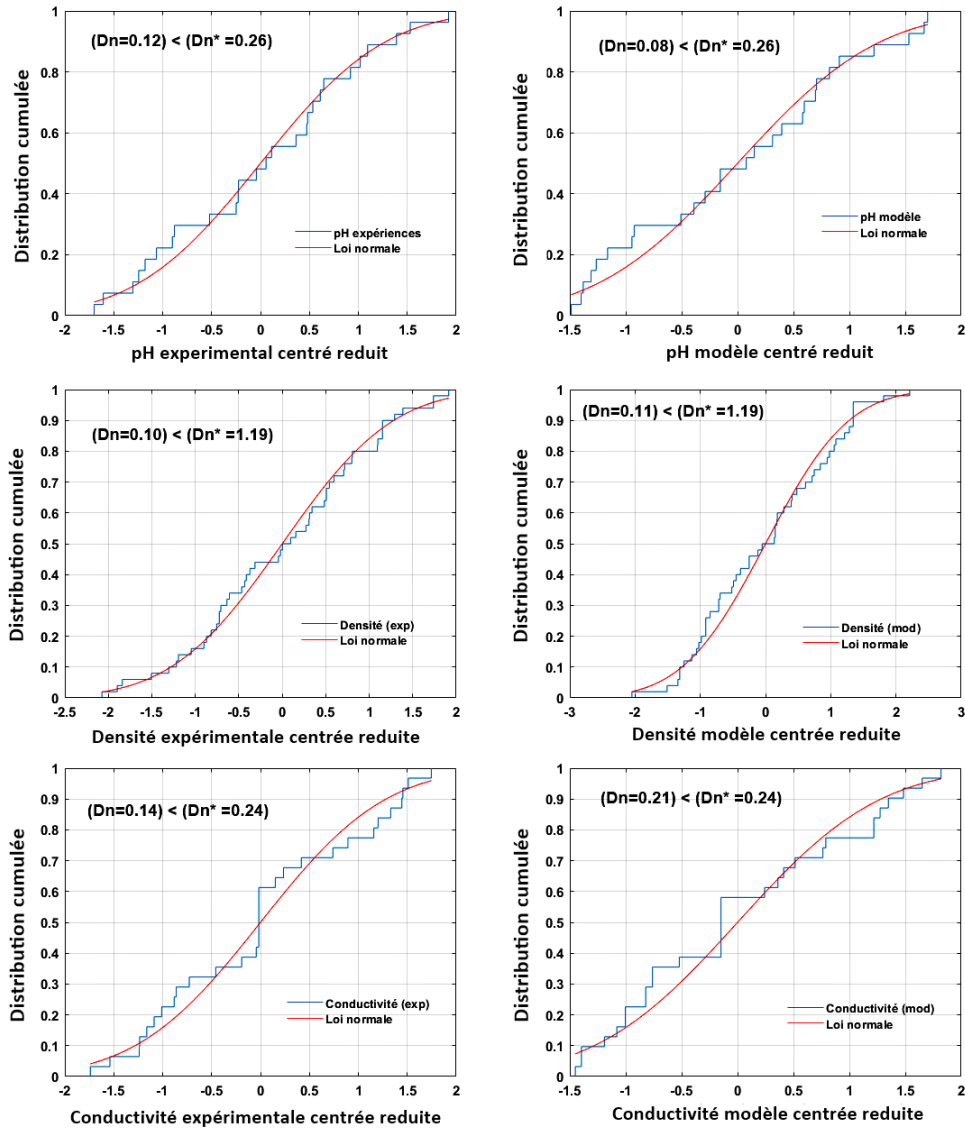


FIGURE 6.6 – Test de Kolmogorov-Smirnov pour vérifier la normalité des échantillons utilisés pour la validation statistique. Les échantillons sont centrés et réduits.

2. Une variable centrée réduite est la transformée d'une variable aléatoire par une application affine, de telle sorte que sa moyenne soit nulle et son écart type égal à un.

### 6.5.3 Test F de Fisher-Snedecor

Le test F de Fisher-Snedecor permet de tester si deux lois normales ont la même variance. En effet, pour deux variables aléatoires  $X \sim \mathcal{N}(m_1, \sigma_1^2)$ , et  $Y \sim \mathcal{N}(m_2, \sigma_2^2)$ , et deux échantillons  $X_1, \dots, X_{n_1}$ , et  $Y_1, \dots, Y_{n_2}$ , le test permet de calculer la statistique de base  $\tilde{Z}$  comme suit :

$$\tilde{Z} = \frac{\tilde{S}_{n_1}^2}{\tilde{S}_{n_2}^2} \quad (6.4)$$

avec :

$$\tilde{S}_{n_1}^2 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} (X_i - m_1)^2 \quad (6.5)$$

$$\tilde{S}_{n_2}^2 = \frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^{n_2} (Y_i - m_2)^2 \quad (6.6)$$

On rejette, au niveau de risque  $\alpha$ , l'hypothèse nulle  $H_0$  (égalité des variances) si la statistique du test est plus grande qu'une valeur critique lue dans la table de Fisher. Il est à noter que pour notre cas,  $X_i$  et  $Y_i$  correspondent aux prédictions du modèle thermodynamique développé et aux mesures expérimentales utilisées pour la validation. La normalité de ces échantillons a été assurée par le test de Kolmogorov-Smirnov.

Le tableau 6.7 résume les résultats du test de Fisher-Snedecor pour la validation statistique du modèle développé. En effet, il contient les moyennes, les écarts-types et les variances des sorties du modèle ainsi que des mesures expérimentales. Ces paramètres sont utilisés pour le calcul de la statistique  $\tilde{Z}$  du test. De plus, afin d'évaluer les performances du modèle, les coefficients de Pearson ainsi que les *RMSE* sont recalculés pour l'ensemble des échantillons. Leurs valeurs permettent d'assurer un bon accord entre les prédictions du modèle et les expériences. Enfin, le tableau contient les valeurs de la statistique  $\tilde{Z}$  et ses valeurs critiques lues sur la table de Fisher avec un niveau de risque de 5%. Pour l'ensemble des cas étudiés, la statistique  $\tilde{Z}$  a des valeurs inférieures aux valeurs critiques  $Z^*$ , ce qui ne permet pas de rejeter l'hypothèse nulle  $H_0$  et de valider par conséquent les prédictions du modèle développé par rapport aux mesures expérimentales.

Tableau 6.7 – Validation du modèle développé par le test F de Fisher-Snedecor.

| Sortie du modèle         | pH (exp) | pH (mod) | Densité (exp) | Densité (mod) | Conductivité (exp) | Conductivité (mod) |
|--------------------------|----------|----------|---------------|---------------|--------------------|--------------------|
| Moyenne                  | 0.638    | 0.636    | 1.18          | 1.1798        | 174.1              | 174.2              |
| Ecart-type               | 0.110    | 0.102    | 0.017         | 0.015         | 27.15              | 26.88              |
| Variance                 | 0.012    | 0.010    | 0.0002        | 0.0002        | 737.4              | 722.4              |
| Coefficient de Pearson   | 0.79     |          |               | 0.65          |                    | 0.94               |
| RMSE                     | 0.061    |          |               | 0.015         |                    | 5.73               |
| Statistique $\tilde{Z}$  | 1.17     |          |               | 1.29          |                    | 1.02               |
| $Z^*$ (table de Fisher)  | 1.93     |          |               | 1.6           |                    | 1.84               |
| Hypothèse $H_0$ acceptée | oui      |          |               | oui           |                    | oui                |

### 6.5.4 Analyses DRX et indices de saturation

Les phases solides produites sont analysées par diffraction aux rayons X, afin de valider les résultats obtenus par le calcul des indices de saturation. Neuf cas ont été évalués expérimentalement (Expériences 4, 7, 9, 10, 13, 17, 20, 24 et 26 du tableau 6.4).

Un diffractomètre (Bruker D8 Advance X-ray diffractometer) avec un rayonnement  $CuK\alpha$  ( $\lambda CuK\alpha = 1.540\text{\AA}$ ), dont la tension de fonctionnement est de 40 kV et le courant de fonctionnement est de 25 mA, est utilisé pour déterminer la structure de la phase solide. Les données sont recueillies pour un angle de déviation  $2\theta$  allant de  $0^\circ$  à  $80^\circ$  avec un temps d'enregistrement d'environ 4 heures. Elles sont analysées à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, en utilisant la base de données COD v.2021 développée par Malvern Panalytical. Les résultats expérimentaux montrent que la phase produite est du sulfate de calcium dihydrate (gypse) pour l'ensemble des expériences (Figures 6.7-6.9). Le tableau 6.8 montre les valeurs des indices de saturation du gypse (Eq. 3.7), qui sont calculés dans les mêmes conditions opératoires des expériences. Par ailleurs, les indices de saturation calculés sont tous positifs, signifiant que les conditions opératoires des réactions sont favorables à la précipitation de ce solide, confirmant ainsi les résultats du DRX.

Tableau 6.8 – Conditions opératoires et indices de saturation du gypse.

| Expérience | Excès massique (S) | Titre massique (P) | Température ( $^\circ\text{C}$ ) | Indice de saturation |
|------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------|
| 4          | 1%                 | 18%                | 70                               | 1.76                 |
| 7          | 1%                 | 20%                | 70                               | 1.57                 |
| 9          | 2%                 | 20%                | 70                               | 1.71                 |
| 10         | 3%                 | 16%                | 76                               | 1.94                 |
| 13         | 1%                 | 18%                | 76                               | 1.74                 |
| 17         | 2%                 | 20%                | 76                               | 1.68                 |
| 20         | 1%                 | 18%                | 82                               | 1.72                 |
| 24         | 3%                 | 18%                | 82                               | 1.73                 |
| 26         | 2%                 | 20%                | 82                               | 1.66                 |

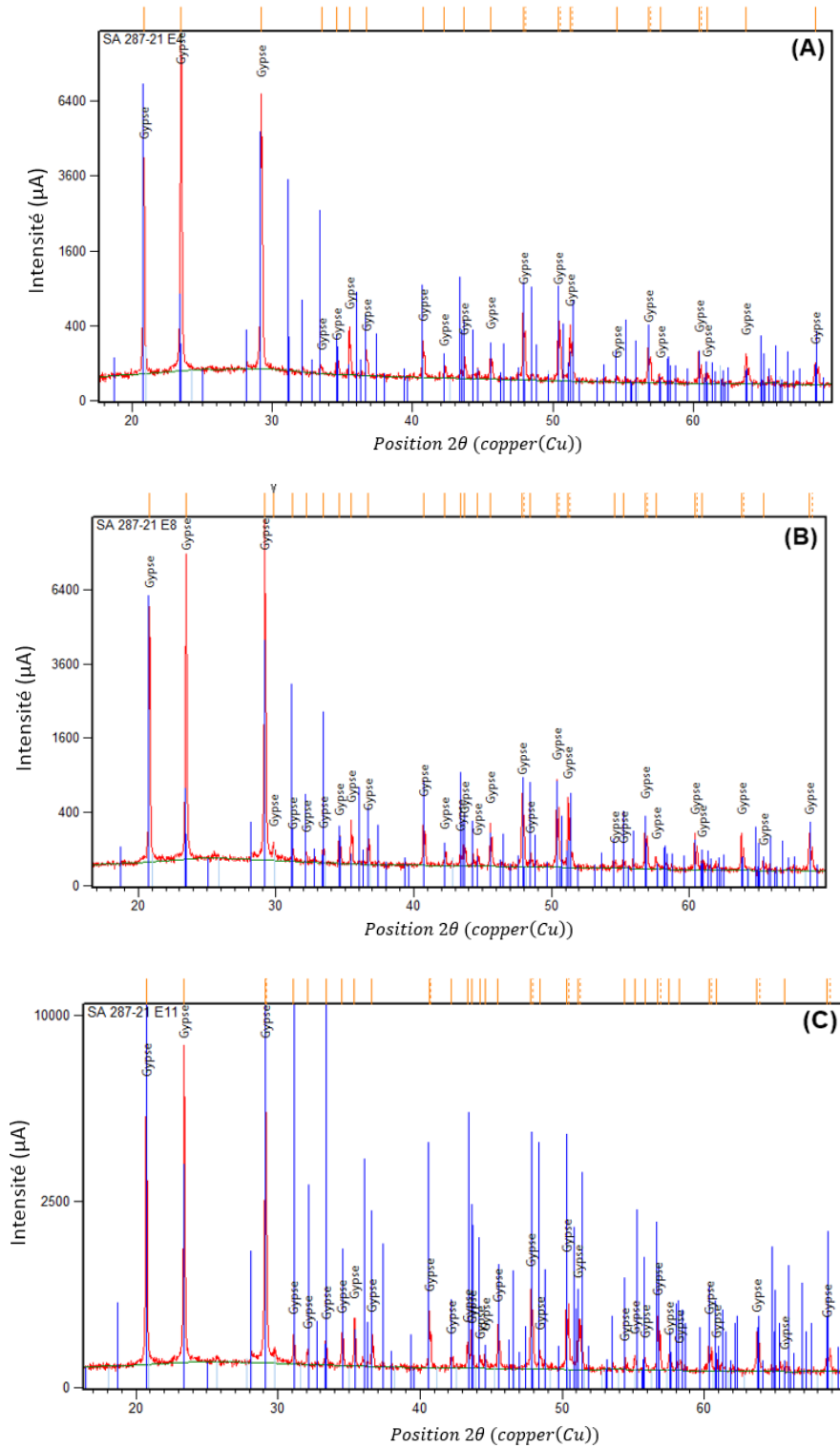


FIGURE 6.7 – Résultats de diffraction aux rayons X des échantillons solides. (A) : expérience 4. (B) : expérience 7. (C) : expérience 9.

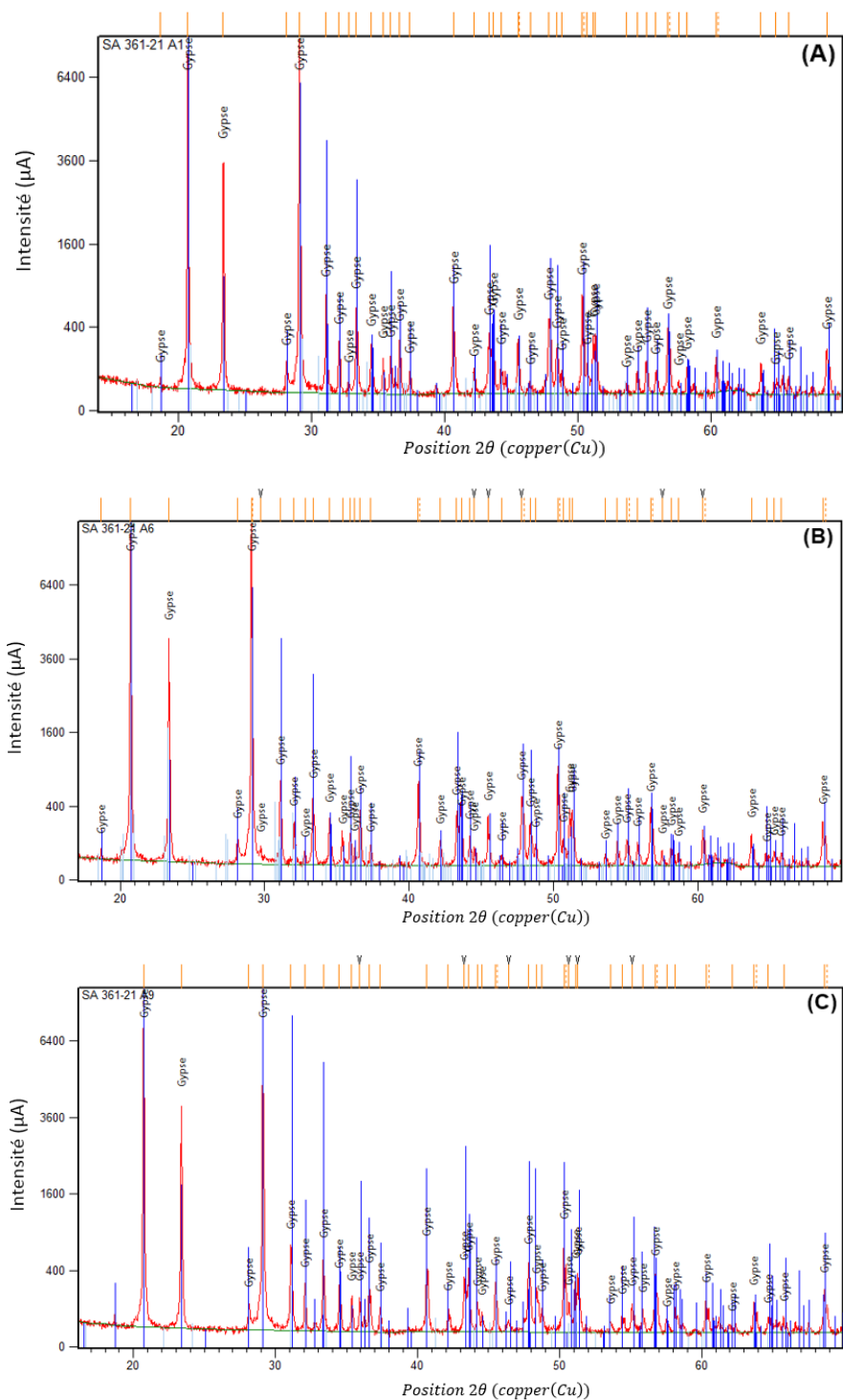


FIGURE 6.8 – Résultats de diffraction aux rayons X des échantillons solides. (A) : expérience 10. (B) : expérience 13. (C) : expérience 17.

