

Modélisation et analyse d'un milieu granulaire carbonaté à haute température

Mokhtar El Ouardi*

Laboratoire de Mécanique et Energétique, Département de Physique
Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali
Route Ben Maachou, B.P. 20, El Jadida, Maroc

(reçu le 20 Juin 2010 – accepté le 26 Décembre 2010)

Résumé - La compréhension et la maîtrise des facteurs qui gouvernent le traitement thermique des milieux granulaires sont nécessaires dans plusieurs applications de l'industrie chimique et pharmaceutique. La cinétique des réactions chimiques qui se produisent au sien des milieux granulaires carbonatés à haute température présente des caractéristiques spécifiques. Elle couvre une grande partie de la réactivité chimique qui est principalement irréversible. L'objet de cet article est de modéliser ces spécificités en s'intéressant aux thématiques thermo-hydro-mécaniques, aux phénomènes de transport et aux réactions chimiques dues aux dégagements de dioxyde de carbone (CO_2) et au changement de phase eau - vapeur. Ces lois ont toutes une origine phénoménologique. Compte tenu de la complexité des mécanismes de transfert dans le milieu granulaire, il a été cependant nécessaire d'avoir recours à des hypothèses simplificatrices destinées à réduire le nombre des paramètres intervenant dans la modélisation.

Abstract - Understanding and control of the factors that govern the thermal treatment of granular media are required in several applications of the chemical and pharmaceutical industry. The kinetics of chemical reactions that occur in its granular carbonate of high temperature has specific characteristics. It covers much of the chemical reactivity which is mostly irreversible. The purpose of this article is to model those specified in addressing thematic thermo-hydro-mechanical transport phenomena, chemical reactions due to release of carbon dioxide (CO_2) and phase change water - steam, these laws all have a phenomenological origin. Given the complexity of the transfer in the granular medium, it was however necessary to use simplifying assumptions to reduce the number of parameters involved in modeling.

Mots clés: Milieu granulaire - Modélisation - Haute température - Echelle macroscopique - Matière organique - Carbonates.

1. INTRODUCTION

Le milieu granulaire présente des propriétés étranges et fascinantes que les physiciens n'ont cessé d'explorer. Il est omniprésent dans le domaine de la géophysique. Il s'étale au domaine industriel dont les principaux secteurs manipulant des granulats, tels que: activité minière, bâtiment et génie civil, industries chimiques, industries pharmaceutiques et agroalimentaires. Des problèmes de stockage, de transport, d'écoulement, de mélange et de transformation se posent dans tous ces secteurs. Parmi ces secteurs, ils existent des solides divisés, manipulés à haute température: phosphates, céramiques, ciment, biomatériaux, etc. A l'heure actuelle, environ 80 % des produits des industries de procédé se trouvent sous forme de grains.

* m.elouardi@yahoo.fr

Cette classe de matériaux occupe donc le deuxième rang, immédiatement après l'eau, dans l'échelle des priorités pour l'activité humaine.

On comprend ainsi que le moindre progrès réalisé dans la physique des matériaux granulaires suscite des enjeux économiques considérables. Et pourtant les mécanismes d'interaction des grains et l'obtention de lois macroscopiques fiables contrôlant leurs aspects thermo-hydro-mécaniques et chimiques ne sont pas établis. Des approches récentes montrent que le cœur du problème se situe dans la compréhension imparfaite [1].

La distribution granulométriques introduit des irrégularités géométriques, elle est d'une extrême diversité non seulement par ses caractéristiques structurales (forme des grains, géométrie des pores et de la matrice solide), mais aussi par la nature des matériaux constitutifs et de leurs interactions physico-chimiques [2]. En plus, les milieux granulaires sont discontinues déformables ou non déformables et présentent un comportement original, intermédiaire entre celui des solides et celui des liquides [3-5].

De nombreux domaines de recherches se trouvent impliqués dans l'étude des milieux granulaires et sont nécessaires pour répondre aux nombreuses questions encore ouvertes.

Le traitement de la matière en grain mobilise près de 10 % des moyens énergétiques mis en œuvre sur la planète [6]. Ce traitement concerne, chaque année à l'échelle mondiale, des quantités gigantesques de matériaux de l'ordre de la dizaine de milliard de tonnes. Les technologies concernant la matière en grain dans l'industrie font appel à des opérations variées. Lorsque le produit fini est doté d'une faible valeur ajoutée, le prix de la matière première constitue souvent plus de 85 % du total. On comprend que l'amélioration des techniques n'ait pas fait l'objet d'efforts considérables [6].

Pour modéliser et optimiser les procédés de traitement thermique des milieux granulaires, la compréhension des phénomènes de transport de matière à travers la porosité et l'augmentation de la performance de ces milieux présentent un intérêt économique considérable. Les transferts thermiques au sein d'un milieu granulaire dépendent de certains paramètres comme la porosité, l'état des particules, la nature de chaque phase, et la structure du milieu [7].

Le comportement des milieux granulaires peut fortement changer en fonction des propriétés thermiques, hydriques, mécaniques et chimiques qui sont mal connues [8, 9]. Cette étude a conduit à des lois empiriques qui donnent de bons résultats, mais leur domaine de validité est imprécis, car les paramètres utilisés ne sont pas ou sont insuffisamment liés à tous les paramètres caractérisant le milieu granulaire (distribution granulométrique, propriétés thermo-physico-chimiques des matériaux, état de surface, etc.).

Le plus souvent, ces paramètres sont ajustés à partir de réalisations expérimentales. Néanmoins, les milieux granulaires sont un état hybride de la matière dont la description est encore largement phénoménologique. Nous sommes incapables de prédire quel effet aura un changement de la taille, de la forme ou de la géométrie des grains, sur le résultat d'une telle expérience ou dans un procédé industriel [10]. Ces milieux ont par ailleurs des propriétés que l'on ne trouve dans aucun des trois autres états, parmi lesquelles on peut citer l'effet de voûte, la dilatance et la ségrégation [11, 12].

La structure et les propriétés de ces milieux granulaires ne dépendent pas seulement des caractéristiques des grains, mais aussi de l'histoire du milieu, c'est-à-dire de l'ensemble des mouvements subis, des traitements appliqués, etc. Cependant, il est

difficile de pousser l'analyse dans le milieu granulaire tant la géométrie et la diversité des phénomènes sont complexes. Ainsi l'étude des milieux granulaires peut être réalisée à différentes échelles: micro, méso ou macroscopique, dépendant du phénomène d'intérêt. Pour ces raisons, il paraît judicieux de choisir une échelle adaptée à l'étude envisagée.

L'approche que nous utilisons est l'approche 'macroscopique'. Elle est basée sur le choix d'un Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R) qui doit être suffisamment grande pour que les hétérogénéités présentes à l'échelle microscopique ne soient plus apparentes à l'échelle macroscopique. Par conséquent, le milieu granulaire sera considéré comme la superposition de deux milieux continus distincts en équilibre local et en interaction mutuelle globalement au sein du VER [10, 11].

Cette approche phénoménologique consiste à appliquer les principes de la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) et de la Mécanique des Milieux Continus (MMC) afin d'établir les relations qui régissent les phénomènes observables [14, 15]. Les différentes approches théoriques en thermodynamique ont été utilisées par différents auteurs [17-21].

Dans cette étude, nous avons choisi d'adopter l'approche de la thermodynamique des systèmes irréversibles qui a pour ambition de dégager les principales équations déterministes de l'évolution irréversible d'un système soumis à des sollicitations thermiques qui ont un impact sur les autres sollicitations hydriques, mécaniques et chimiques. Elle fournira des bases solides pour la conception des modèles de transferts de chaleur et de masse dans les milieux granulaires.

Les sources d'irréversibilités sont la propagation de la chaleur, la diffusion (transferts de masse), le changement de phase et les réactions chimiques [22]. Par ceci, on présente les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes liés au transport de matières. Ensuite, on établira un modèle de transfert de matière et d'énergie dans le milieu granulaire carbonaté à haute température en introduisant les lois de transport découlant des relations phénoménologiques obtenues par cette modélisation.

2. DESCRIPTION DU SYSTEME

Les milieux granulaires carbonatés à haute température sont des milieux triphasiques constitués d'une phase solide, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. Ces phases constituées de plusieurs composants chimiques différents que l'on désignera naturellement par le terme 'constituant'.

Dans cette étude, le milieu granulaire est considéré comme la superposition de trois milieux continus en interaction. Il comprend une phase solide constituée de grains solides formant le squelette granulaire, une phase liquide occupant partiellement l'espace poral et représente le taux d'humidité et une phase gazeuse composée par un mélange d'air, vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

2.1 Phénomènes pris en compte

On s'intéresse dans cette étude, aux sept interactions ci-dessous pouvant agir au sein du milieu.

a. Déformation du squelette;

b. Conduction de chaleur: le phénomène de conduction s'attache aux échanges de chaleur entre les phases solide, liquide et gazeuse; et au sein de ces phases;

- c. Filtration des phases à travers le squelette solide: le phénomène de filtration caractérise le mouvement des phases liquides et gazeux à travers la phase solide;
- d. Diffusion de constituants gazeuse au sein de la phase gazeuse: le phénomène de diffusion se rapporte au mouvement de l'air, vapeur et de dioxyde de carbone au sein de la phase gazeuse;
- e. Changement de phase liquide-vapeur: le phénomène de changement de phase correspond au passage d'un état liquide à l'état vapeur du constituant liquide;
- f. Les réactions chimiques de décarbonatation associent à une température haute.