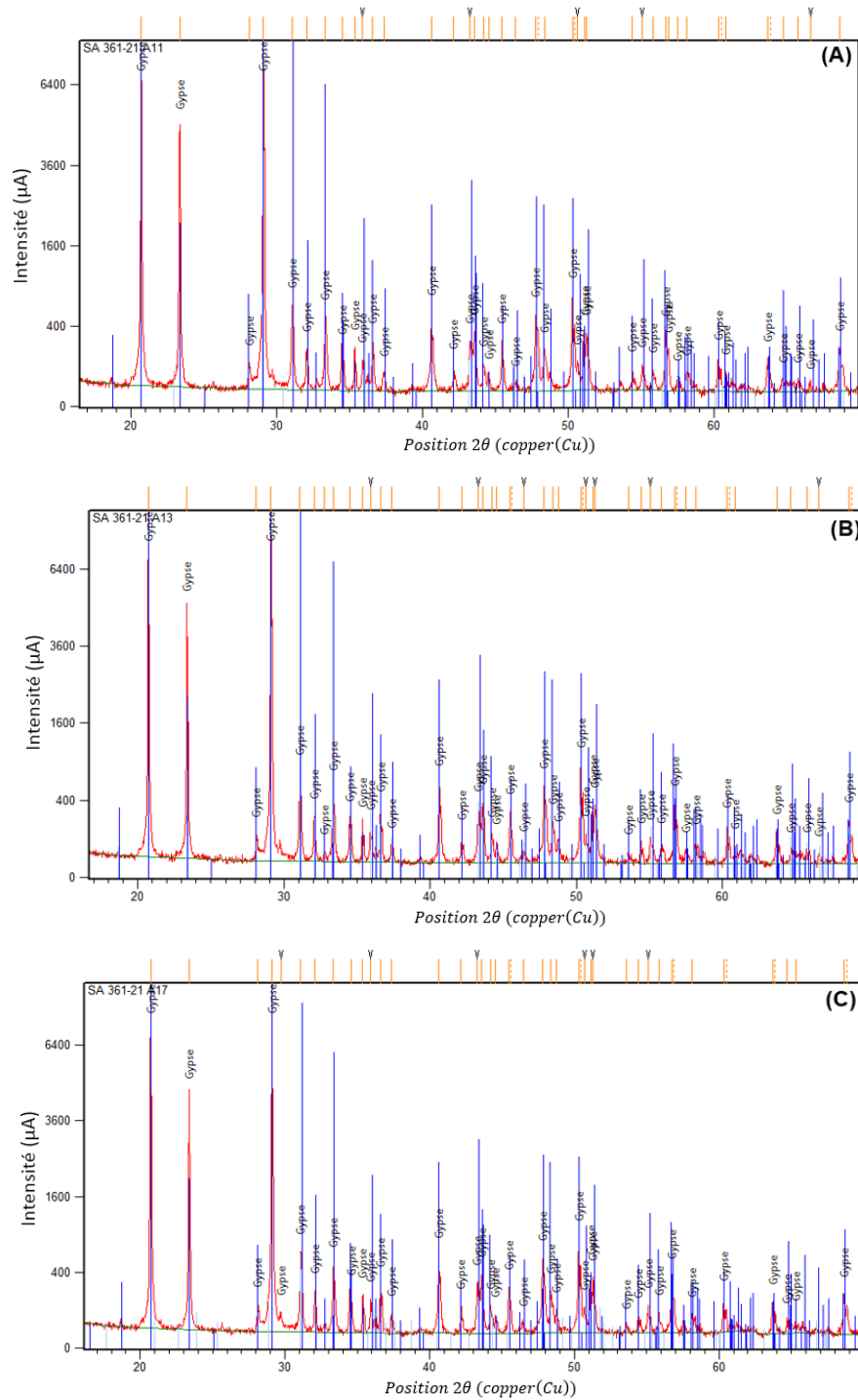


FIGURE 6.9 – Résultats de diffraction aux rayons X des échantillons solides. (A) : expérience 20. (B) : expérience 24. (C) : expérience 26.



## 6.6 Développement d'une interface graphique

Une interface graphique a été développée pour exploiter le modèle thermodynamique à l'échelle industrielle. C'est un dispositif de dialogue homme-machine, dans lequel les objets à manipuler sont dessinés sous forme de pictogrammes à l'écran, de sorte que l'utilisateur puisse les utiliser en limitant la manipulation des codes informatiques développés dans le cadre de ce travail.

L'interface a pour objectif principal de communiquer entre le code thermodynamique et l'utilisateur. Le code permet de calculer des grandeurs thermodynamiques des solutions d'acides sulfurique et phosphorique en présence du minerai de phosphate. Il permet notamment de déterminer, à l'équilibre, la composition en éléments ioniques et moléculaires, et surtout de se focaliser sur les phases solides qui ont un potentiel de se produire lors de l'attaque du minerai.

Les calculs thermodynamiques sont basés sur l'utilisation du modèle de Pitzer, et sur la résolution des équations de bilans de matière, de charge et d'enthalpie, et des équations d'équilibres chimiques. La résolution fait appel à une base de données thermodynamiques développée, dont les performances sont testées sur une centaine de mesures expérimentales, effectuées sur une dizaine de systèmes thermodynamiques binaires et ternaires, mis en jeu lors de l'attaque du minerai de phosphate par les acides sulfuriques et phosphoriques.

L'utilisation de cette interface est relativement aisée à condition de bien comprendre les termes, les concepts et les méthodes employés. La figure 6.10 présente une vue d'ensemble des caractéristiques de l'interface graphique à renseigner pour la réalisation des simulations. La zone (A) concerne les conditions opératoires qui doivent être fournies par l'utilisateur, et qui correspondent au fonctionnement du procédé. Elles sont constituées principalement du profil de phosphate mis en jeu, qui doit être caractérisé par sa composition chimique en éléments (phosphate, calcium, fluore, silice, magnésium, aluminium, fer, sodium, potassium, chlore), de la concentration d'acide sulfurique utilisé pour l'attaque du minerai, de la concentration d'acide phosphorique de retour utilisé pour la dissolution, et finalement de la température de la réaction. Pour ces conditions opératoires, la composition chimique doit être en (moles/kg d'eau), et la température en ( $^{\circ}\text{C}$ ). La zone (B) affiche les propriétés thermodynamiques de la phase liquide à l'équilibre, ainsi que sa composition chimique en (moles/kg d'eau) pour les espèces ioniques ou moléculaires les plus significatives. La zone (C) est consacrée aux résultats et doit fournir un graphe en barre avec les indices de saturation des phases minérales qui ont un potentiel de précipiter lors de la réaction d'attaque. Pour des raisons d'organisation, seuls les indices de saturation positive s'affichent pour montrer clairement les phases minérales qui seront précipitées.

Il est finalement à noter que la case sous «Thermodynamic Database » permet de spécifier l'utilisation de la base de données optimisée (développée dans le cadre de ce travail). Le bouton «Run the simulation» est mis en place pour lancer les calculs après avoir fourni toutes les conditions opératoires nécessaires. Le bouton «Clear all» sert à initialiser le simulateur et lancer de nouvelles simulations.

La figure 6.11 montre un exemple de simulation de l'attaque d'un minerai de phosphate brut avec un mélange d'acides phosphorique et sulfurique. L'interface fournit des résultats de la phase liquide produite, ainsi que des phases solides qui ont tendance à précipiter pendant cette réaction d'attaque.

## 6.7 Conclusion

Dans ce chapitre, une expérimentation de la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide est effectuée. L'objectif est de comparer les prédictions du modèle développé dans le chapitre 2 avec des expériences qui n'ont pas servi à son identification. Deux plans d'expériences complets ont été alors mis au point. Le premier plan met en jeu trois facteurs (c'est-à-dire l'excès de l'acide sulfurique par rapport à sa quantité stoechiométrique, le pourcentage massique de l'acide phosphorique et la température), avec trois niveaux différents. Quant au second, il a pour objectif de comparer les prédictions du modèle aux résultats des expériences en présence d'impuretés. Plusieurs analyses chimiques ont été réalisées par rapport aux deux phases produites (liquide et solide). Ces analyses ont d'abord servi pour confirmer la cohérence des mesures par rapport à des travaux de littérature, et ont été ensuite comparées aux prédictions du modèle. En effet, la validation du modèle développé s'est basée (i) sur le calcul des indices de performance, à savoir le coefficient de Pearson et la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne, (ii) et sur l'utilisation du test statistique F de Fisher. La normalité des échantillons a été vérifiée à l'aide du test de Kolmogorov-Smirnov. Les deux techniques de validation, ont permis de valider le modèle développé par rapport aux mesures expérimentales. Enfin, les prédictions du potentiel de précipitation du gypse par le modèle sont validées par les analyses DRX des phases solides produites.

Il convient cependant de souligner que bien que le modèle développé soit validé, il peut toujours être amélioré, notamment par la prise en compte de plus de mesures expérimentales et d'autres propriétés thermodynamiques, lors de l'optimisation de ses paramètres inconnus.



FIGURE 6.10 – Différentes zones de l'interface graphique développée

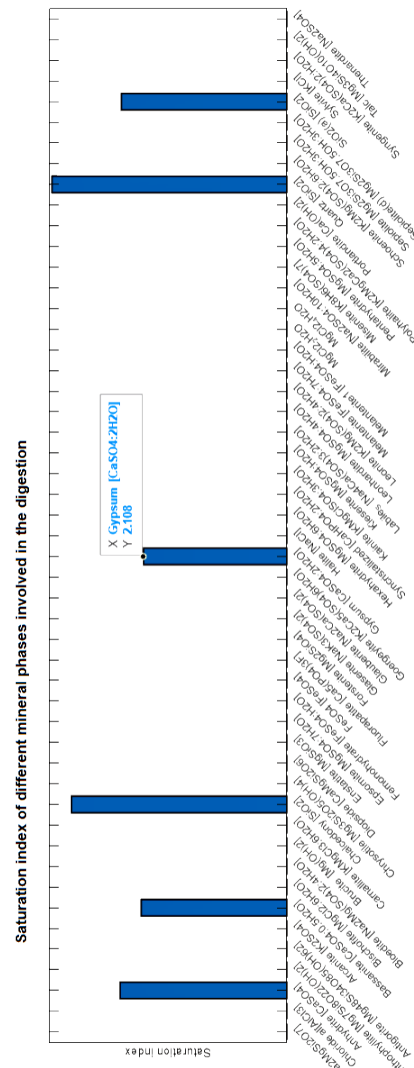
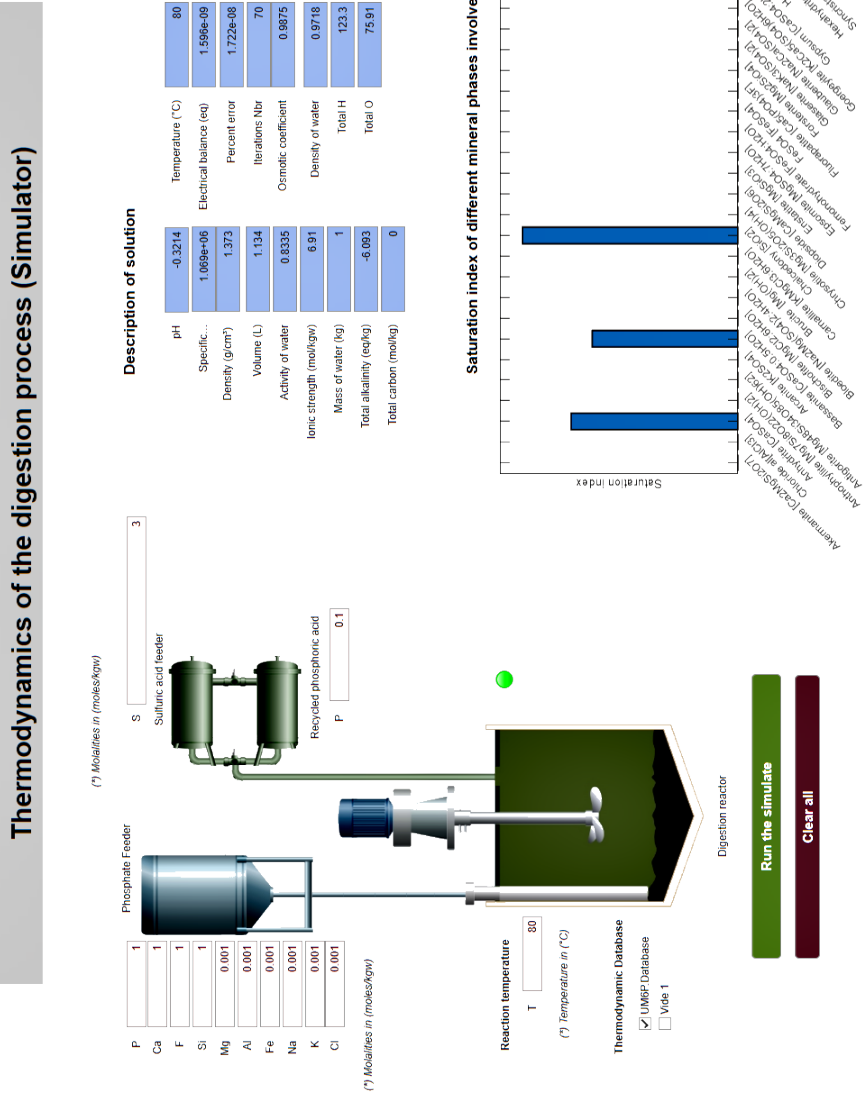


FIGURE 6.11 – Résultats de simulation de l'attaque du minerai de phosphate à l'aide de l'interface graphique





# Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de développer un modèle thermodynamique pour l'étude de solutions d'acide sulfurique et phosphorique en présence du minerai de phosphate. Ce modèle est important pour le fonctionnement et l'optimisation des procédés actuels de fabrication d'acide phosphorique, et pour la conception de nouveaux procédés plus intensifiés, intégrés et efficaces.

Une étude bibliographique sur les grandeurs thermodynamiques les plus importantes, ainsi que les modèles électrolytiques les plus utilisés a été réalisée. L'objectif de cette partie est de faire le lien entre les grandeurs thermodynamiques et la modélisation des solutions étudiées, et de décrire les modèles électrolytiques afin de choisir le modèle thermodynamique le plus approprié pour la modélisation de ces systèmes. Cette étude a permis de sélectionner le modèle de PITZER (2018) comme modèle pour nos cas d'études.

Un modèle a été ensuite développé à partir de bilans de matière et de charge, et des équations d'équilibre et de Pitzer. Ce modèle met en jeu plusieurs paramètres inconnus à identifier à partir de mesures expérimentales. Pour cette raison, une base de données expérimentales a été mise au point. Elle contient des données de spéciation de sous-systèmes à base de soufre et de phosphate, des données de solubilité de dix minéraux, et l'activité de l'eau de huit systèmes binaires. Les mesures utilisées concernent des concentrations allant de 0 à 20  $mol/kg$  d'eau, et des températures qui varient entre 298 K et 353 K. Une partie des mesures utilisées a été réalisée au niveau du laboratoire, et le reste est collecté de la littérature. Par ailleurs, une des questions qui se posent souvent est de savoir si les mesures disponibles permettent d'identifier tous les paramètres inconnus du modèle ou seulement certains d'entre eux. Pour répondre à cette question, une méthode d'analyse d'estimabilité des paramètres inconnus a d'abord été développée et appliquée au modèle résultant. Elle a permis de classer les paramètres du plus estimable au moins estimable. Les valeurs des paramètres non estimables ont été fixées à partir de la littérature ou de travaux antérieurs. Contrairement aux approches d'estimabilité locales existantes, la méthode développée est fondée sur les sensibilités globales. De plus, une procédure a été mise au point pour éviter que l'analyse de l'estimabilité ne dépende des valeurs initiales des paramètres. Le problème du choix arbitraire du seuil d'estimabilité des paramètres et l'objectif d'obtenir un modèle précis et fiable ont été résolus en utilisant une méthode basée sur l'erreur quadratique de WU et al. (2011). Il nous a permis de calculer la valeur du seuil d'estimabilité pour chaque paramètre et de déterminer les plus estimables quelles que soient leurs valeurs initiales. Les valeurs optimales des paramètres ont ensuite

été utilisées pour comparer les prédictions du modèle aux mesures expérimentales. Les résultats ont montré un bon accord entre les mesures utilisées et les prédictions, et ceci a été confirmé à l'aide du calcul du coefficient de Pearson  $r$  dont les valeurs sont très proches de 1.