3. MODELISATION PHYSIQUE

Actuellement, la découverte d'un modèle physique qui soit suffisant pour expliquer les phénomènes décrits plus haut intéresse nombreux physiciens des milieux granulaires.

3.1 Hypothèses simplificatrices

Dans cette étude, on admet les hypothèses suivantes:

- a. La température est localement identique dans toutes les phases,
- b. Les constituants gazeux se comportent comme des gaz parfaits. Cette hypothèse n'implique que l'état de contraintes macroscopique des phases gazeux peut-être décrit par l'intermédiaire des pressions à l'échelle des pores.

3.2 Variables d'analyse

Pour modéliser le comportement du milieu granulaire à haute température, il convient de définir toutes les variables d'état et tous les paramètres nécessaires à la description thermodynamique du milieu. On note A_α la variable d'état de la phase α avec $\alpha = s, l$ ou g .

3.3 Masses volumiques

Tout d'abord, on présente les variables d'état associées aux variations massiques de chaque constituant à l'intérieur du VER. On distingue deux définitions de masses volumiques:

$$\rho_{\alpha i}^* = m_{\alpha i} / \Omega_{\alpha i} \quad (1)$$

$$\rho_{\alpha i} = m_{\alpha i} / \Omega \quad (2)$$

On définit également les fractions volumiques θ_α associées à chaque phase α par:

$$\theta_{\alpha i} = \Omega_{\alpha i} / \Omega = \rho_{\alpha i} / \rho_{\alpha i}^* \quad (3)$$

Avec $\sum_i \theta_{\alpha i} = \theta_\alpha = \Omega_\alpha / \Omega$

3.4 Variables cinématiques

La description macroscopique adoptée privilégie la cinématique du squelette et, par conséquent, les mouvements des fluides interstitiels sont définis par rapport à ce dernier [23-26].

A l'instant t , le vecteur position d'une particule solide, assimilée à un point du domaine, est décrit par la transformation:

$$x_s^k = x_s^k(\vec{X}_s, t) \quad (4)$$

Où x_s^k est la $k^{\text{ième}}$ composante du vecteur position actuel fonction du vecteur position \bar{X}_s de référence et du temps t .

La cinématique d'une particule solide est décrite à partir de la donnée de la vitesse $x_s^k(\bar{X}_s, t)$ de la particule du squelette coïncidant avec le point géométrique par son vecteur de position (a) à chaque instant t :

$$v_s^k(\bar{X}_s, t) = \frac{d_s x_s^k(\bar{X}_s, t)}{dt} \tag{5}$$

On définit le tenseur 'taux de déformation eulérien' d^{kj} du squelette solide dans le cas des transformations infinitésimales par:

$$d^{kj} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_s^k}{\partial x_s^j} + \frac{\partial v_s^j}{\partial x_s^k} \right) \tag{6}$$

Le choix de privilégier le squelette du point de vue de la cinématique du milieu conduit à décrire le mouvement des fluides interstitiels en termes de mouvements relatifs au squelette [23].

Le phénomène physique associé à la filtration de la phase fluide, par rapport au mouvement du squelette, est décrit par [26]. Le flux de filtration $J_{s\alpha}^k$ de la phase α par rapport au mouvement de la phase solide:

$$J_{\alpha}^k = \rho_{\alpha} (v_{\alpha}^k - v_s^k) \tag{7}$$

Le phénomène physique associé à la diffusion des constituants gazeux, par rapport au mouvement de la phase gazeuse, est décrit par [27]:

$$J_{g_i}^k = \rho_i (v_i^k - v_g^k) \tag{8}$$

La vitesse apparente moyenne de la phase gazeuse est définie comme étant la vitesse barycentrique massique de ses constituants gazeux:

$$\rho_g v_g^k = \sum_i^g \rho_i v_i^k \tag{9}$$

L'énergie cinétique moyenne de la phase gazeuse est définie comme étant l'énergie massique de ses constituants gazeux:

$$\rho_g v_g^k v_g^k = \sum_i^g \rho_i v_i^k v_i^k \tag{10}$$

Par conséquent, étant données les définitions des flux de diffusion des constituants gazeux, on écrit:

$$\sum_i^g J_{g_i}^k = 0 \tag{11}$$

Les accélérations apparentes des constituants sont définies par les dérivées suivant le mouvement des constituants [23]:

$$\gamma_i^k(\bar{x}_i, t) = \frac{d_i v_i^k(\bar{x}_i, t)}{dt} = \frac{\partial v_i^k(\bar{x}_i, t)}{\partial t} + v_i^j \text{div}(v_i^k) \tag{12}$$

3.5 Variables thermodynamiques

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

La densité volumique d'énergie interne étant une variable extensive, la densité volumique d'énergie interne totale est donnée par :

$$\rho e = \sum_i^m \rho_i e_i \quad (13)$$

La densité volumique d'entropie totale est donnée par:

$$\rho s = \sum_i^m \rho_i s_i \quad (14)$$

La densité d'énergie libre totale est donnée par:

$$\Psi = \sum_i \Psi_i = \sum_i e_i - T \sum_i s_i \quad (15)$$

La densité d'enthalpie libre massique totale est donnée par:

$$g = \sum_i g_i = \sum_i h_i - T \sum_i s_i \quad (16)$$

3.6 Modèle de transport de matière et d'énergie d'un milieu granulaire à haute température

3.6.1 Equation générale des bilans de la mécanique

Soit $F(t)$ une grandeur physique quelconque et $f_i(x, t)$ ses densités volumiques associées

$$F(t) = \int_{\Omega} \sum_{i=1}^m f_i(x, t) d\Omega \quad (17)$$

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

$$\frac{DF(t)}{Dt} = \int_{\Omega} \bar{R} d\Omega + \int_{\Gamma} \bar{r} d\Gamma \quad (18)$$

Avec \bar{R} le taux de densité volumique fourni par l'extérieur et \bar{r} le taux de densité surfacique fourni à travers la frontière.

Par conséquent, la dérivée matérielle d'une grandeur $F(t)$ s'exprime sous la forme [24]:

$$\begin{aligned} \frac{DF}{Dt} = & \int_{\Omega} \left(\frac{d_s f(x, t)}{dt} + f(x, t) \operatorname{div}(v_s^k) \right) d\Omega + \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(f_1(x, t) \frac{J_1^k}{\rho_1} \right) d\Omega \\ & + \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(f_g(x, t) \frac{J_g^k}{\rho_g} \right) d\Omega + \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(f_a(x, t) \frac{J_a^k}{\rho_a} \right) d\Omega \\ & + \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(f_v(x, t) \frac{J_v^k}{\rho_v} \right) d\Omega + \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(f_{CO_2}(x, t) \frac{J_{CO_2}^k}{\rho_{CO_2}} \right) d\Omega \end{aligned} \quad (19)$$

3.6.2 Equations de bilans de masse

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

$$\frac{d_s \rho_s}{dt} + \rho_s \operatorname{div}(v_s^k) = \widehat{C}_s \quad (20)$$

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

$$\frac{d_s \rho_l}{dt} + \rho_l \operatorname{div}(v_l^k) + \operatorname{div}(J_l^k) = \widehat{C}_l \quad (21)$$

La forme générale de l'équation de bilan de la masse des constituants gazeux s'écrit:

$$\frac{d_s \rho_{gi}}{dt} + \operatorname{div}(\rho_{gi} v_g^k) + \operatorname{div}(J_{gi}^k) = 0 \quad (22)$$

En considérant l'air inactif (inerte).

3.6.3 Equation de bilan de la masse totale

Les relations (20), (21) et (22) conduisent au bilan de masse totale:

$$\frac{d_s \rho}{dt} + \rho \operatorname{div}(v_s^k) + \operatorname{div}(J_l^k + J_g^k) = 0 \quad (23)$$

3.6.4 Equation de bilan de la masse de la phase gazeuse

La relation (22) conduit au bilan de masse de la phase gazeuse:

$$\frac{d_s \rho_g}{dt} + \rho_g \operatorname{div}(v_s^k) + \operatorname{div}(J_g^k) = \widehat{C}_g \quad (24)$$

3.6.5 Equation de bilan de quantité de mouvement

Soit P^j la quantité de mouvement de l'ensemble des constituants définie par:

$$P^j = \int_{\Omega} \sum_i \rho_i v_i^j d\Omega = \int_{\Omega} \sum_i^m \rho_i v_i^j d\Omega \quad (25)$$

Avec $\sum_i \widehat{C}_i = 0$

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

$$\frac{DP^j}{Dt} = \int_{\Omega} \rho F^j d\Omega + \int_{\Gamma} f^j d\Gamma \quad (26)$$

Où F^j et f^j représentent respectivement les forces de volume et les actions de surface agissant sur Ω et Γ .

En développant la dérivée matérielle de la quantité de mouvement P^j , l'équation générale (19) donne:

$$\begin{aligned} \frac{DP^j}{Dt} = & \int_{\Omega} \left(\rho \frac{d_s v_s^j}{dt} + \frac{d_s J_l^j}{dt} + \frac{d_s v_g^j}{dt} \right) d\Omega + \int_{\Omega} \left[(J_l^j + J_g^j) \operatorname{div}(v_s^j) + (J_l^j + J_g^j) \operatorname{div}(v_g^j) \right] d\Omega \\ & + \int_{\Omega} \left[\operatorname{grad} \left(\frac{J_l^j J_l^k}{\rho_l} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_g^j J_g^k}{\rho_g} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_a^j J_a^k}{\rho_a} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_v^j J_v^k}{\rho_v} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^k}{\rho_{CO_2}} \right) \right] d\Omega \end{aligned} \quad (27)$$

Enfin, explicitons le terme de droite de l'égalité. Soit n^k le vecteur unitaire normal extérieur à la surface $d\Gamma$, on peut montrer l'existence du tenseur de contraintes totales de Cauchy σ^{jk} .

$$\sigma^{jk} n^k d\Gamma = f^j dT \quad (28)$$

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

$$\int_{\Omega} \rho F^j d\Omega + \int_{\Gamma} f^j d\Gamma = \int_{\Omega} (\rho F^j + \operatorname{div} \sigma^{jk}) d\Omega \quad (29)$$

Les résultats (26), (27), (28) et (29) fournissent l'équation de bilan de la quantité de mouvement:

$$\begin{aligned} \rho F^j + \operatorname{div} \sigma^{jk} = & \rho \frac{d_s v_s^j}{dt} + \frac{d_s J_l^j}{dt} + \frac{d_s v_g^j}{dt} + (J_l^j + J_g^j) \operatorname{div}(v_s^k) + (J_l^k + J_g^k) \operatorname{div}(v_s^j) \\ & + \operatorname{grad} \left(\frac{J_l^j J_l^k}{\rho_l} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_g^j J_g^k}{\rho_g} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_a^j J_a^k}{\rho_a} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_v^j J_v^k}{\rho_v} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^k}{\rho_{CO_2}} \right) \end{aligned} \quad (30)$$

3.6.6 Equation de bilan d'énergie totale (premier principe de la thermodynamique)

Le bilan d'énergie totale est obtenu en appliquant le premier principe de la thermodynamique au système matériel contenu dans le volume Ω à l'instant t : 'Pour tout domaine matériel Ω du système considéré et dans les évolutions réelles, la dérivée matérielle de l'énergie totale est égale à la somme des puissances des efforts extérieurs exercés sur le système et du taux de chaleur reçu par le système' [24]. En notant E_c l'énergie cinétique, E_i l'énergie interne, W la puissance des efforts extérieurs et Q le taux de chaleur reçu, l'expression du premier principe s'écrit:

$$\frac{D(E_c + E_i)}{Dt} = W + Q \quad (31)$$

Par la suite, les différents termes de cette expression (31) sont développés séparément.

3.6.7 Dérivée matérielle de l'énergie cinétique

Soit E_c l'énergie cinétique définie par:

$$2E_c = \int_{\Omega} \left(\sum_i \rho_i v_i^j v_i^j \right) d\Omega \quad (32)$$

D'après la relation de la dérivée matérielle (19) d'une quantité physique $F(t)$ et en remplaçant les densités volumiques de $F(t)$ par les masses volumiques multipliées

deux fois par les vitesses barycentriques associées respectivement à chaque constituant i , on obtient:

$$2 \frac{DE_c}{Dt} = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_i^m \rho_i v_i^j v_i^j \right) d\Omega + \int_{\Omega} \operatorname{div} \left[\left(\sum_i^m \rho_i v_i^j v_i^j \right) v_s^k \right] d\Omega + \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(\rho_l v_l^j v_l^j \frac{J_l^k}{\rho_l} \right) d\Omega + \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(\sum_i^g \rho_i v_i^j v_i^j \right) \frac{J_g^k}{\rho_g} d\Omega + \int_{\Omega} \sum_i^g \operatorname{div} \left(v_i^j v_i^j J_i^k \right) d\Omega \quad (33)$$

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

3.6.7.1 Phase solide

En appliquant le résultat obtenu pour la conservation de la masse de la phase solide (20), on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_s v_s^j v_s^j + \operatorname{div} \left(\rho_s v_s^j v_s^j v_s^k \right) \right) = 2 \rho_s v_s^j \frac{d_s v_s^j}{dt} + \widehat{C}_s v_s^j v_s^j \quad (34)$$

3.6.7.2 Phase liquide

Le terme associé au liquide, après simplification, on obtient le résultat final suivant:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_l v_l^j v_l^j \right) + \operatorname{div} \left(\rho_l v_l^j v_l^j v_s^k \right) + \operatorname{div} \left(v_l^j v_l^j J_l^k \right) = & 2 \rho_l v_s^j \left(\frac{d_s v_l^j}{dt} + \frac{d_s v_s^j}{dt} + \operatorname{grad} \frac{J_l^j J_l^j}{\rho_l} \right) \\ 2 \rho_l v_s^j \left(\frac{d_s v_l^j}{dt} + \frac{d_s v_s^j}{dt} + \operatorname{grad} \frac{J_l^j J_l^j}{\rho_l} \right) + & 2 v_s^j \left[J_l^k \operatorname{div} (v_s^k) + J_l^k \operatorname{div} (v_s^j) \right] + 2 J_l^j J_l^j + \widehat{C}_l \left(\frac{J_l^j J_l^j}{\rho_l \rho_l} + v_s^j v_s^j \right) \end{aligned} \quad (35)$$

3.6.7.3 Phase gazeuse

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

- le constituant vapeur

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_v v_v^j v_v^j \right) + \operatorname{div} \left(\rho_v v_v^j v_v^j v_s^k \right) + \operatorname{div} \left(v_v^j v_v^j J_v^k \right) = & \\ 2 v_s^j \left(\rho_v \frac{d_s v_v^j}{dt} + \frac{d_s J_v^j}{dt} + \frac{\rho_v d_s J_g^j}{\rho_g} + \operatorname{grad} \left(\frac{J_v^k J_v^j}{\rho_a} \right) + \operatorname{grad} \left(\frac{J_v^j J_g^k}{\rho_g} \right) \right) & \\ + 2 v_s^j \left[J_v^j \operatorname{div} (v_s^k) + J_v^k \operatorname{div} (v_s^j) + \frac{\rho_v J_g^j}{\rho_g} \operatorname{div} (v_s^k) + \frac{\rho_v J_g^j}{\rho_g} \operatorname{div} (v_s^j) \right] + 2 v_s^j J_v^k \operatorname{div} \left(\frac{J_g^j}{\rho_g} \right) & \\ + 2 v_s^j \left[\frac{\rho_v J_g^k}{\rho_g} \operatorname{div} \left(\frac{J_g^j}{\rho_g} \right) + \frac{\rho_v J_g^k}{\rho_g} \operatorname{div} \left(\frac{J_g^j}{\rho_g} \right) \right] + 2 \rho_v \left(\frac{J_v^j}{\rho_v} + \frac{J_g^j}{\rho_g} \right) \gamma_v^j - \operatorname{div} \left(v_v^j v_v^j \frac{\rho_v J_g^k}{\rho_g} \right) & \\ + \widehat{C}_v \left(2 \frac{J_v^j J_g^j}{\rho_v \rho_v} + 2 \frac{J_v^j J_g^j}{\rho_v \rho_g} + \frac{J_g^j J_g^j}{\rho_g \rho_g} + 2 \frac{J_g^j}{\rho_g} v_s^j + v_s^j v_s^j \right) - 2 v_s^j \frac{\rho_v J_g^k}{\rho_s^2} \widehat{C}_g & \end{aligned} \quad (36)$$

- le constituant de dioxyde de carbone de la phase gazeuse

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\text{CO}_2} v_{\text{CO}_2}^j v_{\text{CO}_2}^j) + \text{div}(\rho_{\text{CO}_2} v_{\text{CO}_2}^j v_{\text{CO}_2}^j v_s^k) + \text{div}(v_{\text{CO}_2}^j v_{\text{CO}_2}^j J_{\text{CO}_2}^k) = \\
& 2 v_s^j \left(\rho_{\text{CO}_2} \frac{d_s v_{\text{CO}_2}^j}{dt} + \frac{d_s J_{\text{CO}_2}^j}{dt} + \frac{\rho_{\text{CO}_2} d_s J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} + \text{grad} \left(\frac{J_{\text{CO}_2}^k J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_{\text{CO}_2}} \right) + \text{grad} \left(\frac{J_{\text{CO}_2}^j J_{\text{CO}_2}^k}{\rho_s} \right) \right) \\
& + 2 v_s^j \left[J_{\text{CO}_2}^j \text{div}(v_s^k) + J_{\text{CO}_2}^k \text{div}(v_s^j) + \frac{\rho_{\text{CO}_2} J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} \text{div}(v_s^k) + \frac{\rho_{\text{CO}_2} J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} \text{div}(v_s^j) \right] + 2 v_s^j J_{\text{CO}_2}^k \text{div} \left(\frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} \right) \\
& + 2 v_s^j \left[\frac{\rho_{\text{CO}_2} J_{\text{CO}_2}^k}{\rho_g} \text{div} \left(\frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} \right) + \frac{\rho_{\text{CO}_2} J_{\text{CO}_2}^k}{\rho_g} \text{div} \left(\frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} \right) \right] + 2 \rho_{\text{CO}_2} \left(\frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_{\text{CO}_2}} + \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} \right) \gamma_{\text{CO}_2}^j - \text{div} \left(\rho_{\text{CO}_2} v_{\text{CO}_2}^j v_{\text{CO}_2}^j \frac{J_{\text{CO}_2}^k}{\rho_g} \right) \\
& + \widehat{C}_{\text{CO}_2} \left(2 \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_{\text{CO}_2}} \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_{\text{CO}_2}} + 2 \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_{\text{CO}_2}} \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} + \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} + 2 \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_g} v_s^j + v_s^j v_s^j \right) - 2 v_s^j \frac{\rho_{\text{CO}_2} J_{\text{CO}_2}^k}{\rho_s^2} \widehat{C}_g
\end{aligned} \tag{37}$$