La validation du modèle thermodynamique à l'aide de mesures expérimentales qui n'ont pas servi à son identification, est une des étapes les plus importantes pour assurer davantage la fiabilité des prédictions. Dans cet objectif, une deuxième partie expérimentale a été effectuée. Elle a consisté en l'attaque d'un phosphate tricalcique avec des mélanges d'acides sulfurique et phosphorique. Pour l'ensemble des expériences effectuées, des analyses chimiques des phases liquide et solide produites ont été mises en œuvre pour s'assurer que les réactions se sont déroulées dans les meilleures conditions. Par la suite, des propriétés macroscopiques comme le  $pH$ , la densité et la conductivité ont été mesurées et comparées aux prédictions du modèle développé. Ainsi, le coefficient de Pearson  $r$  et la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne  $RMSE$  ont été calculés pour chaque cas de comparaison. Les valeurs calculées de ces indices de performance ont permis de mettre en évidence la bonne qualité du modèle. En effet,  $r$  est supérieur à 0.6 pour la plupart des cas de comparaison, et les valeurs de la  $RMSE$  sont très faibles (de l'ordre de  $10^{-2}$ ). Par ailleurs, afin de valider statistiquement le modèle développé, le test F de Fisher-Snedecor a été utilisé. La normalité des distributions analysées est confirmée par le test de Kolmogorov-Smirnov. Les résultats du test F ont démontré la validité des prédictions du modèle développé à l'aide de mesures qui n'ont pas servi à son identification.

Le modèle ainsi validé a d'abord été exploité pour l'optimisation d'un procédé de fabrication d'acide phosphorique. L'objectif était de déterminer les conditions opératoires (c'est-à-dire, le débit d'acide sulfurique et ses taux de distribution sur les sections de la cuve d'attaque, ainsi que la chaleur à évacuer afin de contrôler la température de la réaction) qui minimisent les pertes en phosphate et améliorent le rendement de la réaction. Un modèle d'optimisation multicritère a été formulé à partir des bilans de matière, de charge et de chaleurs, et d'équations d'équilibres chimiques. Le modèle thermodynamique développé a servi pour prédire deux fonctions objectifs (confluctuels) du problème d'optimisation. La méthode  $\epsilon$ -contrainte a été utilisée pour transformer le problème d'optimisation multicritère en plusieurs problèmes d'optimisation mono-critère, et sa résolution est effectuée à l'aide d'un algorithme "Branch-and-Reduce" sous l'environnement GAMS. Les résultats d'optimisations (Front de Pareto) ont été classés en utilisant la méthode MAUT d'aide à la décision. Une solution optimale a été alors sélectionnée et comparée à des mesures réalisées au niveau industriel. La comparaison a montré que la solution obtenue permettait de réduire les pertes syncristallisées jusqu'à des valeurs de 0.6%, et les pertes inattaquées de 0.12%, ce qui correspond à environ 54 tonnes de phosphate économisées par jour (cas d'une usine à Jorf Lasfar au Maroc qui contient 16 unités de production à 1400 tonnes de cadence par jour chacune). Cette comparaison a permis de montrer que l'approche d'optimisation multicritère est très prometteuse, et permet d'obtenir des résultats très proches de ceux obtenus industriellement, et qui demandaient notamment d'investir beaucoup de main d'œuvre, de consommer beaucoup de réactifs et de temps, et surtout pouvaient engendrer des problèmes liés à la sécurité.



---

Une deuxième exploitation du modèle développé concerne la prédiction du potentiel de plusieurs minéraux à précipiter pendant la digestion du minerai de phosphate. Ces minéraux précipitent à cause de réactions secondaires et conduisent à des phénomènes d'encrassement. Il a été montré dans cette partie que dans les conditions actuelles de production, la malladrite, la hiératite, la magadiite, le quartz, et l'hexafluorosilicate de magnésium, sous leurs différentes formes cristallines, sont les minéraux les plus susceptibles de précipiter et de provoquer des phénomènes d'encrassement. Par ailleurs, une étude de sensibilité globale a permis d'étudier la sensibilité des indices de saturation (qui quantifient le potentiel de précipitation) de ces minéraux en fonction des conditions opératoires du procédé. Il a été montré que pour limiter la précipitation de certains de ces minéraux, la concentration d'acide sulfurique et la température sont à optimiser. De plus, le traitement de l'eau de procédé utilisée serait une solution efficace qui devrait être mise en œuvre par les industriels pour minimiser ces problèmes d'encrassement.

Une dernière exploitation du modèle thermodynamique développé est effectuée dans la modélisation et simulation de la cristallisation du gypse pendant la production de l'acide phosphorique. L'approche d'estimabilité globale développée a été utilisée pour analyser l'estimabilité des paramètres inconnus du modèle de cristallisation. Les valeurs des paramètres estimables ont été identifiés à partir de mesures de sursaturation du gypse. Dans une première étape, un modèle monodimensionnel a été considéré et résolu à l'aide de la méthode des moments. Bien que les résultats obtenus soient promoteurs, la méthode de résolution ne permet pas de prédire la distribution des tailles des particules ; elle nécessite l'utilisation d'une approche de reconstruction qui n'est pas très fiable. Pour surmonter ce problème, la méthode des différences finies a été utilisée comme alternative. Les distributions des tailles des particules ont été directement déterminées ce qui a permis de suivre la croissance des cristaux dans le temps. Il a été remarqué dans les deux cas (monodimensionnel) que les cristaux de gypse pouvaient atteindre une taille d'environ 78  $\mu m$  pendant une durée de 100 minutes. Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux expérimentaux de la littérature (PENG et al., 2015 ; ZHU et al., 2016 ; ZMEMLA et al., 2020). Finalement, afin d'améliorer les résultats et les prédictions du modèle de cristallisation développé, la cristallisation bidimensionnelle est considérée. Les résultats ont montré que les cristaux pouvaient atteindre des tailles d'environ 53  $\mu m$  en longueur et 40  $\mu m$  en largeur conduisant à des cristaux de forme parallélépipédique comme décrit dans la littérature (BECKER, 1983 ; KHAMAR et al., 2014 ; PENG et al., 2015 ; ZHU et al., 2016). Enfin, d'autres différences entre les résultats des modèles développés ont pu être remarquées, en particulier par rapport au taux de consommation des réactifs et de synthèse des produits. Il a notamment été remarqué que les modèles monodimensionnels sous-estimaient la consommation des réactifs et surestimaient la production des produits.

Bien que les résultats obtenus soient promoteurs, le modèle développé peut être davantage amélioré. En effet, sa précision et sa fiabilité peuvent être améliorées de plusieurs façons. D'une part, l'ajout de plus de mesures d'équilibre permettrait d'augmenter le nombre de paramètres estimables, et par conséquent d'identifier ceux qui ont été fixés à partir de la littérature et/ou de travaux antérieurs. Une autre amélioration importante pour la

précision consiste à utiliser la méthode de calibration bayésienne (SMITH, 2013) qui est fondamentalement différente des méthodes classiques de calibration, où la différence entre les données observées et les sorties du modèle est minimisée. La calibration bayésienne est une méthode itérative où les distributions d'incertitude des paramètres du modèle sont mises à jour de manière cohérente avec les données observées.

Par ailleurs, les résultats obtenus en optimisation multicritère et en modélisation de la cristallisation du gypse, peuvent davantage être améliorés en prenant notamment en compte l'influence des impuretés.

Finalement, l'exploitation du modèle de cristallisation développé, en lien avec des approches d'optimisation, permettrait de contrôler la forme et la taille des cristaux de gypse produit, et améliorerait ses qualités de lavabilité et filtrabilité.



# Annexe A : Valeurs des paramètres inconnus du modèle de Pitzer

Tableau 1 – Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système  $H_3PO_4 - H_2O$ .

|  | $a$      | C.I             | $b$    | C.I           | $c$                | C.I   |
|--|----------|-----------------|--------|---------------|--------------------|---|
| $\beta_{H^+, H_3PO_4}^{(0)}$           | 4.211    | [3.75;4.67]     | 0.134  | [0.12;0.15]   | $2.49 \cdot 10^3$  | [ $2.21 \cdot 10^3$ ; $2.76 \cdot 10^3$ ]   |
| $\beta_{H^+, H_2PO_4^-}^{(0)}$         | -2.965   | [-3.32;-2.61]   | -1.005 | [-1.13;-0.88] | 203.473            | [179.06;227.89]                             |
| $\beta_{H^+, H_5P_2O_8^-}^{(0)}$       | -186.465 | [-242.4;-130.5] | 2.203  | [1.54;2.86]   | 0.198              | [0.14;0.26]                                 |
| $\beta_{H_3PO_4, H_2PO_4^-}^{(0)}$     | 0.183    | [0.17;0.20]     | -0.088 | [-0.10;-0.08] | $-1.25 \cdot 10^4$ | [- $1.37 \cdot 10^4$ ;- $1.14 \cdot 10^4$ ] |
| $\beta_{H_3PO_4, H_5P_2O_8^-}^{(0)}$   | 4.739    | [4.17;5.31]     | -0.161 | [-0.18;-0.14] | 0.925              | [0.81;1.04]                                 |
| $\beta_{H_2PO_4^-, H_5P_2O_8^-}^{(0)}$ | 168.178  | [126.1;210.2]   | 1.941  | [1.46;2.43]   | $4.49 \cdot 10^5$  | [ $3.36 \cdot 10^5$ ; $5.61 \cdot 10^5$ ]   |
| $\beta_{H_2PO_4^-, H_5P_2O_8^-}^{(0)}$ | -4.093   | [-4.91;-3.27]   | 0.236  | [0.19;0.28]   | -                  | -   |
| $\beta_{H_3PO_4, H_3PO_4}^{(0)}$       | -        | -               | -      | -             | -134.046           | [-135.39;-132.71]                           |
| $\beta_{H^+, H_3PO_4}^{(1)}$           | -2.495   | [-3.24;-1.75]   | -0.311 | [-0.40;-0.22] | $-4.96 \cdot 10^4$ | [- $6.45 \cdot 10^4$ ;- $3.47 \cdot 10^4$ ] |
| $\beta_{H^+, H_2PO_4^-}^{(1)}$         | 16.109   | [12.4;19.8]     | 1.404  | [1.08;1.73]   | -                  | -   |
| $\beta_{H^+, H_5P_2O_8^-}^{(1)}$       | 56.786   | [45.4;68.1]     | -      | -             | $9.14 \cdot 10^4$  | [ $7.31 \cdot 10^4$ ; $1.09 \cdot 10^4$ ]   |
| $\beta_{H_3PO_4, H_2PO_4^-}^{(1)}$     | -8.458   | [-9.30;-7.61]   | 0.064  | [0.06;0.07]   | -1871.020          | [-2058.12;-1683.92]                         |
| $\beta_{H_3PO_4, H_5P_2O_8^-}^{(1)}$   | -3.712   | [-4.19;-3.23]   | -      | -             | $-3.05 \cdot 10^4$ | [- $3.44 \cdot 10^4$ ;- $2.65 \cdot 10^4$ ] |
| $\psi_{H_3PO_4, H_3PO_4, H_3PO_4}$     | 6.826    | [5.46;8.19]     | -      | -             | -                  | -   |

Tableau 2 – Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système  $H_2SO_4 - H_2O$ .

|                                    | $a$    | C.I             | $b$    | C.I             | $c$              | C.I                                     |
|------------------------------------|--------|-----------------|--------|-----------------|------------------|---|
| $\beta_{HSO_4^-, SO_4^{2-}}^{(0)}$ | -2.471 | [-3.00;-1.942]  | 0.007  | [0.004;0.010]   | 0.01             | -                                       |
| $\beta_{HSO_4^-, H^+}^{(0)}$       | 1.046  | [0.518;1.573]   | -0.002 | [-0.003;-0.001] | 0.01             | -                                       |
| $\beta_{SO_4^{2-}, H^+}^{(0)}$     | -8.001 | [-9.665;-6.336] | 0.01   | -               | 1684.0           | [1221.1;2147.04]                        |
| $\beta_{HSO_4^-, SO_4^{2-}}^{(1)}$ | -254.8 | [-312.8;-196.8] | 0.405  | [0.341;0.468]   | $3.9 \cdot 10^4$ | [ $3.1 \cdot 10^4$ ; $4.8 \cdot 10^4$ ] |
| $\beta_{HSO_4^-, H^+}^{(1)}$       | -296.9 | [-489.1;-104.8] | 0.453  | [0.341;0.564]   | $4.8 \cdot 10^4$ | [ $2.7 \cdot 10^4$ ; $7.0 \cdot 10^4$ ] |
| $\beta_{SO_4^{2-}, H^+}^{(1)}$     | 8.039  | [4.879;11.19]   | -0.023 | [-0.032;-0.013] | 0.01             | -                                       |
| $\psi_{H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}}$   | 1.696  | [1.142;2.249]   | -0.003 | [-0.004;-0.001] | -277.209         | [-335.9;-218.4]                         |

Tableau 3 – Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système  $HF - H_2O$ .

|                            | $a$    | C.I             | $b$    | C.I                 | $c$     | C.I               |
|----------------------------|--------|-----------------|--------|---------------------|---------|-------------------|
| $\beta_{H^+, HF}^{(0)}$    | -      | -               | -0.007 | [-0.0078 ; -0.0062] | -       | -                 |
| $\beta_{HF_2^-, HF}^{(0)}$ | 0.208  | [0.19 ; 0.23]   | -      | -                   | -       | -                 |
| $\beta_{F^-, HF}^{(0)}$    | -      | -               | 0.013  | [0.0118 ; 0.0142]   | -       | -                 |
| $\beta_{HF_2^-, HF}^{(0)}$ | -0.392 | [-0.44 ; -0.35] | .      | -                   | -       | -                 |
| $\beta_{HF, HF}^{(0)}$     | -      | -               | -      | -                   | -84.628 | [-93.94 ; -75.32] |
| $\psi_{HF, HF, HF}$        | -3.081 | [-4.01 ; -2.16] | -      | -                   | -       | -                 |

Tableau 4 – Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système  $H_2SiF_6 - H_2O$ .

|                                      | $a$             | C.I                            | $b$    | C.I              | $c$           | C.I  |
|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------|------------------|---------------|--|
| $\beta_{H^+, H_2SiF_6}^{(0)}$        | -               | -                              | 0.072  | [0.065 ; 0.079]  | -             | -  |
| $\beta_{H^+, SiF_6^{2-}}^{(0)}$      | -               | -                              | -1.338 | [-1.46 ; -1.21]  | $-9.071.10^4$ | [-1.00.10 <sup>5</sup> ; -8.07.10 <sup>4</sup> ] |
| $\beta_{H_2SiF_6, SiF_6^{2-}}^{(0)}$ | 12.05           | [10.7 ; 13.4]                  | 0.077  | [0.067 ; 0.086]  | -3.746        | [-4.08 ; -3.40]                                  |
| $\beta_{H_2SiF_6, H_2SiF_6}^{(0)}$   | -               | -                              | 0.005  | [0.004 ; 0.0055] | -             | -  |
| $\beta_{H^+, H_2SiF_6}^{(1)}$        | -4.595          | [-5.01 ; -4.18]                | -7.095 | [-8.15 ; -6.030] | $-7.728.10^5$ | [-8.65.10 <sup>5</sup> ; -6.80.10 <sup>5</sup> ] |
| $\beta_{H^+, H_2SiF_6}^{(1)}$        | 4.901           | [4.31 ; 5.48]                  | -      | -                | $-9.676.10^4$ | [-18.2.10 <sup>4</sup> ; -1.11.10 <sup>4</sup> ] |
| $\beta_{H^+, SiF_6^{2-}}^{(1)}$      | -63.290         | [-72.7 ; -53.7]                | -      | -                | $-8.341.10^4$ | [-9.42.10 <sup>4</sup> ; -7.25.10 <sup>4</sup> ] |
| $\beta_{H_2SiF_6, SiF_6^{2-}}^{(1)}$ | -0.149          | [-0.16 ; -0.12]                | -      | -                | -             | -  |
| $\beta_{H_2SiF_6, H_2SiF_6}^{(1)}$   | $1.395.10^{-6}$ | [0.01 ; 2.78].10 <sup>-6</sup> | 0.040  | [0.036 ; 0.0436] | -             | -  |

Tableau 5 – Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système  $H_2SiF_6 - H_2O$ .

|                                    | $a$   | C.I             | $b$          | C.I | $c$             | C.I |
|------------------------------------|-------|-----------------|--------------|-----|-----------------|-----|
| $\beta_{Mg^{2+}, SO_4^{2-}}^{(0)}$ | 0.205 | [0.124 ; 0.286] | -951.0       | -   | $-2.34.10^{-4}$ | -   |
| $\beta_{Mg^{2+}, SO_4^{2-}}^{(1)}$ | 3.354 | [2.102 ; 4.606] | $-5.78.10^3$ | -   | $-1.48.10^{-1}$ | -   |

Tableau 6 – Paramètres d'interactions de Pitzer pour le système  $MgCl_2 - H_2O$ .