- le constituant air de la phase gazeuse

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} (\rho_a v_a^j v_a^j) + \text{div}(\rho_a v_a^j v_a^j v_s^k) + \text{div}(v_a^j v_a^j J_a^k) = \\
& 2 v_s^j \left(\rho_a \frac{d_s v_a^j}{dt} + \frac{d_s J_a^j}{dt} + \frac{\rho_a d_s J_a^j}{\rho_g} + \text{grad} \left(\frac{J_a^k J_a^j}{\rho_a} \right) + \text{grad} \left(\frac{J_a^j J_a^k}{\rho_g} \right) \right) \\
& + 2 v_s^j \left[J_a^j \text{div}(v_s^k) + J_a^k \text{div}(v_s^j) + \frac{\rho_a J_a^j}{\rho_g} \text{div}(v_s^k) + \frac{\rho_a J_a^j}{\rho_g} \text{div}(v_s^j) + J_a^k \text{div} \left(\frac{J_a^j}{\rho_g} \right) \right] \\
& + 2 v_s^j \left[\frac{\rho_a J_a^k}{\rho_g} \text{div} \left(\frac{J_a^j}{\rho_g} \right) + \frac{\rho_a J_a^k}{\rho_g^2} \text{div} \left(\frac{J_a^j}{\rho_g} \right) \right] + 2 \rho_a \left(\frac{J_a^j}{\rho_a} + \frac{J_a^j}{\rho_g} \right) \gamma_a^j - \text{div} \left(v_a^j v_a^j \frac{\rho_a J_a^k}{\rho_g} \right) - 2 v_s^j \frac{\rho_a J_a^j}{\rho_g^2} \widehat{C}_s
\end{aligned} \tag{38}$$

3.7 Bilan général de l'énergie cinétique

En utilisant:

$$\sum_i^m \widehat{C}_i = 0 \tag{39}$$

$$\widehat{C}_l + \widehat{C}_v = 0 \tag{40}$$

$$\widehat{C}_v + \widehat{C}_{\text{CO}_2} = \widehat{C}_g \tag{41}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{DE_c}{Dt} = \int_{\Omega} v_s^j \left[\rho \frac{d_s v_s^j}{dt} + \frac{d_s J_1^j}{dt} + \frac{d_s J_g^j}{dt} + (J_1^j + J_g^j) \text{div}(v_s^k) + (J_1^k + J_g^k) \text{div}(v_s^j) \right] d\Omega \\
& + \int_{\Omega} \left[J_1^j \gamma_1^j + J_g^j \gamma_g^j + J_v^j \gamma_v^j + J_{\text{CO}_2}^j \gamma_{\text{CO}_2}^j + J_a^j \gamma_a^j \right] d\Omega \\
& + \int_{\Omega} \left[v_s^j \text{grad} \frac{J_1^k J_1^j}{\rho_l} + v_s^j \text{grad} \frac{J_g^k J_g^j}{\rho_g} + v_s^j \text{grad} \frac{J_v^k J_v^j}{\rho_v} + v_s^j \text{grad} \frac{J_{\text{CO}_2}^k J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_{\text{CO}_2}} + v_s^j \text{grad} \frac{J_a^k J_a^j}{\rho_a} \right] d\Omega \\
& + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \widehat{C}_l \left(\frac{J_1^j}{\rho_l} \frac{J_1^j}{\rho_l} \right) d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \widehat{C}_g \left(\frac{J_g^j}{\rho_g} \frac{J_g^j}{\rho_g} \right) d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \widehat{C}_v \left(\frac{J_v^j}{\rho_v} \frac{J_v^j}{\rho_v} \right) d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \widehat{C}_{\text{CO}_2} \left(\frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_{\text{CO}_2}} \frac{J_{\text{CO}_2}^j}{\rho_{\text{CO}_2}} \right) d\Omega
\end{aligned} \tag{42}$$

3.8 Dérivée matérielle de l'énergie interne

Soit E_i l'énergie interne définie par:

$$E_i = \int_{\Omega} \left(\sum_i^m \rho_i e_i \right) d\Omega \quad (43)$$

D'après la relation matérielle d'une quantité physique $F(t)$ (19), on obtient d'après ce qui précède:

$$\begin{aligned} \frac{DE_i}{Dt} &= \int_{\Omega} \left[\rho \frac{d_s e}{dt} - e \times \text{div} \left(J_l^k + J_g^k \right) \right] d\Omega \\ &+ \int_{\Omega} \left[\text{div} \left(e_l J_l^k \right) + \text{div} \left(\sum_i^g \rho_i e_i \right) \frac{J_g^k}{\rho_g} + \sum_i^g \text{div} \left(e_i J_i^k \right) \right] d\Omega \end{aligned} \quad (44)$$

3.9 Puissance des efforts extérieurs

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

$$W = \int_{\Omega} \left(\sum_i \rho_i \times v_i^j \times F^j \right) d\Omega + \int_{\Gamma} \left(\sum_i v_i^j \times F^j \right) d\Gamma \quad (45)$$

D'après (28), $f^j \times d\Gamma = \sigma^{jk} \times n^k \times d\Gamma$, on écrit:

$$W = \int_{\Omega} \left(\rho \times v_s^j + J_l^j + J_s^j \right) \times F^j \times d\Omega + \int_{\Gamma} \sum_i v_i^j \times \sigma^{jk} \times n^k \times d\Gamma \quad (46)$$

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

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

$$\sigma^{jk} = \frac{\Omega_s}{\Omega} \sigma_s^{jk} + \frac{\Omega_l}{\Omega} \sigma_l^{jk} + \frac{\Omega_v}{\Omega} \sigma_v^{jk} + \frac{\Omega_{CO_2}}{\Omega} \sigma_{CO_2}^{jk} + \frac{\Omega_a}{\Omega} \sigma_a^{jk} \quad (47)$$

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

$$\sigma^{jk} = \frac{\rho_s}{\rho_s^*} \sigma_s^{jk} + \frac{\rho_l}{\rho_l^*} \sigma_l^{jk} + \frac{\rho_v}{\rho_v^*} \sigma_v^{jk} + \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_v^*} \sigma_{CO_2}^{jk} + \frac{\rho_a}{\rho_a^*} \sigma_a^{jk} \quad (48)$$

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

$$\begin{aligned} W &= \int_{\Omega} \rho \cdot v_s^j \cdot F^j d\Omega + \int_{\Omega} J_l^j \cdot F^j \cdot d\Omega + \int_{\Omega} J_g^j \cdot F^j \cdot d\Omega + \int_{\Gamma} v_i^j \cdot \sigma^{jk} \cdot n^k \cdot d\Gamma \\ &+ \int_{\Gamma} \frac{\rho_l}{\rho_l^*} \cdot \sigma^{jk} \cdot n^k \cdot \frac{J_l^j}{\rho_l} \cdot d\Gamma + \int_{\Gamma} \frac{\rho_g}{\rho_g^*} \cdot \left(\sigma_v^{jk} + \sigma_a^{jk} + \sigma_{CO_2}^{jk} \right) \cdot n^k \cdot \frac{J_g^j}{\rho_g} \cdot d\Gamma + \int_{\Gamma} \frac{\rho_v}{\rho_v^*} \cdot \sigma_v^{jk} \cdot n^k \cdot \frac{J_v^j}{\rho_v} \cdot d\Gamma \\ &+ \int_{\Gamma} \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_{CO_2}^*} \cdot \sigma_{CO_2}^{jk} \cdot n^k \cdot \frac{J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2}} \cdot d\Gamma + \int_{\Gamma} \frac{\rho_a}{\rho_a^*} \cdot \sigma_a^{jk} \cdot n^k \cdot \frac{J_a^j}{\rho_a} \cdot d\Gamma \end{aligned} \quad (49)$$

Dans le cas d'un fluide, le tenseur de contraintes peut s'exprimer de la manière suivante [16]:

$$\sigma_i^{jk} = -p_i^* \times \delta^{jk} + \Pi_i^{jk} \quad \forall i = l, g, v, a, \text{CO}_2 \quad (50)$$

Avec p_i^* , la contrainte moyenne à l'échelle des pores déterminée complètement par l'état thermodynamique du fluide, δ^{jk} , le symbole de Kronecker $\delta^{jj} = \delta^{kk} = 1$ et $\delta^{jk} = 0$ si $j \neq k$ et Π_i^{jk} , le tenseur déviatorique rendant compte des effets de la viscosité du constituant i .

La présence du signe 'moins' devant la contrainte moyenne est liée à la convention de signe de la Mécanique des Milieux Continus qui impose la traction positive.

Dans l'hypothèse où les fluides sont assimilables à des gaz parfaits et en remarquant que $J_i^j \times \delta^{jk} \times n^k = J_i^k \times n^k$ et en transformant les intégrales de surface en intégrales de volume par le théorème de la divergence, on obtient:

$$\begin{aligned} W = & \int_{\Omega} \rho \cdot v_s^j \cdot F^j \, d\Omega + \int_{\Omega} J_l^j \cdot F^j \cdot d\Omega + \int_{\Omega} J_g^j \cdot F^j \cdot d\Omega + \int_{\Gamma} v_s^j \cdot \sigma^{jk} \cdot n^k \cdot d\Gamma \\ & - \int_{\Gamma} \text{div} \left(\frac{P_l^*}{\rho_l^*} J_l^k \right) \cdot d\Gamma - \int_{\Gamma} \text{div} \left(\frac{P_g^*}{\rho_g^*} J_g^k \right) \cdot d\Gamma - \int_{\Gamma} \text{div} \left(\frac{P_v^*}{\rho_v^*} J_v^k \right) \cdot d\Gamma \\ & + \int_{\Gamma} \text{div} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^*}{\rho_{\text{CO}_2}^*} J_{\text{CO}_2}^k \right) \cdot d\Gamma + \int_{\Gamma} \text{div} \left(\frac{P_a^*}{\rho_a^*} J_a^k \right) \cdot d\Gamma \end{aligned} \quad (51)$$

3.10 Taux de chaleur reçu

Le transfert thermique à travers un milieu s'effectue selon trois modes de transfert: conduction, convection, et rayonnement. Nous nous intéresserons exclusivement au transfert thermique par conduction, ainsi nous négligerons les autres modes de transfert.

Par définition, le transfert thermique par conduction au sein d'un milieu s'effectue sans déplacement de la matière sous la seule influence de la différence de température entre deux zones. La théorie de la conduction repose sur la loi de Fourier.

Le taux de chaleur reçu Q par le milieu en absence de chaleur extérieure au système s'exprime classiquement par le flux de chaleur par conduction q^j à la surface $d\Gamma$ du volume considéré.

$$Q = - \int_{\Gamma} q^j \times n^j \times d\Gamma = - \int_{\Omega} \text{div} (q^j) \, d\Omega \quad (52)$$

4. FORMULATION DU PROBLEME

4.1 Bilan

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

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} v_s^j \left[\rho \frac{d_s v_s^j}{dt} + \frac{d_s v_l^j}{dt} + \frac{d_s v_g^j}{dt} + (J_l^k + J_g^k) \operatorname{div}(v_s^k) + (J_l^k + J_g^k) \operatorname{div}(v_s^j) \right] d\Omega \\
& + \int_{\Omega} [J_l^j \gamma_l^j + J_g^j \gamma_g^j + J_v^j \gamma_v^j + J_{CO_2}^j \gamma_{CO_2}^j + J_a^j \gamma_a^j] d\Omega \\
& + \int_{\Omega} [v_s^j \operatorname{grad} \frac{J_l^k J_l^j}{\rho_l} + v_s^j \operatorname{grad} \frac{J_g^k J_g^j}{\rho_g} + v_g^j \operatorname{grad} \frac{J_v^k J_v^j}{\rho_v} + v_g^j \operatorname{grad} \frac{J_{CO_2}^k J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2}} + v_g^j \operatorname{grad} \frac{J_a^k J_a^j}{\rho_a}] d\Omega \\
& + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \widehat{C}_1 \left(\frac{J_l^j J_l^j}{\rho_l \rho_l} \right) d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \widehat{C}_g \left(\frac{J_g^j J_g^j}{\rho_g \rho_g} \right) d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \widehat{C}_v \left(\frac{J_v^j J_v^j}{\rho_v \rho_v} \right) d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \widehat{C}_{CO_2} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2} \rho_{CO_2}} \right) d\Omega \quad (53) \\
& + \int_{\Omega} \left[\rho \frac{d_s e}{dt} - e \times \operatorname{div}(J_l^k + J_g^k) \right] d\Omega + \int_{\Omega} [\operatorname{div}(e_l J_l^k) + \operatorname{div}(\rho_v e_v + \rho_a e_a + \rho_{CO_2} e_{CO_2})] \frac{J_g^k}{\rho_g} \\
& + \operatorname{div}(e_v J_v^k) + \operatorname{div}(e_a J_a^k) + \operatorname{div}(e_{CO_2} J_{CO_2}^k)] d\Omega \\
& = \int_{\Omega} \rho v_s^j F^j d\Omega + \int_{\Omega} J_l^j F^j d\Omega + \int_{\Omega} J_g^j F^j d\Omega + \int_{\Gamma} \sigma^{jk} v_s^j n^k d\Omega - \int_{\Gamma} \operatorname{div} \left(\frac{P_l^*}{\rho_l} J_l^k \right) d\Omega - \int_{\Gamma} \operatorname{div} \left(\frac{P_g^*}{\rho_g} J_g^k \right) d\Omega \\
& - \int_{\Gamma} \operatorname{div} \left(\frac{P_v^*}{\rho_v} J_v^k \right) d\Omega - \int_{\Gamma} \operatorname{div} \left(\frac{P_{CO_2}^*}{\rho_{CO_2}} J_{CO_2}^k \right) d\Omega - \int_{\Gamma} \operatorname{div} \left(\frac{P_a^*}{\rho_a} J_a^k \right) d\Omega - \int_{\Gamma} \operatorname{div}(q^j) d\Omega
\end{aligned}$$

En prenant en compte le potentiel de densité d'enthalpie massique $h_i (e_i, p_i^*)$ défini par [23]:

$$h_i(e_i, p_i^*) = e_i + \frac{p_i^*}{\rho_i} \quad (54)$$

D'après (30), on simplifie l'équation (53) par:

$$\begin{aligned}
& \rho \frac{d_s e}{dt} - e \times \operatorname{div}(J_l^k + J_g^k) + (\gamma_l^j - F^j) J_l^j + (\gamma_g^j - F^j) J_g^j + J_v^j \gamma_v^j + J_{CO_2}^j \gamma_{CO_2}^j + J_a^j \gamma_a^j \\
& + (v_g^j - v_s^j) \operatorname{grad} \left(\frac{J_v^j J_v^j}{\rho_v} \right) + (v_g^j - v_s^j) \operatorname{grad} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2}} \right) + (v_g^j - v_s^j) \operatorname{grad} \left(\frac{J_a^j J_a^j}{\rho_a} \right) \quad (55) \\
& + \frac{1}{2} \widehat{C}_1 \left(\frac{J_l^j J_l^j}{\rho_l \rho_l} \right) + \frac{1}{2} \widehat{C}_g \left(\frac{J_g^j J_g^j}{\rho_g \rho_g} \right) + \frac{1}{2} \widehat{C}_v \left(\frac{J_v^j J_v^j}{\rho_v \rho_v} \right) + \frac{1}{2} \widehat{C}_{CO_2} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2} \rho_{CO_2}} \right) + \operatorname{div}(h_l J_l^k) \\
& + \operatorname{div}(h_g J_g^k) + \operatorname{div}(h_v J_v^k) + \operatorname{div}(h_{CO_2} J_{CO_2}^k) + \operatorname{div}(h_a J_a^k) - \sigma^{ik} \operatorname{div}(v_s^j) + \operatorname{div}(q^j) = 0
\end{aligned}$$

4.2 Equation de bilan d'entropie

Le bilan d'entropie est donné par l'application du second principe de la thermodynamique (ou inégalité de Clausius-Duhem): 'Il existe un repérage universel de température, fonction positive, appelée température absolue et notée T , et une fonction de l'état thermodynamique du système étudié, fonction additive et appelée entropie, telles que pour tout système matériel Ω du système considéré et à tout instant t , la dérivée matérielle de l'entropie contenue dans le sous système est supérieure ou égale au taux d'entropie', [24].