|                               | $a$   | C.I | $b$             | C.I                              | $c$             | C.I |
|-------------------------------|-------|-----|-----------------|----------------------------------|-----------------|-----|
| $\beta_{Cl^-, Mg^{2+}}^{(0)}$ | 0.351 | -   | -               | -                                | $-9.32.10^{-4}$ | -   |
| $\beta_{Cl^-, Mg^{2+}}^{(1)}$ | 1.65  | -   | $-2.78.10^{-7}$ | [-3.55 ; -2.01].10 <sup>-7</sup> | $-1.09.10^{-2}$ | -   |

Tableau 7 – Paramètres d’interactions de Pitzer pour le système  $CaSO_4 - H_2O - H_2O$ .

|                                    | $a$     | C.I               | $b$    | C.I               | $c$                   | C.I                                 |
|------------------------------------|---------|-------------------|--------|-------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| $\beta_{HSO_4^-, SO_4^{2-}}^{(0)}$ | -2.471  | [-3.00 ; -1.934]  | 0.007  | [0.004 ; 0.010]   | 0.01                  | -                                   |
| $\beta_{HSO_4^-, H^+}^{(0)}$       | 1.046   | [0.518 ; 1.573]   | -0.002 | [-0.003 ; -0.001] | 0.01                  | -                                   |
| $\beta_{SO_4^{2-}, H^+}^{(0)}$     | -8.001  | [-9.665 ; -6.336] | 0.01   | -                 | 1684.0                | [1221.1 ; 2147.04]                  |
| $\beta_{HSO_4^-, CaSO_4}^{(0)}$    | 0.920   | [0.81 ; 1.02]     | -0.030 | [-0.033 ; -0.026] | -3272.216             | [-3632.1 ; -2912.2]                 |
| $\beta_{HSO_4^-, Ca^{2+}}^{(0)}$   | 1.010   | [0.91 ; 1.11]     | 0.026  | [0.023 ; 0.028]   | -                     | -                                   |
| $\beta_{SO_4^{2-}, CaSO_4}^{(0)}$  | -1.801  | [-2.01 ; -1.58]   | 0.010  | [0.0088 ; 0.0112] | -                     | -                                   |
| $\beta_{SO_4^{2-}, Ca^{2+}}^{(0)}$ | -1.037  | [-1.19 ; -0.88]   | 0.066  | [0.0561 ; 0.0759] | -1075.927             | [-1194.2 ; -957.5]                  |
| $\beta_{H^+, CaSO_4}^{(0)}$        | 0.697   | [0.60 ; 0.78]     | 0.033  | [0.028 ; 0.037]   | -                     | -                                   |
| $\beta_{HSO_4^-, SO_4^{2-}}^{(1)}$ | -254.8  | [-312.8 ; -196.8] | 0.405  | [0.341 ; 0.468]   | $3.9 \cdot 10^4$      | $[3.1 \cdot 10^4 ; 4.8 \cdot 10^4]$ |
| $\beta_{HSO_4^-, H^+}^{(1)}$       | -296.9  | [-489.1 ; -104.8] | 0.453  | [0.341 ; 0.564]   | $4.8 \cdot 10^4$      | $[2.7 \cdot 10^4 ; 7.0 \cdot 10^4]$ |
| $\beta_{SO_4^{2-}, H^+}^{(1)}$     | 8.039   | [4.879 ; 11.19]   | -0.023 | [-0.032 ; -0.013] | 0.01                  | -                                   |
| $\beta_{H^+, CaSO_4}^{(1)}$        | -7.917  | [-8.78 ; -7.04]   | -      | -                 | -                     | -                                   |
| $\beta_{H^+, Ca^{2+}}^{(1)}$       | -       | -                 | -      | -                 | -912.578              | [-1022.0 ; -803.0]                  |
| $\beta_{CaSO_4, Ca^{2+}}^{(1)}$    | -25.563 | [-28.8 ; -23.1]   | -      | -                 | -                     | -                                   |
| $\beta_{Ca^{2+}, HSO_4^-}^{(1)}$   | 3.43    | [1.211 ; 5.656]   | -      | -                 | $-0.01 \cdot 10^{-3}$ | -                                   |
| $\beta_{Ca^{2+}, SO_4^{2-}}^{(1)}$ | 3.546   | -                 | -      | -                 | $5.77 \cdot 10^{-3}$  | -                                   |
| $\psi_{H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}}$   | 1.696   | [1.142 ; 2.249]   | -0.003 | [-0.004 ; -0.001] | -277.209              | [-335.9 ; -218.4]                   |
| $\psi_{CaSO_4, CaSO_4, CaSO_4}$    | 0.763   | [0.69 ; 0.83]     | -      | -                 | 1647.465              | [1400.3 ; 1894.5]                   |

Tableau 8 – Paramètres d’interactions de Pitzer pour le système  $AlCl_3 - H_2O$ .

|                               | $a$   | C.I | $b$                     | C.I | $c$                   | C.I                             |
|-------------------------------|-------|-----|-------------------------|-----|-----------------------|---------------------------------|
| $\beta_{Al^{3+}, Cl^-}^{(0)}$ | 0.612 | -   | $6.82134 \cdot 10^{-4}$ | -   | $1.315 \cdot 10^{-8}$ | $[0.151 ; 2.479] \cdot 10^{-8}$ |
| $\beta_{Al^{3+}, Cl^-}^{(1)}$ | 1.642 | -   | $2.697 \cdot 10^{-2}$   | -   | $5.201 \cdot 10^{-8}$ | $[2.812 ; 9.841] \cdot 10^{-8}$ |

Tableau 9 – Paramètres d’interactions de Pitzer pour le système  $CaCl_2 - H_2O$ .

|                               | $a$   | C.I | $b$                  | C.I                           | $c$                   | C.I |
|-------------------------------|-------|-----|----------------------|-------------------------------|-----------------------|-----|
| $\beta_{Ca^{2+}, Cl^-}^{(0)}$ | 0.315 | -   | $3.01 \cdot 10^{-8}$ | $[2.57 ; 5.03] \cdot 10^{-8}$ | $-3.27 \cdot 10^{-4}$ | -   |
| $\beta_{Ca^{2+}, Cl^-}^{(1)}$ | 1.614 | -   | -                    | -                             | $7.63 \cdot 10^{-3}$  | -   |

Annexe A : Valeurs des paramètres inconnus du modèle de Pitzer

Tableau 10 – Paramètres d’interactions de Pitzer pour le système  $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ .

|                                    | <i>a</i>             | C.I                | <i>b</i>              | C.I   | <i>c</i>              | C.I   |
|------------------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|---|-----------------------|---|
| $\beta_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(0)}$  | -2.471               | [-3.00 ; -1.934]   | 0.007                 | [0.004 ; 0.010]                               | 0.01                  | -   |
| $\beta_{HSO_4^-,H^+}^{(0)}$        | 1.046                | [0.518 ; 1.573]    | -0.002                | [-0.003 ; -0.001]                             | 0.01                  | -   |
| $\beta_{SO_4^{2-},H^+}^{(0)}$      | -8.001               | [-9.665 ; -6.336]  | 0.01                  | -   | 1684.0                | [1221.1 ; 2147.04]                          |
| $\beta_{Mg^{2+},SO_4^{2-}}^{(0)}$  | 0.205                | [0.124 ; 0.286]    | -951.0                | -   | $-2.34 \cdot 10^{-4}$ | -   |
| $\beta_{HSO_4^-,K^+}^{(0)}$        | -0.0003              | -                  | $-3.17 \cdot 10^{-7}$ | $[-2.77 \cdot 10^{-7} ; -3.57 \cdot 10^{-7}]$ | $6.65 \cdot 10^{-7}$  | $[4.47 \cdot 10^{-7} ; 8.83 \cdot 10^{-7}]$ |
| $\beta_{HSO_4^-,Mg^{2+}}^{(0)}$    | 0.474                | [0.110 ; 0.546]    | -                     | -   | -                     | -   |
| $\beta_{K^+,SO_4^{2-}}^{(0)}$      | $3.17 \cdot 10^{-2}$ | -                  | -                     | -   | $9.28 \cdot 10^{-4}$  | -   |
| $\beta_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(1)}$  | -254.8               | [-312.8 ; -196.8]  | 0.405                 | [0.341 ; 0.468]                               | $3.9 \cdot 10^4$      | $[3.1 \cdot 10^4 ; 4.8 \cdot 10^4]$         |
| $\beta_{HSO_4^-,H^+}^{(1)}$        | -296.9               | [-489.1 ; -104.8]  | 0.453                 | [0.341 ; 0.564]                               | $4.8 \cdot 10^4$      | $[2.7 \cdot 10^4 ; 7.0 \cdot 10^4]$         |
| $\beta_{SO_4^{2-},H^+}^{(1)}$      | 8.039                | [4.879 ; 11.19]    | -0.023                | [-0.032 ; -0.013]                             | 0.01                  | -   |
| $\beta_{Mg^{2+},SO_4^{2-}}^{(1)}$  | 3.354                | [2.102 ; 4.606]    | $-5.78 \cdot 10^3$    | -   | $-1.48 \cdot 10^{-1}$ | -   |
| $\beta_{HSO_4^-,K^+}^{(1)}$        | 0.173                | -                  | -                     | -   | -                     | -   |
| $\beta_{HSO_4^-,Mg^{2+}}^{(1)}$    | 1.729                | -                  | -                     | -   | -                     | -   |
| $\beta_{K^+,SO_4^{2-}}^{(1)}$      | 0.756                | -                  | $-1.514 \cdot 10^4$   | -   | 0.1091                | -   |
| $\psi_{H^+,HSO_4^-,SO_4^{2-}}$     | 1.696                | [1.142 ; 2.249]    | -0.003                | [-0.004 ; -0.002]                             | -277.209              | [-335.9 ; -218.4]                           |
| $\psi_{H^+,HSO_4^-,K^+}$           | -0.0265              | [-0.046 ; -0.0174] | -                     | -   | -                     | -   |
| $\psi_{H^+,HSO_4^-,Mg^{2+}}$       | -0.0178              | -                  | $2.13 \cdot 10^{-7}$  | $[0.07 \cdot 10^{-7} ; 4.19 \cdot 10^{-7}]$   | -                     | -   |
| $\psi_{H^+,K^+,SO_4^{2-}}$         | 0.197                | [0.068 ; 0.326]    | -                     | -   | -                     | -   |
| $\psi_{HSO_4^-,K^+,SO_4^{2-}}$     | -0.0677              | -                  | -                     | -   | -                     | -   |
| $\psi_{HSO_4^-,Mg^{2+},SO_4^{2-}}$ | -0.042               | -                  | $5.44 \cdot 10^{-8}$  | $[3.11 \cdot 10^{-8} ; 7.77 \cdot 10^{-8}]$   | -                     | -   |
| $\psi_{K^+,Mg^{2+},SO_4^{2-}}$     | -0.048               | -                  | -                     | -   | -                     | -   |

Tableau 11 – Paramètres d’interactions de Pitzer pour le système  $FeSO_4-H_2SO_4-H_2O$ .

|                                   | <i>a</i> | C.I               | <i>b</i> | C.I               | <i>c</i>              | C.I   |
|-----------------------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|-----------------------|---|
| $\beta_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(0)}$ | -2.471   | [-3.00 ; -1.934]  | 0.007    | [0.004 ; 0.010]   | 0.01                  | -   |
| $\beta_{HSO_4^-,H^+}^{(0)}$       | 1.046    | [0.518 ; 1.573]   | -0.002   | [-0.003 ; -0.001] | 0.01                  | -   |
| $\beta_{SO_4^{2-},H^+}^{(0)}$     | -8.001   | [-9.665 ; -6.336] | 0.01     | -                 | 1684.0                | [1221.1 ; 2147.04]                            |
| $\beta_{Fe^{2+},HSO_4^-}^{(0)}$   | 0.427    | [0.354 ; 0.500]   | -        | -                 | $-1.05 \cdot 10^{-8}$ | $[-2.07 \cdot 10^{-8} ; -0.03 \cdot 10^{-8}]$ |
| $\beta_{Fe^{2+},SO_4^{2-}}^{(0)}$ | 0.256    | -                 | -        | -                 | -                     | -   |
| $\beta_{HSO_4^-,SO_4^{2-}}^{(1)}$ | -254.8   | [-312.8 ; -196.8] | 0.405    | [0.341 ; 0.468]   | $3.9 \cdot 10^4$      | $[3.1 \cdot 10^4 ; 4.8 \cdot 10^4]$           |
| $\beta_{HSO_4^-,H^+}^{(1)}$       | -296.9   | [-489.1 ; -104.8] | 0.453    | [0.341 ; 0.564]   | $4.8 \cdot 10^4$      | $[2.7 \cdot 10^4 ; 7.0 \cdot 10^4]$           |
| $\beta_{SO_4^{2-},H^+}^{(1)}$     | 8.039    | [4.879 ; 11.19]   | -0.023   | [-0.032 ; -0.013] | 0.01                  | -   |
| $\beta_{Fe^{2+},HSO_4^-}^{(1)}$   | 3.48     | [1.716 ; 5.784]   | -        | -                 | -                     | -   |
| $\beta_{Fe^{2+},SO_4^{2-}}^{(1)}$ | 3.063    | -                 | -        | -                 | -                     | -   |
| $\psi_{H^+,HSO_4^-,SO_4^{2-}}$    | 1.696    | [1.142 ; 2.249]   | -0.003   | [-0.004 ; -0.002] | -277.209              | [-335.9 ; -218.4]                             |

Tableau 12 – Paramètres d’interactions de Pitzer pour le système  $NaSO_4 - NaCl - H_2O$ .

|                                      | $a$            | C.I                      | $b$             | C.I                        | $c$               | C.I                         |
|--------------------------------------|----------------|--------------------------|-----------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| $\beta_{H_2SO_4^-, SO_4^{2-}}^{(0)}$ | -2.471         | [-3.00 ; -1.934]         | 0.007           | [0.004 ; 0.010]            | 0.01              | -                           |
| $\beta_{H_2SO_4^-, H^+}^{(0)}$       | 1.046          | [0.518 ; 1.573]          | -0.002          | [-0.003 ; -0.001]          | 0.01              | -                           |
| $\beta_{SO_4^{2-}, H^+}^{(0)}$       | -8.001         | [-9.665 ; -6.336]        | 0.01            | -                          | 1684.0            | [1221.1 ; 2147.04]          |
| $\beta_{Cl^-, H^+}^{(0)}$            | 0.177          | [0.122 ; 0.232]          | $-1.39.10^{-8}$ | $[-2.77 ; -0.02].10^{-8}$  | $-3.08.10^{-4}$   | -                           |
| $\beta_{Cl^-, Na^+}^{(0)}$           | $7.53.10^{-2}$ | -                        | 9598.4          | -                          | $-5.87.10^{-2}$   | -                           |
| $\beta_{H_2SO_4^-, Na^+}^{(0)}$      | 0.0454         | -                        | -               | -                          | -                 | -                           |
| $\beta_{Na^+, SO_4^{2-}}^{(0)}$      | $2.73.10^{-2}$ | [1.03 ; 4.43]. $10^{-2}$ | -               | -                          | $9.89.10^{-4}$    | [0.796 ; 1.18]. $10^{-3}$   |
| $\beta_{H_2SO_4^-, SO_4^{2-}}^{(1)}$ | -254.8         | [-312.8 ; -196.8]        | 0.405           | [0.341 ; 0.468]            | $3.9.10^4$        | [ $3.1.10^4$ ; $4.8.10^4$ ] |
| $\beta_{H_2SO_4^-, H^+}^{(1)}$       | -296.9         | [-489.1 ; -104.8]        | 0.453           | [0.341 ; 0.564]            | $4.8.10^4$        | [ $2.7.10^4$ ; $7.0.10^4$ ] |
| $\beta_{SO_4^{2-}, H^+}^{(1)}$       | 8.039          | [4.879 ; 11.19]          | -0.023          | [-0.032 ; -0.013]          | 0.01              | -                           |
| $\beta_{Cl^-, H^+}^{(1)}$            | 0.294          | -                        | $1.17.10^{-8}$  | [0.01 ; 2.33]. $10^{-8}$   | $1.419.10^{-4}$   | -                           |
| $\beta_{Cl^-, Na^+}^{(1)}$           | 0.276          | [0.165 ; 0.387]          | $1.377.10^4$    | -                          | $-6.9512.10^{-2}$ | -                           |
| $\beta_{H_2SO_4^-, Na^+}^{(1)}$      | 0.398          | [0.189 ; 0.607]          | -               | -                          | -                 | -                           |
| $\beta_{Na^+, SO_4^{2-}}^{(1)}$      | 0.956          | -                        | $2.663.10^3$    | -                          | $1.158.10^{-2}$   | -                           |
| $\psi_{H^+, H_2SO_4^-, SO_4^{2-}}$   | 1.696          | [1.142 ; 2.249]          | -0.003          | [-0.004 ; -0.002]          | -277.209          | [-335.9 ; -218.4]           |
| $\psi_{Cl^-, H^+, Na^+}$             | -0.004         | [-0.008 ; -0.001]        | -               | -                          | -                 | -                           |
| $\psi_{Cl^-, HSO_4^-, H^+}$          | 0.0130         | -                        | $1.17.10^{-8}$  | [0.01 ; 2.33]. $10^{-8}$   | -                 | -                           |
| $\psi_{Cl^-, HSO_4^-, Na^+}$         | -0.006         | -                        | -               | -                          | -                 | -                           |
| $\psi_{Cl^-, Na^+, SO_4^{2-}}$       | -              | -                        | -               | -                          | -                 | -                           |
| $\psi_{H^+, H_2SO_4^-, Na^+}$        | -0.0129        | -                        | $0.17.10^{-8}$  | [0.012 ; 0.328]. $10^{-8}$ | -                 | -                           |
| $\psi_{H_2SO_4^-, Na^+, SO_4^{2-}}$  | -0.0094        | -                        | -               | -                          | -                 | -                           |