En notant S l'entropie, l'expression du second principe s'écrit et le bilan d'entropie est obtenu en appliquant le second principe de la thermodynamique:

$$\frac{DS}{DS} \geq - \int_{\Omega} \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{q}^j}{T} \right) d\Omega = \int_{\Omega} \left(\frac{\mathbf{q}^j \operatorname{grad}(T)}{T^2} - \frac{\operatorname{grad}(\mathbf{q}^j)}{T} \right) d\Omega \quad (56)$$

Soit S , la densité d'entropie définie par:

$$\rho S = \int_{\Omega} \left(\sum_i \rho_i s_i \right) d\Omega = \int_{\Omega} (\rho_s s_s + \rho_l s_l + \rho_v s_v + \rho_{CO_2} s_{CO_2} + \rho_a s_a) d\Omega \quad (57)$$

D'après la relation de la dérivée matérielle d'une quantité physique $F(t)$ (17) et en remplaçant les densités volumiques de $F(t)$ par les masses volumiques multipliées par les entropies massiques S_i associées respectivement à chaque constituant i , on obtient, tout en prenant en compte le résultat obtenu pour le bilan de masse totale (23):

$$\begin{aligned} \frac{DS}{Dt} = & \int_{\Omega} \left[\rho \frac{d_s(S)}{dt} - S \operatorname{div}(\mathbf{J}_l^k + \mathbf{J}_g^k) \right] d\Omega \\ & + \int_{\Omega} \left[\operatorname{div}(s_l \mathbf{J}_l^k) + \operatorname{div} \left((\rho_v s_v + \rho_{CO_2} s_{CO_2} + \rho_a s_a) \frac{\mathbf{J}_g^k}{\rho_s} \right) + \right. \\ & \left. \operatorname{div}(s_v \mathbf{J}_v^k) + \operatorname{div}(s_a \mathbf{J}_a^k) + \operatorname{div}(s_{CO_2} \mathbf{J}_{CO_2}^k) \right] d\Omega \end{aligned} \quad (58)$$

En insérant ce résultat de l'équation de bilan d'entropie (56), on obtient d'après (55) tous en simplifiant par la température T :

$$\begin{aligned} & \rho \left[T \frac{d_s S}{dt} - \rho \frac{d_s e}{dt} \right] + (e - TS) \operatorname{div}(\mathbf{J}_l^k + \mathbf{J}_g^k) + \operatorname{div}[(TS_l - h_l) \mathbf{J}_l^k] + \operatorname{div}[(TS_v - h_v) \mathbf{J}_v^k] \\ & + \operatorname{div}[(TS_g - h_g) \mathbf{J}_g^k] + \operatorname{div}[(TS_a - h_a) \mathbf{J}_a^k] + \operatorname{div}[(TS_{CO_2} - h_{CO_2}) \mathbf{J}_{CO_2}^k] - \frac{\mathbf{q}^j \operatorname{grad}(T)}{T} \\ & - [S_l \mathbf{J}_l^k + S_g \mathbf{J}_g^k + S_v \mathbf{J}_v^k + S_{CO_2} \mathbf{J}_{CO_2}^k + S_a \mathbf{J}_a^k] \operatorname{grad}(T) \\ & - \left[\rho \frac{d_s e}{dt} - e \times \operatorname{div}(\mathbf{J}_l^k + \mathbf{J}_g^k) + (\gamma_l^j - F^j) \mathbf{J}_l^j + (\gamma_g^j - F^j) \mathbf{J}_g^j + \mathbf{J}_v^j \gamma_v^j + \mathbf{J}_{CO_2}^j \gamma_{CO_2}^j + \mathbf{J}_a^j \gamma_a^j \right. \\ & \left. + (v_g^j + v_s^j) \operatorname{grad} \left(\frac{\mathbf{J}_v^j \mathbf{J}_v^k}{\rho_v} \right) + (v_g^j + v_s^j) \operatorname{grad} \left(\frac{\mathbf{J}_{CO_2}^j \mathbf{J}_{CO_2}^k}{\rho_{CO_2}} \right) + (v_g^j + v_s^j) \operatorname{grad} \left(\frac{\mathbf{J}_a^j \mathbf{J}_a^k}{\rho_a} \right) \right] \\ & - \frac{1}{2} \widehat{C}_1 \left(\frac{\mathbf{J}_l^j \mathbf{J}_l^j}{\rho_l} \right) - \frac{1}{2} \widehat{C}_g \left(\frac{\mathbf{J}_g^j \mathbf{J}_g^j}{\rho_g} \right) - \frac{1}{2} \widehat{C}_v \left(\frac{\mathbf{J}_v^j \mathbf{J}_v^j}{\rho_v} \right) - \frac{1}{2} \widehat{C}_{CO_2} \left(\frac{\mathbf{J}_{CO_2}^j \mathbf{J}_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2}} \right) + \sigma^{jk} \operatorname{div}(v_s^k) \geq 0 \end{aligned} \quad (59)$$

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

En raison du postulat de l'état local supposé vérifié pour tous constituants des fluides appartenant à l'élément de volume Ω considéré et en choisissant de décrire le problème thermodynamique par les variables d'état de pression p_i^* et de température T (variables externes contrôlables), on utilise les définitions des densités d'énergie libre massique $\Psi_1(e_i, T)$ et d'enthalpie libre massique $g_i(p_i^*, T)$ dans les développements théoriques [27]:

$$\Psi_i(e_i, T) = e_i - T s_i \quad (60)$$

$$g_i(p_i^*, T) = h_i - T s_i = e_i + \frac{p_i^*}{\rho_i} - T s_i = \Psi_i(e_i, T) + \frac{p_i^*}{\rho_i} \quad (61)$$

$$\text{grad}(g_i) = \text{grad}(\Psi_i(e_i, T)) + \text{grad}\left(\frac{p_i^*}{\rho_i}\right) \quad (62)$$

En insérant (62), on obtient:

$$\begin{aligned} & -\frac{d_s(\rho\Psi)}{dt} - \rho S \frac{d_s T}{dt} + (g_l \rho_l + g_g \rho_g - \rho\Psi) \text{div}(v_s^k) + g_l \frac{d_s \rho_l}{dt} \left(g_g - \frac{g_v \rho_v + g_a \rho_a + g_{CO_2} \rho_{CO_2}}{\rho_g} \right) \frac{d_s \rho_g}{dt} \\ & + g_v \frac{d_s \rho_v}{dt} + g_a \frac{d_s \rho_a}{dt} + g_{CO_2} \frac{d_s \rho_{CO_2}}{dt} + J_k^k \text{grad}\left(\frac{\rho_v}{\rho_g}\right) + J_g^k \text{grad}\left(\frac{\rho_a}{\rho_g}\right) + J_{CO_2}^k \text{grad}\left(\frac{\rho_{CO_2}}{\rho_g}\right) \\ & - \left[J_l^k \text{grad}\left(\frac{p_l^*}{\rho_l}\right) + J_g^k \text{grad}\left(\frac{p_g^*}{\rho_g}\right) + J_v^k \text{grad}\left(\frac{p_v^*}{\rho_v}\right) + J_a^k \text{grad}\left(\frac{p_a^*}{\rho_a}\right) + J_{CO_2}^k \text{grad}\left(\frac{p_{CO_2}^*}{\rho_{CO_2}}\right) \right] \frac{q^j \text{grad}(T)}{T} \\ & - [J_l^k (S_l \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_l)) + J_g^k (S_g \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_g)) + J_v^k (S_v \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_v)) + J_a^k (S_a \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_a)) \\ & + J_{CO_2}^k (S_{CO_2} \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_{CO_2})) + J_k^k (S_a \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_a)) + J_{CO_2}^k (S_{CO_2} \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_{CO_2}))] \\ & - [(J_l^j - F^j) J_l^j + (J_g^j - F^j) J_g^j + J_v^j J_v^j + J_a^j J_a^j + J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j + J_a^j \gamma_a^j + (v_g^j - v_s^j) \text{grad}\left(\frac{J_v^j J_v^j}{\rho_v}\right) \\ & + (v_g^j - v_s^j) \text{grad}\left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2}}\right) + (v_g^j - v_s^j) \text{grad}\left(\frac{J_a^j J_a^j}{\rho_a}\right)] - \frac{1}{2} \hat{C}_s \left(\frac{J_g^j J_g^j}{\rho_s \rho_g} + 2g_g - 2 \frac{g_v \rho_v + g_a \rho_a + g_{CO_2} \rho_{CO_2}}{\rho_g} \right) \\ & - \frac{1}{2} \hat{C}_v \left(\frac{J_v^j J_v^j}{\rho_v \rho_v} + 2g_v \right) - \frac{1}{2} \hat{C}_{CO_2} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2} \rho_{CO_2}} + 2g_{CO_2} \right) + \sigma^{jk} \text{div}(v_s^j) \geq 0 \end{aligned} \quad (63)$$

D'après (7), (39), (40) et (41), on écrit:

$$\begin{aligned} & -\frac{d_s(\rho\Psi)}{dt} - \rho S \frac{d_s T}{dt} + (g_l \rho_l + g_g \rho_g - \rho\Psi) \text{div}(v_s^k) + g_l \frac{d_s \rho_l}{dt} + g_v \frac{d_s \rho_v}{dt} + g_a \frac{d_s \rho_a}{dt} + g_{CO_2} \frac{d_s \rho_{CO_2}}{dt} + \sigma^{jk} \text{div}(v_s^j) \\ & - \frac{q^j \text{grad}(T)}{T} - J_l^k \left[\text{grad}\left(\frac{p_l^*}{\rho_l}\right) + S_l \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_l) \right] - (J_l^j - F^j) J_l^j + J_g^k \left[\text{grad}\left(\frac{\rho_v}{\rho_g}\right) + \text{grad}\left(\frac{\rho_a}{\rho_g}\right) + \text{grad}\left(\frac{\rho_{CO_2}}{\rho_{CO_2}}\right) \right. \\ & \left. - \text{grad}\left(\frac{p_g^*}{\rho_g}\right) - (S_g \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_g)) \right] - (J_g^j - F^j) J_g^j \\ & - \frac{J_g^j}{\rho_g} \text{grad}\left(\frac{J_v^j J_v^j}{\rho_v}\right) - \frac{J_g^j}{\rho_g} \text{grad}\left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2}}\right) - \frac{J_g^j}{\rho_g} \text{grad}\left(\frac{J_a^j J_a^j}{\rho_a}\right) \\ & - J_v^k \left[\text{grad}\left(\frac{p_l^*}{\rho_l}\right) + (S_v \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_v)) \right] - J_v^k \gamma_v^j - J_a^k \left[\text{grad}\left(\frac{p_a^*}{\rho_a}\right) + (S_v \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_v)) \right] \\ & - J_a^k \gamma_a^j - J_{CO_2}^k \left[\text{grad}\left(\frac{p_{CO_2}^*}{\rho_{CO_2}}\right) + (S_{CO_2} \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_{CO_2})) \right] - J_{CO_2}^k \gamma_{CO_2}^j \\ & - \frac{1}{2} \hat{C}_s \left(\frac{J_l^j J_l^j}{\rho_l \rho_l} + 2g_l \right) - \frac{1}{2} \hat{C}_v \left(\frac{J_v^j J_v^j}{\rho_v \rho_v} + \frac{J_g^j J_g^j}{\rho_g \rho_g} + 2g_v \right) - \frac{1}{2} \hat{C}_{CO_2} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2} \rho_{CO_2}} + \frac{J_g^j J_g^j}{\rho_g \rho_g} + 2g_{CO_2} \right) \geq 0 \end{aligned} \quad (64)$$