Tableau 13 – Paramètres d’interactions de Pitzer pour le système  $MgSO_4-MgCl_2-H_2O$ .

|                                      | a       | C.I               | b                       | C.I  | c                      | C.I  |
|--------------------------------------|---------|-------------------|-------------------------|--|------------------------|--|
| $\beta_{HSO_4^-, SO_4^{2-}}^{(0)}$   | -2.471  | [-3.00 ; -1.934]  | 0.007                   | [0.004 ; 0.010]                                    | 0.01                   | -  |
| $\beta_{HSO_4^-, H^+}^{(0)}$         | 1.046   | [0.518 ; 1.573]   | -0.002                  | [-0.003 ; -0.001]                                  | 0.01                   | -  |
| $\beta_{SO_4^{2-}, H^+}^{(0)}$       | -8.001  | [-9.665 ; -6.336] | 0.01                    | -  | 1684.0                 | [1221.1 ; 2147.04]                           |
| $\beta_{Mg^{2+}, SO_4^{2-}}^{(0)}$   | 0.205   | [0.124 ; 0.286]   | -951.0                  | -  | -2.34.10 <sup>-4</sup> | -  |
| $\beta_{HSO_4^-, Mg^{2+}}^{(0)}$     | 0.474   | [0.110 ; 0.838]   | -                       | -  | -                      | -  |
| $\beta_{Cl^-, Mg^{2+}}^{(0)}$        | 0.351   | -                 | -                       | -  | -9.32.10 <sup>-4</sup> | -  |
| $\beta_{Cl^-, H^+}^{(0)}$            | 0.177   | [0.122 ; 0.232]   | -1.395.10 <sup>-8</sup> | [-2.77.10 <sup>-8</sup> ; -0.02.10 <sup>-8</sup> ] | -3.08.10 <sup>-4</sup> | -  |
| $\beta_{HSO_4^-, SO_4^{2-}}^{(1)}$   | -254.8  | [-312.8 ; -196.8] | 0.405                   | [0.341 ; 0.468]                                    | 3.9.10 <sup>4</sup>    | [3.1.10 <sup>4</sup> ; 4.8.10 <sup>4</sup> ] |
| $\beta_{HSO_4^-, H^+}^{(1)}$         | -296.9  | [-489.1 ; -104.8] | 0.453                   | [0.341 ; 0.564]                                    | 4.8.10 <sup>4</sup>    | [2.7.10 <sup>4</sup> ; 7.0.10 <sup>4</sup> ] |
| $\beta_{SO_4^{2-}, H^+}^{(1)}$       | 8.039   | [4.879 ; 11.19]   | -0.023                  | [-0.032 ; -0.013]                                  | 0.01                   | -  |
| $\beta_{Mg^{2+}, SO_4^{2-}}^{(1)}$   | 3.354   | [2.102 ; 4.606]   | -5.78.10 <sup>3</sup>   | -  | -1.48.10 <sup>-1</sup> | -  |
| $\beta_{HSO_4^-, Mg^{2+}}^{(1)}$     | 1.729   | -                 | -                       | -  | -                      | -  |
| $\beta_{Cl^-, Mg^{2+}}^{(1)}$        | 1.65    | -                 | -2.78.10 <sup>-7</sup>  | [-3.55.10 <sup>-7</sup> ; -2.01.10 <sup>-7</sup> ] | -1.09.10 <sup>-2</sup> | -  |
| $\beta_{Cl^-, H^+}^{(1)}$            | 0.294   | -                 | 1.17.10 <sup>-8</sup>   | [0.01.10 <sup>-8</sup> ; 2.33.10 <sup>-8</sup> ]   | 1.419.10 <sup>-4</sup> | -  |
| $\psi_{H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}}$     | 1.696   | [1.142 ; 2.249]   | -0.003                  | [-0.004 ; -0.002]                                  | -277.209               | [-335.9 ; -218.4]                            |
| $\psi_{Cl^-, H^+, Mg^{2+}}$          | -0.011  | -                 | -                       | -  | -                      | -  |
| $\psi_{Cl^-, HSO_4^-, H^+}$          | 0.0130  | -                 | 1.17.10 <sup>-8</sup>   | [0.01 ; 2.33].10 <sup>-8</sup>                     | -                      | -  |
| $\psi_{Cl^-, Mg^{2+}, SO_4^{2-}}$    | -0.008  | -                 | 32.63                   | -  | -                      | -  |
| $\psi_{H^+, HSO_4^-, Mg^{2+}}$       | -0.0178 | -                 | 2.13.10 <sup>-7</sup>   | [0.07 ; 4.18].10 <sup>-7</sup>                     | -                      | -  |
| $\psi_{HSO_4^-, Mg^{2+}, SO_4^{2-}}$ | -0.042  | -                 | 5.44.10 <sup>-8</sup>   | [3.11.10 <sup>-8</sup> ; 7.77.10 <sup>-8</sup> ]   | -                      | -  |

# Annexe B : Modèle d'optimisation multicritère

— Fonctions objectifs

$$\max_x - f_1(x) \tag{1}$$

$$f_2(x) \geq \epsilon \tag{2}$$

Avec :

$$f_1(x) = \frac{1}{3} \sum_j \log \left( a_{Ca^{2+}}(x) \cdot a_{HPO_4^{2-}}(x) \cdot a_{H_2O}^2(x) \cdot k_{s_1}^{-1} \right)^j \tag{3}$$

$$f_2(x) = \frac{1}{3} \sum_j \log \left( a_{Ca^{2+}}(x) \cdot a_{SO_4^{2-}}(x) \cdot a_{H_2O}(x)^2 \cdot k_{s_2}^{-1} \right)^j \tag{4}$$

$$a_i(x) = m_i(x) \cdot \gamma_i(x) \tag{5}$$

— Vecteur des variables de décision  $x$  :

$$x = [Sc; w_1; w_2; w_3; Q_{cool}] \tag{6}$$

— Contraintes d'égalité :

— Bilans de matière :

$$(S)^{tot} = m_{SO_4^{2-}}(x) + m_{HSO_4^-}(x) + m_{CaSO_4}(x) \tag{7}$$

$$(P)^{tot} = m_{H_3PO_4}(x) + m_{H_2PO_4^-}(x) + m_{HPO_4^{2-}}(x) + 2 \cdot m_{H_5P_2O_8^-}(x) \tag{8}$$

$$(F)^{tot} = m_{HF}(x) + m_{F^-}(x) + 2.m_{HF_2^-}(x) \quad (9)$$

$$(Si)^{tot} = m_{H_2SiF_6}(x) + m_{SiF_6^-}(x) \quad (10)$$

$$(Ca)^{tot} = m_{Ca^{2+}}(x) + m_{CaSO_4}(x) \quad (11)$$

— Bilans d'électroneutralité

$$\begin{aligned} m_{H^+}(x) + 2.m_{Ca^{2+}}(x) &= m_{HSO_4^-}(x) + 2.m_{SO_4^{2-}}(x) + m_{H_2PO_4^-}(x) \\ &+ 2.m_{HPO_4^{2-}}(x) + m_{H_5P_2O_8^-}(x) + m_{F^-}(x) + m_{HF_2^-}(x) + m_{SiF_6^-}(x) \end{aligned} \quad (12)$$

— Constantes d'équilibre

$$k_1 = \frac{m_{H^+}(x)m_{SO_4^{2-}}(x)}{m_{HSO_4^-}(x)} \cdot \frac{\gamma_{H^+}(x)\gamma_{SO_4^{2-}}(x)}{\gamma_{HSO_4^-}(x)} \quad (13)$$

$$k_2 = \frac{m_{H^+}(x)m_{H_2PO_4^-}(x)}{m_{H_3PO_4}(x)} \cdot \frac{\gamma_{H^+}(x)\gamma_{H_2PO_4^-}(x)}{\gamma_{H_3PO_4}(x)} \quad (14)$$

$$k_3 = \frac{m_{H^+}(x)m_{HPO_4^{2-}}(x)}{m_{H_2PO_4^-}(x)} \cdot \frac{\gamma_{H^+}(x)\gamma_{HPO_4^{2-}}(x)}{\gamma_{H_2PO_4^-}(x)} \quad (15)$$

$$k_4 = \frac{m_{H_5P_2O_8^-}(x)}{m_{H_3PO_4}(x)m_{H_2PO_4^-}(x)} \cdot \frac{\gamma_{H_5P_2O_8^-}(x)}{\gamma_{H_3PO_4}(x)\gamma_{H_2PO_4^-}(x)} \quad (16)$$

$$k_5 = \frac{m_{H^+}(x)m_{F^-}(x)}{m_{HF}(x)} \cdot \frac{\gamma_{H^+}(x)\gamma_{F^-}(x)}{\gamma_{HF}(x)} \quad (17)$$

$$k_6 = \frac{m_{HF_2^-}(x)}{m_{HF}(x)m_{F^-}(x)} \cdot \frac{\gamma_{HF_2^-}(x)}{\gamma_{HF}(x)\gamma_{F^-}(x)} \quad (18)$$

$$\frac{m_{H^+}^2(x)m_{SiF_6^{2-}}(x)}{m_{H_2SiF_6}(x)} \cdot \frac{\gamma_{H^+}^2(x)\gamma_{SiF_6^{2-}}(x)}{\gamma_{H_2SiF_6}(x)} \quad (19)$$

$$k_8 = \frac{m_{CaSO_4}(x)}{m_{Ca^{2+}}(x)m_{SO_4^{2-}}(x)} \cdot \frac{\gamma_{CaSO_4}(x)}{\gamma_{Ca^{2+}}(x)\gamma_{SO_4^{2-}}(x)} \quad (20)$$

— Modèle de Pitzer pour calculer  $\gamma_i$

$$\ln(\gamma_i) = \frac{z_i^2}{2}f + 2 \sum_j m_j(x) \lambda_{i,j}(I) + z_i^2 \sum_j m_j(x) m_k(x) \lambda'_{j,k}(I) \quad (21)$$

$$+ 3 \sum_{j,k} m_i(x) m_j(x) m_k(x) \psi_{i,j,k}$$

$$f = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + I^{0.5}) \quad (22)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i(x) z_i^2, \quad \lambda'_{i,j} = \frac{d\lambda_{i,j}}{dI}, \quad m_i(x) = \frac{n_i(x)}{n_w(x)} \quad (23)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_0 d_w / 1000)^{\frac{1}{2}} (e^2 D k T)^{\frac{3}{2}} \quad (24)$$

— Bilans de chaleur

$$Q_H(x) + Q_{AG}(x) + Q_{R+D}(x) = Q_{cool}(x) + Q_{out}(x) + Q_{loss}(x) \quad (25)$$

$$Q_H(x) = Q_{sa}(x) + Q_{ps}(x) + Q_{rph}(x) \quad (26)$$

$$Q_{out}(x) = V_{out}(x) \rho_{out} C_{p_{out}}(x) (T_{out} - T_0) \quad (27)$$

$$Q_{sa}(x) = m_{sa}(x) C_{p_{sa}}(x) (T_{sa} - T_0) \quad (28)$$

$$Q_{ps}(x) = V_{ps}(x) \rho_{ps} C_{p_{ps}}(x) (T_{ps} - T_0) \quad (29)$$

$$Q_{rph}(x) = V_{rph}(x) \rho_{rph} C_{p_{rph}}(x) (T_{rph} - T_0) \quad (30)$$

— Somme des taux de distribution d'acide sulfurique :

$$w_1 + w_2 + w_3 = 1 \quad (31)$$

— Contraintes d'inégalité

$$1 \% \leq S_c(x) \leq 3 \% \quad (32)$$

$$T \leq 355 K \quad (33)$$

$$0 \leq m_i(x) \quad (34)$$



# Bibliographie

- ABUTAYEH, M. & CAMPBELL, S. W. (2009). Predicting the citrate soluble loss of the dihydrate process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(18), 8670-8677. <https://doi.org/10.1021/ie900183m>
- AL-FARISS, T., RAZIK, S. A., GHASEM, N. M., ABDELALAEEM, F. & ELNASHAIE, S. S. (1993). Computer program for the mass and heat balance calculations for the wet process phosphoric acid (hemi-hydrate) and its applications to Saudi phosphate rock. *Fertilizer research*, 35(3), 169-175. <https://doi.org/10.1007/BF00750635>
- AL-THYABAT, S. & ZHANG, P. (2015). In-line extraction of REE from Dihydrate (DH) and HemiDihydrate (HDH) wet processes. *Hydrometallurgy*, 153, 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.010>
- AMIN, M., ALI, M., KAMAL, H., YOUSSEF, A. & AKL, M. (2010). Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols. *Hydrometallurgy*, 105(1-2), 115-119. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.007>
- ANDALIBI, M. R., KUMAR, A., SRINIVASAN, B., BOWEN, P., SCRIVENER, K., LUDWIG, C. & TESTINO, A. (2018). On the mesoscale mechanism of synthetic calcium-silicate-hydrate precipitation : a population balance modeling approach. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(2), 363-373. <https://doi.org/10.1039/C7TA08784E>
- ANDALIBI, M. R., BOWEN, P., CARINO, A. & TESTINO, A. (2020). Global uncertainty-sensitivity analysis on mechanistic kinetic models : From model assessment to theory-driven design of nanoparticles. *Computers & Chemical Engineering*, 140, 106971. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106971>
- ARCHER, D. G. & RARD, J. A. (1998). Isopiestic Investigation of the Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous MgSO<sub>4</sub> and the Solubility of MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (cr) at 298.15 K : Thermodynamic Properties of the MgSO<sub>4</sub>+ H<sub>2</sub>O System to 440 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(5), 791-806. <https://doi.org/10.1021/je980047o>
- AWBERY, J. & GRIFFITHS, E. (1940). The thermal capacity of pure iron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 174(956), 1-15. <https://doi.org/10.1098/rspa.1940.0001>
- AZAROUAL, M. [Mohamed], KERVEVAN, C., LASSIN, A., ANDRÉ, L., AMALHAY, M., KHAMAR, L. & GUENDOUZI, M. E. (2012). Thermo-kinetic and physico-chemical modeling of processes generating scaling problems in phosphoric acid and fertilizers production industries. *Procedia Engineering*, 46, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.447>

- AZIMI, G. & PAPANGELAKIS, V. (2010). The solubility of gypsum and anhydrite in simulated laterite pressure acid leach solutions up to 250 C. *Hydrometallurgy*, 102(1-4), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.12.009>
- BAILEY, C., TAYLOR, G., CROSS, M. & CHOW, P. (1999). Discretisation procedures for multi-physics phenomena. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 103(1), 3-17. [https://doi.org/10.1016/S0377-0427\(98\)00236-2](https://doi.org/10.1016/S0377-0427(98)00236-2)
- BAKER, L. E., PIERCE, A. C. & LUKS, K. D. (1982). Gibbs energy analysis of phase equilibria. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22(05), 731-742. <https://doi.org/10.2118/9806-PA>
- BAKIR, T. (2006). *Estimation d'un procédé de cristallisation en batch* (thèse de doct.). Université Claude Bernard-Lyon I.
- BALL, J. W. & NORDSTROM, D. K. (1991). *WATEQ4F—User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters* (rapp. tech.).
- BAPTISTE, B. (2021). Choix d'un modèle thermodynamique et simulation. *emse*.
- BARBIER, E., COSTE, M., GENIN, A., JUNG, D., LEMOINE, C., LOGETTE, S. & MUHR, H. (2009). Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of gypsum. *Chemical Engineering Science*, 64(2), 363-369. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.10.036>
- BECKER, P. (1983). Phosphates and phosphoric acid.
- BECKER, P. (1989). *Phosphates and phosphoric acid : raw materials, technology, and economics of the wet process. revised and expanded.* (T. 6). Marcel Dekker, Inc.
- BELOTTI, P., LEE, J., LIBERTI, L., MARGOT, F. & WÄCHTER, A. (2009). Branching and bounds tightening techniques for non-convex MINLP. *Optimization Methods & Software*, 24(4-5), 597-634. <https://doi.org/10.1080/10556780903087124>
- BENYAHIA, B. (2009). *Modélisation, expérimentation et optimisation multicritère d'un procédé de copolymérisation en émulsion en présence d'un agent de transfert de chaîne* (thèse de doct.). Institut National Polytechnique de Lorraine.
- BENYAHIA, B. (2018). Applications of a plant-wide dynamic model of an integrated continuous pharmaceutical plant : design of the recycle in the case of multiple impurities. *Computer Aided Chemical Engineering* (p. 141-157). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63963-9.00006-3>
- BENYAHIA, B. et al. (2019). Estimability analysis and parameter identification for a batch emulsion copolymerization reactor in the presence of a chain transfer agent.
- BENYAHIA, B., ANANDAN, P. D. & RIELLY, C. (2021). Control of Batch and Continuous Crystallization Processes using Reinforcement Learning. *Computer Aided Chemical Engineering* (p. 1371-1376). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88506-5.50211-4>
- BENYAHIA, B., BANDULASENA, M. V., BANDULASENA, H. H. & VLADISAVLJEVIĆ, G. T. (2021). Experimental and computational analysis of mixing inside droplets for microfluidic fabrication of gold nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(38), 13967-13978.
- BENYAHIA, B., LATIFI, A. M., FONTEIX, C. & PLA, F. (2013). Emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent. Part 2 :