Le bilan d'entropie (64) fait apparaître six termes dissipatifs de natures différentes:

a. Une dissipation intrinsèque ϕ_1 faisant intervenir l'entropie massique s , l'enthalpie libre massique g et la densité massique d'énergie libre Ψ :

$$\phi_1 = -\frac{d_s(\rho\Psi)}{dt} - \rho S \frac{d_s T}{dt} + (g_l \rho_l + g_g \rho_g - \rho\Psi) \operatorname{div}(v_s^k) + \\ g_l \frac{d_s \rho_l}{dt} + g_v \frac{d_s \rho_v}{dt} + g_a \frac{d_s \rho_a}{dt} + g_{CO_2} \frac{d_s \rho_{CO_2}}{dt} + \sigma^{jk} \operatorname{div}(v_s^j) \quad (65)$$

b. Une dissipation ϕ_2 associée au phénomène de conduction dans le milieu:

$$\phi_2 = -\frac{q^j}{T} \operatorname{grad}(T) \quad (66)$$

c. Une dissipation ϕ_3 associée au phénomène de filtration de la phase liquide:

$$\phi_3 = -J_l^k \left[\operatorname{grad}\left(\frac{P_l^*}{\rho_l}\right) + S_l \operatorname{grad}(T) + \operatorname{grad}(\Psi_l) \right] - (\gamma_l^j - F^j) J_l^j \quad (67)$$

d. Une dissipation ϕ_4 associée au phénomène de filtration de la phase gazeuse:

$$\Phi_4 = J_g^k \left[\operatorname{grad}\left(\frac{\rho_v}{\rho_g}\right) + \operatorname{grad}\left(\frac{\rho_a}{\rho_g}\right) + \operatorname{grad}\left(\frac{\rho_{CO_2}}{\rho_g}\right) - \operatorname{grad}\left(\frac{P_g^*}{\rho_s}\right) - (S_g \operatorname{grad}(T) + \operatorname{grad}(\Psi_g)) \right] \\ - (\gamma_g^j - F^j) J_g^j - \frac{J_g^j}{\rho_v} \operatorname{grad}\left(\frac{J_v^j J_v^k}{\rho_v}\right) - \frac{J_g^j}{\rho_g} \operatorname{grad}\left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^k}{\rho_{CO_2}}\right) - \frac{J_g^j}{\rho_g} \operatorname{grad}\left(\frac{J_a^j J_a^k}{\rho_a}\right) \quad (68)$$

e. Une dissipation ϕ_5 associée au phénomène de diffusion des constituants vapeur, air et dioxyde de carbone au sein de la phase gazeuse:

$$\Phi_5 = -J_v^k \left[\operatorname{grad}\left(\frac{P_v^*}{\rho_v}\right) + (S_v \operatorname{grad}(T) + \operatorname{grad}(\Psi_v)) \right] - J_v^k \gamma_v^j - J_a^k \left[\operatorname{grad}\left(\frac{P_a^*}{\rho_a}\right) + (S_a \operatorname{grad}(T) + \operatorname{grad}(\Psi_a)) \right] \\ - J_a^k \gamma_a^j - J_{CO_2}^k \left[\operatorname{grad}\left(\frac{P_{CO_2}^*}{\rho_{CO_2}}\right) + (S_{CO_2} \operatorname{grad}(T) + \operatorname{grad}(\Psi_{CO_2})) \right] - J_{CO_2}^k \gamma_{CO_2}^j \quad (69)$$

f. Les dissipations ϕ_6 associées aux phénomènes du changement de phase et des réactions chimiques de la matière organique et carbonates dus au dégagement de la vapeur et du dioxyde de carbone:

$$\Phi_6 = -\frac{1}{2} \widehat{C}_s \left(\frac{J_l^j J_l^j}{\rho_l \rho_l} + 2g_l \right) - \frac{1}{2} \widehat{C}_v \left(\frac{J_v^j J_v^j}{\rho_v \rho_v} + \frac{J_g^j J_g^j}{\rho_g \rho_g} + 2g_v \right) - \frac{1}{2} \widehat{C}_{CO_2} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{\rho_{CO_2} \rho_{CO_2}} + \frac{J_g^j J_g^j}{\rho_g \rho_g} + 2g_{CO_2} \right) \quad (70)$$

Nous utilisons ces dissipations par la suite pour établir les relations phénoménologiques qui définissent la loi de comportement thermo-hydro-mécanique à partir (64) et les lois de transport de matière à partir des dissipations comprise entre (68) à (70).

4.3 Lois de transport

Le taux de production interne d'entropie ϕ / T associé à la dissipation Φ par unité de volume peut être interprété comme la somme de produits de forces thermodynamiques, notées F_p^j , par les flux généralisés notés J_p^j relatifs à chaque phénomène p pris en compte.

$$\frac{\phi}{T} = \sum_p F_p^j \times J_p^j \tag{71}$$

La force thermodynamique F_p^j , qui est associée au $p^{\text{ième}}$ phénomène particulier, est considérée comme l'action principale provoquant le phénomène. Le flux généralisé J_p^j , qui est la manifestation apparente du phénomène p , peut être perçu comme l'effet induit par l'ensemble des forces.

Les lois de transport sont obtenues à partir des relations phénoménologiques des {Eq: 66} à {Eq: 70}. Ces relations peuvent être mises en évidence en admettant qu'au voisinage de l'équilibre, les flux et les forces ne sont pas indépendantes, puisque ces relations s'annulent identiquement à l'équilibre.

On admet alors qu'il existe une relation linéaire qui exprime chaque flux en fonction de chacune des forces thermodynamiques susceptibles de les engendrer. Cependant, pour un système isotrope à l'équilibre, cette approximation linéaire n'est possible que dans le cas où les flux et les forces sont de même nature tensorielle.

Ce résultat, issu directement de l'algèbre tensorielle, est plus connu sous l'appellation de loi ou principe de Curie. On obtient alors une relation dite phénoménologique:

$$J_p^j = L_p^{jk} F_p^j + \sum_{n \neq p} L_n^{jk} F_n^j \tag{72}$$

Où L_p^{jk} est le tenseur des coefficients phénoménologiques propres au phénomène prépondérant p considéré et L_n^{jk} le tenseur des coefficients phénoménologiques de couplages dus aux phénomènes $n \neq p$. F_p^j et F_n^j correspondent respectivement à la force prépondérante et aux forces de couplages engendrant le flux J_p^j .

Précisons qu'une telle écriture nécessite également que les forces et les flux soient linéairement dépendants. Etablies dans un contexte précis, les conditions de réciprocité ou relations d'Onsager [29] permettent de limiter le nombre de ces coefficients en soumettant les effets croisés à une symétrie $L_n^{jk} = L_n^{kj}$ pour tous les phénomènes n .

Dans cette étude, étant donnée la complexité du problème, on admet que seule la force prépondérante F_p^j engendre le flux J_p^j . Cette hypothèse de découplage des phénomènes impose que soient satisfaites des inégalités plus fortes que celle demandée par le seul second principe de la thermodynamique. L'inégalité de Clausius-Duhem implique que la dissipation totale ϕ doit être supérieure ou égale à zéro, alors que le

découplage induit que chaque dissipation ϕ_p doit être supérieure ou égale à zéro. D'après la relation (73), ceci se traduit par:

$$J_p^j = L_p^{jk} F_p^j \quad (73)$$

Compte tenu de ces hypothèses, on peut développer les différentes relations phénoménologiques apparaissant dans l'équation de bilan d'entropie (65). Par la suite, on admet que les propriétés physiques sont isotropes:

$$L_p^{jk} = L_p \times \delta^{jk} \quad (74)$$

Où L_p est un coefficient phénoménologique scalaire attaché au phénomène p .