- Parameters estimability and confidence regions. *Chemical Engineering Science*, 90, 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.013>
- BENYAHIA, B., LATIFI, M. A. [M Abderrazak], FONTEIX, C. & PLA, F. (2009). Modeling and optimization of fed-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.013>
- BENYAHIA, B., LATIFI, M. A. [M Abderrazak], FONTEIX, C., PLA, F. & NACEF, S. (2010). Emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent. : Part 1 : Modelling and experimentation of batch and fedbatch processes. *Chemical Engineering Science*, 65(2), 850-869.
- BENYAHIA, B., LATIFI, M. A. [Mohamed Abderrazak], FONTEIX, C. & PLA, F. (2011). Modeling and Multiobjective Optimization of A Fed-Batch Emulsion Copolymerization Process to Control the Resulting Particles Core-Shell Morphology. *Macromolecular Symposia*, 302(1), 142-150. <https://doi.org/10.1002/masy.201000071>
- BHARATHI, G., PRABHAKARAN, D. & KANNADASAN, T. (2013). Analysis and Simulation of Dihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid (Reactor Section). *Am. J. Eng. Res*, 2, 1-8. <https://doi.org/10.1007/BF02697694>
- BHARMORIA, P., GEHLOT, P. S., GUPTA, H. & KUMAR, A. (2014). Temperature-dependent solubility transition of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in water and the effect of NaCl therein : solution structures and salt water dynamics. *The journal of physical chemistry B*, 118(44), 12734-12742. <https://doi.org/10.1021/jp507949h>
- BICHRI, A., KAMZON, M. A. & ABDERAFFI, S. (2020). Artificial neural network to predict the performance of the phosphoric acid production. *Procedia Computer Science*, 177, 444-449. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2020.10.060>
- BICHRI, A., KAMZON, M. A. & ABDERAFFI, S. (2022). Modelling and optimization of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> losses in phosphoric acid attack and filtration process. *Materials Today : Proceedings*, 51, 1998-2004.
- BIRKY, B. K. (2017). Phosphorus and Phosphates. *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology* (p. 1211-1239). Springer.
- BOUCHKIRA, I. (2022). Sensitivity, Estimability and Parameter Identification of a Mathematical Covid-19 Epidemic Model. *Authorea Preprints*. <https://doi.org/10.22541/au.164864726.61707364/v1>
- BOUCHKIRA, I., BENJELLOUN, S., KHAMAR, L. & LATIFI, A. M. (2021). Thermodynamic-based model for the prediction of the fouling phenomena in a wet phosphoric acid process. *Chemical Engineering Transactions*, 86, 1273-1278. <https://doi.org/10.3303/CET2186213>
- BOUCHKIRA, I. & EL FARIQ, Y. (2017). *Improvement of the 28 % phosphoric acid production units*. MSc thesis, ENSA, Khouribga, Morocco.
- BOUCHKIRA, I., LATIFI, A. M., KHAMAR, L. & BENJELLOUN, S. (2021a). Global sensitivity based estimability analysis for the parameter identification of Pitzer's thermodynamic model. *Reliability Engineering & System Safety*, 207, 107263. <https://doi.org/10.1016/j.ress.2020.107263>
- BOUCHKIRA, I., LATIFI, A. M., KHAMAR, L. & BENJELLOUN, S. (2021b). Multi-objective optimization of the digestion tank of an industrial phosphoric acid manufacturing



- process. *2020 6th IEEE Congress on Information Science and Technology (CiSt)*, 389-394. <https://doi.org/10.1109/CiSt49399.2021.9357206>
- BOUCHKIRA, I., LATIFI, A. M., KHAMAR, L. & BENJELLOUN, S. (2021c). Process modeling and multi-criteria optimization of an industrial phosphoric acid wet-process. *50*, 499-504. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88506-5.50079-6>
- BOUCHKIRA, I., LATIFI, A. M., KHAMAR, L. & BENJELLOUN, S. (2022). Modeling and multi-objective optimization of the digestion tank of an industrial process for manufacturing phosphoric acid by wet process. *Computers & Chemical Engineering*, *156*, 107536. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107536>
- BRADY, R., MCTIGUE, P. & VERITY, B. (1994). Equilibria in moderately concentrated aqueous hydrogen fluoride solutions. *Journal of fluorine chemistry*, *66*(1), 63-67. [https://doi.org/10.1016/0022-1139\(93\)02895-L](https://doi.org/10.1016/0022-1139(93)02895-L)
- BROMLEY, L. A. (1973). Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, *19*(2), 313-320. <https://doi.org/10.1002/aic.690190216>
- BUDZ, J. A., JONES, A. & MULLIN, J. W. (2007). Effect of selected impurities on the continuous precipitation of calcium sulphate (gypsum). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *36*, 153-161.
- BULLOUGH, W., CANNING, T. & STRAWBRIDGE, M. (1952). The solubility of ferrous sulphate in aqueous solutions of sulphuric acid. *Journal of Applied Chemistry*, *2*(12), 703-707. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010021207>
- CARDENAS, C., FARRUSSENG, D., DANIEL, C. & AUBRY, R. (2022). Modeling of equilibrium water vapor adsorption isotherms on activated carbon, alumina and hopcalite. *Fluid Phase Equilibria*, 113520. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113520>
- CARDENAS, C., MARSTEAU, S., SIGOT, L., VALLIÈRES, C. & LATIFI, A. M. (2020). Analysis of an Industrial Adsorption Process based on Ammonia Chemisorption : Modeling and Simulation. *Computer Aided Chemical Engineering* (p. 625-630). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50105-1>
- CARDENAS, C., LATIFI, A. M., VALLIÈRES, C., MARSTEAU, S. & SIGOT, L. (2021). Analysis of an industrial adsorption process based on ammonia chemisorption : modeling and simulation, 107474. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107474>
- CAUVAIN & YOUNG. (2009). *Bakery food manufacture and quality : water control and effects*. John Wiley & Sons.
- CHANG, C.-K. & LIN, S.-T. (2019). Extended Pitzer–Debye–Hückel Model for Long-Range Interactions in Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *65*(3), 1019-1027. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00368>
- CHEN, C.-C., BOKIS, C. P. & MATHIAS, P. (2001). Segment-based excess Gibbs energy model for aqueous organic electrolytes. *AIChE Journal*, *47*(11), 2593-2602. <https://doi.org/10.1002/aic.690471122>
- CHEN, C.-C., BRITT, H. I., BOSTON, J. & EVANS, L. (1982). Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I : Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE Journal*, *28*(4), 588-596. <https://doi.org/10.1002/aic.690280410>

- CHEN, C.-C. & SONG, Y. (2004). Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems. *AIChE Journal*, 50(8), 1928-1941. <https://doi.org/10.1002/aic.10151>
- CHERIF, M., MGAIDI, A., AMMAR, M. N., ABDERRABBA, M. & FÜRST, W. (2000). Modelling of the equilibrium properties of the system H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O : representation of VLE and liquid phase composition. *Fluid Phase Equilibria*, 175(1-2), 197-212. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00458-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00458-1)
- CHERIF, M., MGAIDI, A., AMMAR, M. N., ABDERRABBA, M. & FÜRST, W. (2002a). Representation of VLE and liquid phase composition with an electrolyte model : application to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. *Fluid phase equilibria*, 194, 729-738. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00688-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00688-4)
- CHERIF, M., MGAIDI, A., AMMAR, M. N., ABDERRABBA, M. & FÜRST, W. (2002b). Representation of VLE and liquid phase composition with an electrolyte model : application to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. *Fluid phase equilibria*, 194, 729-738. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00688-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00688-4)
- CHERIF, M., MGAIDI, A., AMMAR, M. N., ABDERRABBA, M. & FÜRST, W. (2002c). Representation of VLE and liquid phase composition with an electrolyte model : application to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. *Fluid phase equilibria*, 194, 729-738. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00688-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00688-4)
- CHIDAMBARAM, S., KARMEGAM, U., SASIDHAR, P., PRASANNA, M. V., MANIVANNAN, R., ARUNACHALAM, S., MANIKANDAN, S. & ANANDHAN, P. (2011). Significance of saturation index of certain clay minerals in shallow coastal groundwater, in and around Kalpakkam, Tamil Nadu, India. *Journal of earth system science*, 120(5), 897-909.
- CHO, H. J., YEO, Y.-K., PARK, W. H. & MOON, B. K. (1996). Modeling and simulation of a wet hemihydrate phosphoric acid process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 13(6), 585-595. <https://doi.org/10.1007/BF02706025>
- CHOW, R., BLINDT, R., CHIVERS, R. & POVEY, M. (2005). A study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound. *Ultrasonics*, 43(4), 227-230. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.06.006>
- CHRISTIDES, S. & BARR, A. (1984). One-dimensional theory of cracked Bernoulli-Euler beams. *International Journal of Mechanical Sciences*, 26(11-12), 639-648. [https://doi.org/10.1016/0020-7403\(84\)90017-1](https://doi.org/10.1016/0020-7403(84)90017-1)
- CHRISTOFFERSEN, J., CHRISTOFFERSEN, M. R. & JOHANSEN, T. (1996). Kinetics of growth and dissolution of fluorapatite. *Journal of crystal growth*, 163(3), 295-303. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00962-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00962-0)
- CHRISTOV, C. (2000). Thermodynamic study of the Na-Cu-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at the temperature 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(3), 285-295. <https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0564>
- CHRISTOV, C. (2001). Thermodynamic study of the K- Mg- Al- Cl- SO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O system at the temperature 298.15 K. *Calphad*, 25(3), 445-454. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00063-3)
- CHRISTOV, C., DICKSON, A. G. & MOLLER, N. (2007). Thermodynamic Modeling of Aqueous Aluminum Chemistry and Solid-Liquid Equilibria to High Solution Concentration and Temperature. I. The Acidic H-Al-Na-K-Cl-H<sub>2</sub>O System from 0 to 100

- C. *Journal of Solution Chemistry*, 36(11), 1495-1523. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9191-9>
- CHRISTOV, C. & MOLLER, N. (2004). Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6), 1309-1331. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.08.017>
- CLEGG, S. L. & BRIMBLECOMBE, P. (1995). Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol kg<sup>-1</sup> aqueous sulfuric acid from < 200 to 328 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(1), 43-64. <https://doi.org/10.1021/je00017a012>
- CLEGG, S. L., RARD, J. A. & PITZER, K. S. (1994). Thermodynamic properties of 0-6 mol kg<sup>-1</sup> aqueous sulfuric acid from 273.15 to 328.15 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(13), 1875-1894. <https://doi.org/10.1039/FT9949001875>
- CZYZYK, J., WISNIEWSKI, T. & WRIGHT, S. J. (1999). Optimization case studies in the NEOS Guide. *SIAM review*, 41(1), 148-163. <https://doi.org/10.1137/S0036144598334874>
- DAVIES, C. W. (1938). The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2093-2098. <https://doi.org/10.1039/JR9380002093>
- DEB, K. (2014). Multi-objective optimization. Search methodologies. *Search Methodologies*. New York : Springer.
- DEBYE, P. & HÜCKEL, E. (1923). De la theorie des electrolytes. I. abaissement du point de congelation et phenomenes associes. *Physikalische Zeitschrift*, 24(9), 185-206.
- DINANE, A. (2007). Thermodynamic Properties of {NaCl-CsCl-LiCl}(aq) at T= 298.15 K : Water Activities, Osmotic and Activity Coefficients. *Journal of solution chemistry*, 36(11), 1421-1436. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9199-1>
- DOLAN, E. D. (2001). NEOS Server 4.0 administrative guide. *arXiv preprint cs/0107034*.
- DOROZHKIN, S. V. (1996). Fundamentals of the wet-process phosphoric acid production. 1. Kinetics and mechanism of the phosphate rock dissolution. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(11), 4328-4335. <https://doi.org/10.1021/ie960219f>
- DUSART, P. (2012). Statistiques inférentielles. *Univ. Limoges*.
- DUTRIZAC, J. (2002). Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions. *Hydrometallurgy*, 65(2-3), 109-135. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00082-8)
- EL BAZI, W. (2011). *Cristallisation discontinue et semi-continue de la glycine : Etude de l'influence d'un anti-solvant* (thèse de doct.). Conservatoire national des arts et metiers-CNAM.
- EL BOUZIDI, S. (2016). *Improvement of two phosphoric acid units*. MSc thesis, ENSA, Khouribga, Morocco.
- EL GUENDOUZI, M. & ERROUGUI, A. (2005). Water Activity and Activity Coefficients of the Mixed Electrolytes {yNH<sub>4</sub>Cl+(1- y) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>}(aq) at 298.15 K. *Fluid phase equilibria*, 236(1-2), 205-211. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.07.011>

- EL GUENDOUI, M. & MAROUANI, M. (2003). Water activities and osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of nitrates at 25 C by the hygrometric method. *Journal of solution chemistry*, 32(6), 535-546. <https://doi.org/10.1023/A:1025365900350>
- EL GUENDOUI, M. & DINANE, A. (2000). Determination of water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous solutions using the hygrometric method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(3), 297-310. <https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0574>
- EL MOUSSAOUITI, M., BOISTELLE, R., BOUHAOUSS, A. & KLEIN, J. (1997). Crystallization of calcium sulphate hemihydrate in concentrated phosphoric acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, 68(2-3), 123-130. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00116-2)
- ELGUENDOUI, M., RIFAI, A. & SKAFI, M. (2015). Properties of fluoride in wet phosphoric acid processes : Fluorosilicic acid in an aqueous solution of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O at temperatures ranging from 298.15 K to 353.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 396, 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.014>
- ELMISAOU, S., LATIFI, A. M., KHAMAR, L. & SALOUHI, M. (2021). Analysis of the dissolution mechanism in the phosphoric acid manufacturing process : modelling and simulation. *Computer Aided Chemical Engineering* (p. 891-897). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88506-5.50138-8>
- ELMORE, K., HATFIELD, J., DUNN, R. & JONES, A. (1965). Dissociation of phosphoric acid solutions at 25. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(10), 3520-3525. <https://doi.org/10.1021/j100894a045>
- ELYAMANI, Y., SKAFI, M., RIFAI, A. & GUENDOUI, M. E. (2021). Solubility behaviors of (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> or NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) hexafluorosilicates in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> acidic aqueous solutions at T= 353.15 K. *Journal of Fluorine Chemistry*, 247, 109796. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109796>
- EPSTEIN, N. (1997). Elements of particle deposition onto nonporous solid surfaces parallel to suspension flows. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14(4), 323-334. [https://doi.org/10.1016/S0894-1777\(96\)00135-5](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(96)00135-5)
- FELDMANN, T. & DEMOPOULOS, G. P. [George P.]. (2013). Influence of Impurities on Crystallization Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate and Hemihydrate in Strong HCl-CaCl<sub>2</sub> Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 6540-6549.
- FÖRSTER, M., AUGUSTIN, W. & BOHNET, M. (1999). Influence of the adhesion force crystal/heat exchanger surface on fouling mitigation. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 38(4-6), 449-461. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(99\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(99)00042-2)
- FÖRSTER, M. [Markus] & BOHNET, M. (2000). Modification of molecular interactions at the interface crystal/heat transfer surface to minimize heat exchanger fouling. *International Journal of Thermal Sciences*, 39(7), 697-708. [https://doi.org/10.1016/S1290-0729\(00\)00229-5](https://doi.org/10.1016/S1290-0729(00)00229-5)
- FOTI, C., GIANGUZZA, A. & SAMMARTANO, S. (1997). A comparison of equations for fitting protonation constants of carboxylic acids in aqueous tetramethylammonium chloride at various ionic strengths. *Journal of solution chemistry*, 26(6), 631-648. <https://doi.org/10.1007/BF02767633>



- FRAYRET, J., CASTETBON, A., TROUVE, G. & POTIN-GAUTIER, M. (2006). Solubility of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> in acidic solutions. *Chemical Physics Letters*, 427(4-6), 356-364. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.044>
- FRAZIER, A. W., LEHR, J. R. & DILLARD, E. F. (1977). Chemical behavior of fluorine in production of wet-process phosphoric acid. *Environmental Science & Technology*, 11(10), 1007-1014. <https://doi.org/10.1021/es60133a013>
- FRAZIER, A. W., SMITH, J. P. & LEHR, J. R. (1966). Precipitated impurities of fertilizers prepared from wet-process phosphoric acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 14(5), 522-529. <https://doi.org/10.1021/jf60147a026>
- FYSIKOPOULOS, D., BENYAHIA, B., BORSOS, A., NAGY, Z. K. & RIELLY, C. D. (2019). A framework for model reliability and estimability analysis of crystallization processes with multi-impurity multi-dimensional population balance models. *Computers & Chemical Engineering*, 122, 275-292. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.09.007>
- GE, X. & WANG, X. (2009). Estimation of freezing point depression, boiling point elevation, and vaporization enthalpies of electrolyte solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(4), 2229-2235. <https://doi.org/10.1021/ie801348c>
- GEESON, M. B. & CUMMINS, C. C. (2018). Phosphoric acid as a precursor to chemicals traditionally synthesized from white phosphorus. *Science*, 359(6382), 1383-1385. <https://doi.org/10.1126/science.aar6620>
- GHUMAN, B. & LAL, R. (1985). Thermal conductivity, thermal diffusivity, and thermal capacity of some Nigerian soils. *Soil Science*, 139(1), 74-80.
- GIOIA, F., MURA, G. & VIOLA, A. (1977). Analysis, simulation, and optimization of the hemihydrate process for the production of phosphoric acid from calcareous phosphorites. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16(3), 390-399. <https://doi.org/10.1021/i260063a025>
- GREENBERG, J. P. & MØLLER, N. (1989). The prediction of mineral solubilities in natural waters : A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration from 0 to 250 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10), 2503-2518. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90124-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90124-5)
- GREMA, A., IMAM, Y. & MOHAMMED, H. (2018). Modeling and Simulation of Hemihydrate Phosphoric Acid Plant. *Arid Zone Journal of Engineering, Technology and Environment*, 14(2), 169-171.
- GROPP, W. & MORÉ, J. J. (1997). *Optimization environments and the NEOS server* (rapp. tech.). Argonne National Lab., IL (United States).
- GRUSZKIEWICZ, M. S. & SIMONSON, J. M. (2005). Vapor pressures and isopiestic molalities of concentrated CaCl<sub>2</sub> (aq), CaBr<sub>2</sub> (aq), and NaCl (aq) to T= 523 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(9), 906-930. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.12.009>
- GUAN, B., YANG, L. & WU, Z. (2010). Effect of Mg<sup>2+</sup> Ions on the Nucleation Kinetics of Calcium Sulfate in Concentrated Calcium Chloride Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 5569-5574.
- GUENDOUI, M. E. [M EL], MOUNIR, A. & DINANE, A. (2003). Water activity, osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, and ZnSO<sub>4</sub> at T= 298.15 K. *The Journal*

- of *Chemical Thermodynamics*, 35(2), 209-220. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(02\)00315-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(02)00315-4)
- GUENDOUZI, M. E. [Mohamed EL], FARIDI, J. & KHAMAR, L. (2019). Chemical speciation of aqueous hydrogen fluoride at various temperatures from 298.15 K to 353.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 499, 112244. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112244>
- GUGGENHEIM, E. (1935). L. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 19(127), 588-643. <https://doi.org/10.1080/14786443508561403>
- GUO, W., NGO, H.-H. & LI, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresour. technology*, 122, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>
- GUSTAFSSON, J. P. (2011). Visual MINTEQ 3.0 user guide. *KTH, Department of Land and Water Resources, Stockholm, Sweden*.
- HAGHTALAB, A. & PEYVANDI, K. (2012). Generalized Electrolyte-UNIQUAC-NRF model for calculation of solubility and vapor pressure of multicomponent electrolytes solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 165, 101-112. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.10.015>
- HAMEDI, H., EHTESHAMI, M., MIRBAGHERI, S. A., RASOULI, S. A. & ZENDEHBOUDI, S. (2019). Current status and future prospects of membrane bioreactors (MBRs) and fouling phenomena : a systematic review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(1), 32-58. <https://doi.org/10.1002/cjce.23345>
- HANHOUN, M., MONTASTRUC, L., AZZARO-PANTEL, C., BISCANS, B., FRÈCHE, M. & PIBOULEAU, L. (2013). Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, 215, 903-912. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.038>
- HARVIE, C. E. & WEARE, J. H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters : the Na- K-Mg- Ca- Cl-SO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(7), 981-997. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90287-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90287-2)
- HELGESON, H. C., KIRKHAM, D. H. & FLOWERS, G. C. (1981). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures ; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb. *American journal of science*, 281(10), 1249-1516.
- HEMALATHA, K. & RANI, K. Y. (2017). Multiobjective optimization of unseeded and seeded batch cooling crystallization processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(20), 6012-6021. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00586>
- HOLMES, H. & MESMER, R. (1983). Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures VII. MgSO<sub>4</sub> and NiSO<sub>4</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 15(8), 709-719. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90137-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90137-4)
- HOLMES, H. & MESMER, R. (1996). Aqueous solutions of the alkaline-earth metal chlorides at elevated temperatures. Isopiestic molalities and thermodynamic properties. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 28(12), 1325-1358. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0117>

- HOMMA, T. & SALTELLI, A. (1996). Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. *Reliability Engineering & System Safety*, 52(1), 1-17. [https://doi.org/10.1016/0951-8320\(96\)00002-6](https://doi.org/10.1016/0951-8320(96)00002-6)
- HONARPARVAR, S., SARAVI, S. H., REIBLE, D. & CHEN, C.-C. (2018). Comprehensive thermodynamic modeling of saline water with electrolyte NRTL model : A study of aqueous Sr<sup>2+</sup>-Na<sup>+</sup>-Cl-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> quaternary system. *Fluid Phase Equilibria*, 470, 221-231. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.025>
- HOWARD, D. & SILCOCK, L. (1979). Solubilities of inorganic and organic compounds. *Nature*, 2, 339-348.
- IARDESTY, J. O. (1968). Phosphoric Acid, Pt. 1, Vol. 1, Fertilizer Science and Technology Series.
- JIANG, C. (1996a). Thermodynamics of aqueous phosphoric acid solution at 25° C. *Chemical engineering science*, 51(5), 689-693. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00284-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00284-7)
- JIANG, C. (1996b). Thermodynamics of aqueous phosphoric acid solution at 25° C. *Chemical engineering science*, 51(5), 689-693.
- JOAO, S., DURAND, A. & SCHREVEVS, O. (2016). Plant Operability Optimization through Dynamic Simulation, a Case Study focused on Phosphoric Acid Concentration Unit. *Procedia Engineering*, 138, 378-389. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.097>
- JOHN, V., ANGELOV, I., ÖNCÜL, A. & THÉVENIN, D. (2007). Techniques for the reconstruction of a distribution from a finite number of its moments. *Chemical Engineering Science*, 62(11), 2890-2904. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.041>
- KAUFMAN, M. (2002). *Principles of thermodynamics*. CRC Press.
- KEITH, T. Z. (2014). *Multiple regression and beyond : An introduction to multiple regression and structural equation modeling*. Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781315162348>
- KHAMAR. (2012). Experimental study and thermodynamic modeling of fouling problems in industrial phosphoric acid production facilities. *Thesis report*.
- KHAMAR, GUENDOUZI, M. E. [M EL], AMALHAY, M., RIFAI, A., FARIDI, J., AZAROUAL, M. et al. (2014). Evolution of soluble impurities concentrations in industrial phosphoric acid during the operations of desupersaturation. *Procedia Engineering*, 83, 243-249. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.045>
- KOBYLIN, P., SIPPOLA, H. & TASKINEN, P. (2012). Thermodynamic model for acidic Fe (II) sulphate from solubility data. *Calphad*, 38, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.06.011>
- KRAMER, H. J. & JANSSENS, P. J. (2003). Tools for design and control of industrial crystallizers—state of art and future needs. *Chemical Engineering & Technology : Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 26(3), 247-255. <https://doi.org/10.1002/ceat.200390036>
- LACH, A. (2015). *Modélisation thermodynamique des propriétés d'excs des saumures naturelles et industrielles* (thèse de doct.). Pau.
- LAMPILA, L. E. (2013). Applications and functions of food-grade phosphates. *Annals of the New York academy of sciences*, 1301(1), 37-44.

- LANGMAN, M. (1986). Towards estimation and confidence intervals. *British medical journal (Clinical research ed.)*, 292(6522), 716. <https://doi.org/10.1136/bmj.292.6522.716>
- LAPIDOT, T., MATAR, O. K. & HENG, J. Y. (2019). Calcium sulphate crystallisation in the presence of mesoporous silica particles : Experiments and population balance modelling. *Chemical Engineering Science*, 202, 238-249.
- LASSIS, M., MIZANE, A., DADDA, N. & REHAMNIA, R. (2015). Dissolution of Djebel Onk phosphate ore using sulfuric acid. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 4, 12-16. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.03.002>
- LEI, M., VALLIÈRES, C., GRÉVILLOT, G. & LATIFI, A. M. (2013). Thermal swing adsorption process for carbon dioxide capture and recovery : modeling, simulation, parameters estimability, and identification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(22), 7526-7533. <https://doi.org/10.1021/ie3029152>
- LEIKAM, D. F. & ACHORN, F. P. (2005). Phosphate fertilizers : Production, characteristics, and technologies. *Phosphorus : Agriculture and the environment*, 46, 23-50. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr46.c2>
- LETCHER, T. M. (2007). *Thermodynamics, solubility and environmental issues*. Elsevier.
- LI, D. [Dongdong], ZENG, D., YIN, X., HAN, H., GUO, L. & YAO, Y. (2016). Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. NaCl+ H<sub>2</sub>O, KCl+ H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>O and CaCl<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>O systems. *Calphad*, 53, 78-89. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.03.007>
- LI, D. [Dongyue], LI, Z. & GAO, Z. (2019). Quadrature-based moment methods for the population balance equation : An algorithm review. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(3), 483-500. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.11.028>
- LI, J., POLKA, H.-M. & GMEHLING, J. (1994). A gE model for single and mixed solvent electrolyte systems : 1. Model and results for strong electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, 94, 89-114.
- LI, R., WANG, J. J., ZHOU, B., AWASTHI, M. K., ALI, A., ZHANG, Z., LAHORI, A. H. & MAHAR, A. (2016). Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute. *Bioresour technol*, 215, 209-214. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.125>
- LI, Z. & DEMOPOULOS, G. P. [George P]. (2006). Development of an improved chemical model for the estimation of CaSO<sub>4</sub> solubilities in the HCl- CaCl<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>O system up to 100° C. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(9), 2914-2922. <https://doi.org/10.1021/ie0508280>
- LIDE, D. R. (2005). CRC handbook of chemistry and physics, internet version 2005.
- LIU, A. & RIGOPOULOS, S. (2019). A conservative method for numerical solution of the population balance equation, and application to soot formation. *Combustion and Flame*, 205, 506-521. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.019>
- LIU, J. & BENYAHIA, B. (2022). Optimal start-up strategies of a combined cooling and antisolvent multistage continuous crystallization process. *Computers & Chemical Engineering*, 107671. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107671>
- LIU, J.-L. & LI, C.-L. (2019). A generalized Debye-Hückel theory of electrolyte solutions. *AIP Advances*, 9(1), 015214. <https://doi.org/10.1063/1.5081863>



- LONG, B., CHEN, S., LI, Z. & DING, Y. (2020). Solubility of ammonium fluoride in aqueous sodium fluoride solutions of various concentrations from dilute to saturated at 298.15 K for fluorine recovery from wet-process phosphoric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112247. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112247>
- MA, H., FENG, X. & DENG, C. (2018). Water–Phosphorus Nexus for Wet-Process Phosphoric Acid Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(20), 6968-6979. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05399>
- MANTZARIS, N. V., DAOUTIDIS, P. & SRIENC, F. (2001). Numerical solution of multi-variable cell population balance models. III. Finite element methods. *Computers & Chemical Engineering*, 25(11-12), 1463-1481.
- MARION, G. M. & FARREN, R. E. (1999). Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system : A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Møller-Weare model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9), 1305-1318. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00102-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00102-7)
- MARLIACY, P., SOLIMANDO, R., BOUROUKBA, M. & SCHUFFENECKER, L. (2000). Thermodynamics of crystallization of sodium sulfate decahydrate in H<sub>2</sub>O–NaCl–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : application to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O-based latent heat storage materials. *Thermochimica Acta*, 344(1-2), 85-94. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00331-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00331-7)
- MARSHALL, W. L. & SLUSHER, R. (1966). Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0-110° 1, 2. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(12), 4015-4027. <https://doi.org/10.1021/j100884a044>
- MATEO, J. R. S. C. (2012). Multi-attribute utility theory. *Multi Criteria Analysis in the Renewable Energy Industry* (p. 63-72). Springer.
- MAZLOUMI, S. H. & SHOJAEIAN, A. (2019). Modified nonelectrolyte Wilson-NRF : A new model for strong and weak electrolyte solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 714-725. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.013>
- MCCLESKEY, R. B., NORDSTROM, D. K., RYAN, J. N. & BALL, J. W. (2012). A new method of calculating electrical conductivity with applications to natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 369-382. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.031>
- MCNAUGHT, A. D. & WILKINSON, A. (1997). IUPAC compendium of chemical terminology Oxford. UK : Blackwell Science.
- MESSNAOUI, B. (2008). Representation of excess properties and liquid composition of aqueous solutions of the HF+ water system. *Journal of solution chemistry*, 37(6), 715-726. <https://doi.org/10.1007/s10953-008-9272-4>
- MESSNAOUI, B., BOUHAOUSS, A. & DERJA, A. (2012). A steady state model for describing the phosphate lattice loss. *Procedia Engineering*, 46, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.456>
- MESSNAOUI, B. & BOUNAHMIDI, T. (2005). Modeling of excess properties and vapor–liquid equilibrium of the system H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. *Fluid Phase Equilibria*, 237(1-2), 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.08.002>
- MESSNAOUI, B. & BOUNAHMIDI, T. (2006). On the modeling of calcium sulfate solubility in aqueous solutions. *Fluid phase equilibria*, 244(2), 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.03.022>

- MOHS, A. & GMEHLING, J. (2013). A revised LIQUAC and LIFAC model (LIQUAC\*/LIFAC\*) for the prediction of properties of electrolyte containing solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 337, 311-322. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.023>
- MØLLER, N. (1988). The prediction of mineral solubilities in natural waters : A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system, to high temperature and concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(4), 821-837. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90287-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90287-2)
- MULLIN, J., CHAKRABORTY, M. & MEHTA, K. (1970). Nucleation and growth of ammonium sulphate crystals from aqueous solution. *Journal of Applied Chemistry*, 20(12), 367-371. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010201202>
- NGO, V. V., MICHEL, J., GUJISAITE, V., LATIFI, A. & SIMONNOT, M.-O. (2014). Parameters describing nonequilibrium transport of polycyclic aromatic hydrocarbons through contaminated soil columns : Estimability analysis, correlation, and optimization. *Journal of contaminant hydrology*, 158, 93-109. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.01.005>
- ONYEMELUKWE, I., BENYAHIA, B., REIS, N. M., NAGY, Z. K. & RIELLY, C. D. (2018). The heat transfer characteristics of a mesoscale continuous oscillatory flow crystalliser with smooth periodic constrictions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 123, 1109-1119. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.03.015>
- PABALAN, R. T. & PITZER, K. S. (1987). Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-H<sub>2</sub>O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), 2429-2443. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90295-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90295-X)
- PAPADOPOULOS, A. I. & SEFERLIS, P. (2009). Generic modelling, design and optimization of industrial phosphoric acid production processes. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 48(1), 493-506. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.06.011>
- PARK, G.-J. (2007). *Analytic methods for design practice*. Springer Science & Business Media.
- PARKHURST, D. L. & APPELO, C. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-resources investigations report*, 99(4259), 312.
- PELEG, M., NORMAND, M. D. & CORRADINI, M. G. (2012). The Arrhenius equation revisited. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52(9), 830-851. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.667460>
- PENG, D.-Y. & ROBINSON, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59-64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- PENG, Y., ZHU, Z., BRAATZ, R. D. & MYERSON, A. S. (2015). Gypsum crystallization during phosphoric acid production : modeling and experiments using the mixed-solvent-electrolyte thermodynamic model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(32), 7914-7924. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01763>

- PITZER, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), 268-277. <https://doi.org/10.1021/j100621a026>
- PITZER, K. S. (2018a). Activity coefficients in electrolyte solutions.
- PITZER, K. S. (2018b). Ion interaction approach : theory and data correlation. *Activity coefficients in electrolyte solutions* (p. 75-153). CRC Press.
- PITZER, K. S. & SILVESTER, L. F. (1976). Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of Solution Chemistry*, 5(4), 269-278. <https://doi.org/10.1007/BF00645465>
- POLAT, S. & SAYAN, P. (2017). Characterization and kinetics of calcium sulfate dihydrate crystallization in the presence of trimesic acid. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 12(3), 391-399.
- POPOVIĆ, D., STUPAR, G., MILADINOVIĆ, J., TODOROVIĆ, M. & ZRILIĆ, M. (2011). Solubility in the ternary system CaSO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O at 298.15 K. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85(13), 2349-2353. <https://doi.org/10.1134/S0036024411130255>
- PRESTON, C. (1977). A Laser Raman spectroscopic study of aqueous phosphoric acid.
- QUE, H., SONG, Y. & CHEN, C. (2011). Thermodynamic modeling of the sulfuric acid-water-sulfur trioxide system with the symmetric electrolyte NRTL model. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(4), 963-977. <https://doi.org/10.1021/je100930y>
- RABADJEVA, D., SEZANOVA, K., GERGULOVA, R., TITORENKOVA, R. & TEPAVITCHAROVA, S. (2020). Precipitation and phase transformation of dicalcium phosphate dihydrate in electrolyte solutions of simulated body fluids : Thermodynamic modeling and kinetic studies. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 108(8), 1607-1616. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36929>
- RAMKRISHNA, D. (2000). *Population balances : Theory and applications to particulate systems in engineering*. Elsevier.
- RARD, J. A. (1983). Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous sulfuric acid at 25. degree. C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 28(4), 384-387. <https://doi.org/10.1021/je00034a010>
- RARD, J. A. (2018). Experimental Methods : Isopiestic Joseph. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (p. 209-277). CRC Press.
- RARD, J. A. & CLEGG, S. L. (1997). Critical Evaluation of the Thermodynamic Properties of Aqueous Calcium Chloride. 1. Osmotic and Activity Coefficients of 0- 10.77 mol.kg<sup>-1</sup> Aqueous Calcium Chloride Solutions at 298.15 K and Correlation with Extended Pitzer Ion-Interaction Models. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(5), 819-849. <https://doi.org/10.1021/je9700582>
- RASHAD, M., MAHMOUD, M., IBRAHIM, I. & ABDEL-AAL, E. (2004). Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions. *Journal of Crystal Growth*, 267(1-2), 372-379. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.03.060>
- REARDON, E. & BECKIE, R. (1987). Modelling chemical equilibria of acid mine-drainage : The FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), 2355-2368. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90290-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90290-0)

- RENNER, T. (2007). *Quantities, units and symbols in physical chemistry*. Royal Society of Chemistry.
- RENOM CARRASCO, M., NIKITINE, C., HAMOU, M., de BELLEFON, C., THIEULEUX, C. & MEILLE, V. (2020). Self-Metathesis of Methyl Oleate Using Ru-NHC Complexes : A Kinetic Study. *Catalysts*, 10(4), 435.
- RICHTER, U., BRAND, P., BOHMHAMMEL, K. & KÖNNECKE, T. (2000). Thermodynamic investigations of aqueous solutions of aluminium chloride. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(2), 145-154. <https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0557>
- RIFAI, A., EL GUENDOUZI, M., AMALHAY, M. & AZAROUAL, M. (2009). Thermodynamic properties of aqueous fluorosilicate acid H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (aq) at 298.15 K and 333.15 K. *Proceedings COVAPHOSIII*, 5, 125-129.
- RUMYANTSEV, A. V., HAGEMANN, S. & MOOG, H. C. (2004). Isopiestic Investigation of the Systems Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, and Fe(III)-(Na, K, Mg, Ca) Cl<sub>n</sub>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 218(9), 1089-1127. <https://doi.org/10.1524/zpch.218.9.1089.41670>
- SAHINIDIS, N. V. (2002). Global optimization and constraint satisfaction : The branch-and-reduce approach. *International Workshop on Global Optimization and Constraint Satisfaction*, 1-16. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-39901-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-39901-8_1)
- SALTELLI, A. (2002). Making best use of model evaluations to compute sensitivity indices. *Computer Physics Communications*, 145(2), 280-297. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00280-1](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00280-1)
- SALVATORI, F., MUHR, H., PLASARI, E. & BOSSOUTROT, J. (2002). Determination of the nucleation and crystal growth kinetics of precipitation processes involving simultaneous gas release. *Chemical Engineering Transactions*, 1, 293-298. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00488-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00488-6)
- SANDER, B., FREDENSLUND, A. & RASMUSSEN, P. (1986). Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science*, 41(5), 1171-1183. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87090-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87090-7)
- SHEN, Y., LINNOW, K. & STEIGER, M. (2020). Crystallization behavior and damage potential of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl mixtures in porous building materials. *Crystal Growth & Design*, 20(9), 5974-5985. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00671>
- SHEN, L., SIPPOLA, H., LI, X., LINDBERG, D. & TASKINEN, P. (2019). Thermodynamic Modeling of Calcium Sulfate Hydrates in the CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System from 273.15 to 473.15 K with Extension to 548.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(6), 2697-2709. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00112>
- SHEN, L., SIPPOLA, H., LI, X., LINDBERG, D. & TASKINEN, P. (2020). Thermodynamic Modeling of Calcium Sulfate Hydrates in a CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System from 273.15 to 473.15 K up to 5 m Sulfuric Acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(5), 2310-2324. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00829>
- SHIAH, I.-M. & TSENG, H.-C. (1996). Experimental and theoretical determination of vapor pressures of NaCl KCl, NaBr KBr and NaCl CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions at 298 to 343 K. *Fluid phase equilibria*, 124(1-2), 235-249. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03013-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03013-0)



- SIMÕES, M. C., HUGHES, K. J., INGHAM, D. B., MA, L. & POURKASHANIAN, M. (2017). Temperature Dependence of the Parameters in the Pitzer Equations. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(7), 2000-2013. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00022>
- SIPPOLA, H. & TASKINEN, P. (2014). Thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(8), 2389-2407. <https://doi.org/10.1021/je4011147>
- SKAFI, M., ELYAMANI, Y. & EL GUENDOUDI, M. (2019). Solubility of Mixed Ternary Systems of Hexafluoridosilicate Salts (M= Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, or NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) in Hexafluoridosilicic Acid Aqueous Solutions at T= 353.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(8), 3290-3299. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00116>
- SLACK, A. (1977). Commercial ammonia processes. *Fertilizer Science and Technology Series*.
- SLACK, A. & JAMES, G. (1973). Ammonia. Fertilizer Science and Technology Series. Marcel Dekker. Inc. New York.
- SMITH, R. C. (2013). *Uncertainty quantification : theory, implementation, and applications* (T. 12). Siam.
- SOBOL, I. M. (1990). On sensitivity estimation for nonlinear mathematical models. *Matematicheskoe modelirovanie*, 2(1), 112-118.
- SPENCER, R. J., MØLLER, N. & WEARE, J. H. (1990). The prediction of mineral solubilities in natural waters : A chemical equilibrium model for the Na- K-Ca- Mg-Cl- SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at temperatures below 25° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3), 575-590. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90354-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90354-N)
- STEIGER, M. & ASMUSSEN, S. (2008). Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials : the phase diagram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17), 4291-4306. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.053>
- STEIGER, M., LINNOW, K., EHRHARDT, D. & ROHDE, M. (2011). Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O systems with implications for Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12), 3600-3626. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.038>
- TIAN, P., NING, P., CAO, H. & LI, Z. (2012). Determination and Modeling of Solubility for CaSO<sub>4</sub>· 2H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O System. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(12), 3664-3671. <https://doi.org/10.1021/je300871p>
- TSANG, T. & RAO, A. (1990). A moving finite element method for the population balance equation. *International journal for numerical methods in fluids*, 10(7), 753-769.
- TUNCER, E., SERDYUK, Y. V. & GUBANSKI, S. M. (2002). Dielectric mixtures : electrical properties and modeling. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 9(5), 809-828. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2002.1038664>
- WAERSTAD, K. R. (1985). Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Calcium Sulfates and Quartz in Wet-Process Phosphoric Acid Filter Cakes. *Advances in X-ray Analysis*, 29, 211-216. <https://doi.org/10.1154/S0376030800010284>
- WANG, J., PETIT, C., ZHANG, X. & CUI, S. (2016). Phase equilibrium study of the AlCl<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system for the production of aluminum chloride hexahydrate

- from Ca-rich flue ash. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(1), 359-369. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00603>
- WANG, M., KAUR, H. & CHEN, C.-C. (2017). Thermodynamic modeling of HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O ternary system with symmetric electrolyte NRTL model. *AIChE Journal*, 63(7), 3110-3117. <https://doi.org/10.1002/aic.15679>
- WANG, P., ANDERKO, A. & YOUNG, R. D. (2002). A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, 203(1-2), 141-176. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00178-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00178-4)
- WANG, P., PITZER, K. S. & SIMONSON, J. M. (1998). Thermodynamic properties of aqueous magnesium chloride solutions from 250 to 600 K and to 100 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27(5), 971-991. <https://doi.org/10.1063/1.556026>
- WANG, W., ZENG, D., CHEN, Q. & YIN, X. (2013). Experimental determination and modeling of gypsum and insoluble anhydrite solubility in the system CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. *Chemical Engineering Science*, 101, 120-129. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.023>
- WANG, W., ZENG, D., WANG, J., LI, H. & WU, L. (2014). Experimental determination and modeling of the solubility of CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CaSO<sub>4</sub> in the quaternary system CaSO<sub>4</sub>+ MgSO<sub>4</sub>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ H<sub>2</sub>O. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(32), 12839-12847. <https://doi.org/10.1021/ie5021365>
- WATKINSON, A. & WILSON, D. (1997). Chemical reaction fouling : A review. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14(4), 361-374. [https://doi.org/10.1016/S0894-1777\(96\)00138-0](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(96)00138-0)
- WHITE, H. J., PARKER, V. B. & GARVIN, D. (1987). *Codata Thermodynamic Tables : Selections for Some Compounds of Calcium and Related Mixtures : A Prototype Set of Tables*.
- WILSON, G. M. (1964). Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2), 127-130. <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>
- WOLF, A. V. (1966). *Aqueous solutions and body fluids ; their concentrative properties and conversion tables*.
- WOOD, J. R. (1975). Thermodynamics of brine-salt equilibria—I. The systems NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NaCl-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(8), 1147-1163. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90057-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90057-5)
- WRIGHT, M. R. (2007). *An introduction to aqueous electrolyte solutions*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800219>
- WU, S., MCLEAN, K. A., HARRIS, T. J. & MCAULEY, K. B. (2011). Selection of optimal parameter set using estimability analysis and MSE-based model-selection criterion. *International Journal of Advanced Mechatronic Systems*, 3(3), 188-197. <https://doi.org/10.1504/IJAMECHS.2011.042615>
- YANG, H., ZHAO, Z., ZENG, D. & YIN, R. (2016). Isopiestic Measurements of Water Activity for the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System at 298.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, 45(11), 1580-1587. <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0516-4>
- YANG, L., CAO, J. & LUO, T. (2018). Effect of Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> ions on crystallization of type  $\alpha$  hemi-hydrated calcium sulfate under simulated conditions of

- hemi-hydrate process of phosphoric acid. *Journal of Crystal Growth*, 486, 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.01.014>
- YAO, K. Z., SHAW, B. M., KOU, B., MCAULEY, K. B. & BACON, D. (2003). Modeling ethylene/butene copolymerization with multi-site catalysts : parameter estimability and experimental design. *Polymer Reaction Engineering*, 11 (3), 563-588. <https://doi.org/10.1081/PRE-120024426>
- YOUNG, T. & IRISH, D. (1962). Solutions of electrolytes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 13(1), 435-458.
- ZDANOVSKII, A. & VLASOV, G. (1968). Determination of the boundaries of the reciprocal transformation of CaSO<sub>4</sub>. 2H<sub>2</sub>O and  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 13, 1318-1319.
- ZHANG, X.-Y., TRAME, M. N., LESKO, L. J. & SCHMIDT, S. (2015). Sobol sensitivity analysis : a tool to guide the development and evaluation of systems pharmacology models. *CPT : pharmacometrics & systems pharmacology*, 4 (2), 69-79.
- ZHANG, Y. & LI, Z. (2015). Vapor–Liquid Equilibria of the FeSO<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O System at (30, 60, 90, and 101.3) kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(3), 947-954. <https://doi.org/10.1021/je5010142>
- ZHAO, E., YU, M., SAUVÉ, R. E. & KHOSHKBARCHI, M. K. (2000). Extension of the Wilson model to electrolyte solutions. *Fluid phase equilibria*, 173(2), 161-175. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00393-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00393-9)
- ZHOU, H., ZENG, D., HAN, H., DONG, O., LI, D. & YAO, Y. (2013). Solubility isotherm of the system Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–MgSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O at 273.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(6), 1692-1696. <https://doi.org/doi.org/10.1021/je4001125>
- ZHU, Z., PENG, Y., HATTON, T. A., SAMRANE, K., MYERSON, A. S. & BRAATZ, R. D. (2016). Crystallization of calcium sulphate during phosphoric acid production : modeling particle shape and size distribution. *Procedia Engineering*, 138, 390-402. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.098>
- ZMEMLA, R., SDIRI, A., NAIFAR, I., BENJIDIA, M. & ELLEUCH, B. (2020). Tunisian phosphogypsum tailings : Assessment of leaching behavior for an integrated management approach. *Environmental Engineering Research*, 25(3), 345-355. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.046>
- ZURICH, B. L. L. (2018). Thermodynamique avancée. *Master of Science in Engineering*, 167.

## Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse au développement d'un modèle thermodynamique et à son exploitation dans la modélisation et l'optimisation des procédés de fabrication d'acide phosphorique. Il est décrit par des équations de bilans de matière et de charge, d'équilibres chimiques et du modèle de Pitzer, et met en jeu plusieurs paramètres inconnus à identifier à partir de mesures expérimentales. Dans cet objectif, une base de données expérimentales est utilisée. Elle contient des mesures de spéciation d'acides phosphorique et sulfurique, des mesures de solubilité de dix minéraux, et des mesures de l'activité de l'eau de huit systèmes binaires. Ces mesures sont effectuées dans des conditions de température allant de 298K à 353K et des concentrations allant de 0 à 20 mol/kg d'eau. Une méthode fondée sur l'analyse des sensibilités globales a ensuite été développée et utilisée pour évaluer l'estimabilité des paramètres inconnus. Les paramètres les plus estimables sont identifiés, et les valeurs de ceux qui ne le sont pas sont fixées à partir de précédents travaux ou de la littérature. Le modèle identifié a ensuite été validé à l'aide de mesures qui n'ont pas servi pour son identification. La validation est basée sur le calcul des indices de performance, et sur l'utilisation du test statistique F de Fisher-Snedecor. Le modèle ainsi identifié et validé est exploité dans l'optimisation multicritère d'une unité industrielle de production d'acide phosphorique, notamment pour la minimisation des pertes chimiques en phosphate et l'amélioration du rendement. Il est ensuite utilisé dans l'analyse des problèmes d'encrassement qui altèrent les performances des unités de production. Enfin, le modèle est mis à profit pour la modélisation et la simulation de la cristallisation des sulfates de calcium lors de la production de l'acide phosphorique. L'ensemble des résultats obtenus montrent que le modèle développé et validé peut être utilisé comme outil prédictif précis pour la conception et le fonctionnement optimal des procédés de fabrication d'acide phosphorique actuels, voire pour le développement de nouveaux procédés plus compacts, plus intégrés et plus performants.

**Mots-clés:** Modélisation, Optimisation, Thermodynamique, Acide phosphorique, Mesures expérimentales, Analyse d'estimabilité globale.

## Abstract

This PhD work deals with the development of a thermodynamic model and its use in the modeling and optimization of phosphoric acid manufacturing processes. The model is based on mass and charge balance equations, along with chemical equilibria equations and Pitzer model equations. It involves several unknown parameters that should be identified from experiments. To this end, an experimental database is used. It contains speciation measurements of phosphoric and sulfuric acids, solubility measurements of ten minerals, and water activity of eight binary systems. These measurements are performed under temperature conditions ranging from 298K to 353K and concentrations ranging from 0 to 20 mol/kg water. A global sensitivity based estimability analysis is then developed and used to evaluate the estimability of the unknown parameters from the available data. The estimable parameters are then identified, and the values of the non-estimable ones are taken from previous works or from the literature. The identified model is then validated by means of additional measurements that did not serve for its identification. The validation is based on the computation of the performance indices, and on the use of the Fisher-Snedecor F statistical test. The identified and validated model is exploited in a multi-objective optimization of an industrial phosphoric acid production unit, especially for minimizing chemical phosphate losses and performance improvement. It is then used in the study and analysis of fouling problems that degrade the performance of production units. Finally, the model is exploited in the modeling and simulation of the crystallization of calcium sulfates during the production of phosphoric acid. All the results obtained in this work show that the developed and validated model can be used as an accurate predictive tool in the design and optimal operation of current phosphoric acid manufacturing processes, and even in the development of new processes which are more compact, integrated and efficient.



**Keywords:** Modelling, Optimisation, Thermodynamics, Phosphoric acid, Experimental measurements, Global estimability analysis.