4.3.1 Loi de conduction de la chaleur (Loi de Fourier)

La loi de conduction de chaleur se déduit de (68) en écrivant :

$$\frac{\phi_2}{T} = -q^k \times \frac{\text{grad } T}{T^2} \quad (75)$$

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

$$q^k = -L_q \times \frac{\text{grad } T}{T^2} = -\lambda \times \text{grad}(T) \quad (76)$$

Où L_q est le coefficient phénoménologique lié à la conductivité λ , avec $\lambda = -L_q / T^2$.

4.3.2 Loi de filtration de la phase liquide (Loi de Darcy généralisée)

La loi de filtration de la phase liquide à travers le squelette se déduit de (67):

$$\frac{\phi_3}{T} = -\frac{1}{T} \left[\text{grad} \left(\frac{p_1^*}{\rho_1^*} \right) + S_1 \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_1) + (\gamma_1^j - F^j) \right] J_1^j \quad (77)$$

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

$$J_1^k = -\frac{L_1}{T} \left[\text{grad} \left(\frac{p_1^*}{\rho_1^*} \right) + S_1 \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_1) + (\gamma_1^k - F^k) \right] J_1^k \quad (78)$$

Où L_1 est le coefficient phénoménologique lié au transport par filtration de la phase liquide.

Le terme γ_1^j correspond à l'accélération phénoménologique de la phase liquide. Ce terme permet de prendre en compte les différents régimes et domaines d'écoulements susceptibles de se produire au sein du milieu granulaire à haute température. Le terme F_j correspond à la force engendré par l'accélération de la pesanteur notée g_j .

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

$$J_1^k = -\frac{F_1}{T} \rho_1^* \rho_1 \times \left[\text{grad} \left(\frac{p_1^*}{\rho_1^*} \right) + S_1 \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_1) + (\gamma_1^k - g^k) \right] J_1^k \quad (79)$$

Avec F_1 le coefficient phénoménologique lié au transport convectif relatif à la phase gazeuse défini par:

$$F_1 = \frac{L_1}{\rho_1 \rho_1^*} \quad (80)$$

4.3.3 Loi de filtration de la phase gazeuse (Loi de Darcy généralisée)

La loi de filtration de la phase gazeuse à travers le squelette se déduit de (68):

$$\frac{\phi_4}{T} = \frac{1}{T} \left[\begin{array}{l} \text{grad} \left(\frac{\rho_v}{\rho_g} \right) + \text{grad} \left(\frac{\rho_a}{\rho_g} \right) + \text{grad} \left(\frac{\rho_{CO_2}}{\rho_g} \right) - \text{grad} \left(\frac{p_1^*}{\rho_g^*} \right) \\ - \left(S_g \text{grad} (T) + \text{grad} (\Psi_g) \right) + \left(\gamma_g^j - F^j \right) - \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_v^j J_v^k}{\rho_v} \right) \\ - \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^k}{\rho_{CO_2}} \right) - \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_a^j J_a^k}{\rho_a} \right) \end{array} \right] J_g^j \quad (81)$$

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

$$J_g^k = -\frac{L_g}{T} \left[\begin{array}{l} -\text{grad} \left(\frac{\rho_v}{\rho_g} \right) - \text{grad} \left(\frac{\rho_a}{\rho_g} \right) - \text{grad} \left(\frac{\rho_{CO_2}}{\rho_g} \right) + \text{grad} \left(\frac{p_g^*}{\rho_g^*} \right) \\ - S_g \text{grad} (T) - \text{grad} (\Psi_g) + \left(\gamma_g^k - F^k \right) + \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_v^j J_v^k}{\rho_v} \right) \\ + \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^k}{\rho_{CO_2}} \right) + \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_a^j J_a^k}{\rho_a} \right) \end{array} \right] \quad (82)$$

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

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

$$J_g^j = -\frac{F_g}{T} \rho_g \rho_s^* \left[\begin{array}{l} -\text{grad} \left(\frac{\rho_v}{\rho_g} \right) - \text{grad} \left(\frac{\rho_a}{\rho_g} \right) - \text{grad} \left(\frac{\rho_{CO_2}}{\rho_g} \right) + \text{grad} \left(\frac{p_g^*}{\rho_g^*} \right) \\ + S_g \text{grad} (T) - \text{grad} (\Psi_g) + \left(\gamma_g^k - g^k \right) + \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_v^j J_v^k}{\rho_v} \right) \\ + \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^k}{\rho_{CO_2}} \right) + \frac{1}{\rho_g} \text{grad} \left(\frac{J_a^j J_a^k}{\rho_a} \right) \end{array} \right] \quad (83)$$

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

$$F_g = \frac{L_g}{\rho_g \rho_g^*} \quad (84)$$

4.3.4 Loi de diffusion des constituants vapeur, air et de dioxyde de carbone (Loi de Fick)

La loi de diffusion des constituants air et vapeur et de dioxyde de carbone au sein de la phase gazeuse se déduit de (69):

$$\frac{\phi_5}{T} = -\frac{1}{T} \left[\begin{array}{l} J_v^j \left[\text{grad} \left(\frac{p_v^*}{\rho_v^*} \right) + S_v \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_v) + \gamma_v^j \right] \\ + J_a^j \left[\text{grad} \left(\frac{p_a^*}{\rho_a^*} \right) + S_a \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_a) + \gamma_a^j \right] \\ + J_{CO_2}^j \left[\text{grad} \left(\frac{p_{CO_2}^*}{\rho_{CO_2}^*} \right) + S_{CO_2} \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_{CO_2}) + \gamma_{CO_2}^j \right] \end{array} \right] \quad (85)$$

Les termes γ_v^j , $\gamma_{CO_2}^j$ et γ_a^j correspondent aux accélérations phénoménologiques des constituants vapeur, dioxyde de carbone et air appartenant à la phase gazeuse.

4.3.4.1 Loi de diffusion du constituant vapeur

$$J_v^k = -\frac{L_v}{T} \left[\text{grad} \left(\frac{p_v^*}{\rho_v^*} \right) + S_v \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_v) + \gamma_v^k \right] \quad (86)$$

Où L_v est le coefficient phénoménologique lié au transport par diffusion de constituant vapeur en phase gazeuse.

4.3.4.2 Loi de diffusion du constituant air

$$J_a^k = -\frac{L_a}{T} \left[\text{grad} \left(\frac{p_a^*}{\rho_a^*} \right) + S_a \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_a) + \gamma_a^k \right] \quad (87)$$

Où L_a est le coefficient phénoménologique lié au transport par diffusion du constituant air en phase gazeuse.

4.3.4.3 Loi de diffusion de constituant de dioxyde de carbone

$$J_{CO_2}^k = -\frac{L_{CO_2}}{T} \left[\text{grad} \left(\frac{p_{CO_2}^*}{\rho_{CO_2}^*} \right) + S_{CO_2} \text{grad}(T) + \text{grad}(\Psi_{CO_2}) + \gamma_{CO_2}^k \right] \quad (88)$$

Où L_{CO_2} est le coefficient phénoménologique lié au transport par diffusion du constituant dioxyde de carbone en phase gazeuse.

4.3.4.4 Lois des réactions chimiques associés aux phénomènes de traitement thermique à haute température

• Loi de changement de phase liquide-vapeur

Loi de changement de phase d'un état liquide (eau) à l'état vapeur et réciproquement se déduit de (70). On écrit alors:

$$\frac{\Phi_{6v}}{T} = \frac{\hat{C}_v}{T} \left[\frac{J_l^j J_l^j}{2\rho_l \rho_l} + g_l - \left(\frac{J_g^j J_g^j}{2\rho_g \rho_g} + \frac{J_v^j J_v^j}{2\rho_v \rho_v} + g_v \right) \right] \quad (89)$$

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

$$\hat{C}_v = \frac{L_{Cl}}{T} \left[\frac{J_l^j J_l^j}{2\rho_l \rho_l} + g_l - \left(\frac{J_g^j J_g^j}{2\rho_g \rho_g} + \frac{J_v^j J_v^j}{2\rho_v \rho_v} + g_v \right) \right] \quad (90)$$

L_{Cl} est le coefficient phénoménologique lié au changement de phase liquide-vapeur.

• Réaction chimique due au changement de CO_2

Loi de réaction chimique due au changement de dioxyde de carbone se déduit de (70). On écrit alors:

$$\frac{\Phi_{6CO_2}}{T} = -\frac{\hat{C}_{CO_2}}{T} \left[\frac{J_g^j J_g^j}{2\rho_g \rho_g} + \frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{2\rho_{CO_2} \rho_{CO_2}} + g_{CO_2} \right] \quad (91)$$

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

$$\hat{C}_{CO_2} = -\frac{L_r}{T} \left[\frac{J_g^j J_g^j}{2\rho_g \rho_g} + \frac{J_{CO_2}^j J_{CO_2}^j}{2\rho_{CO_2} \rho_{CO_2}} + g_{CO_2} \right] \quad (92)$$

L_r est le coefficient phénoménologique lié aux réactions de changement de dioxyde de carbone.

5. DISCUSSIONS ET ANALYSES

Nous avons présenté les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes liés au transport de matières et de l'énergie dans le milieu granulaire carbonaté à haute température y compris des interactions mises en jeu en tenant compte de la déformation du squelette.

En effet, à partir du second principe de la thermodynamique, l'écriture de l'inégalité de Clausius-Duhem permet d'obtenir les lois phénoménologiques de transport: loi de Fourier (conduction de chaleur), loi de Darcy généralisée (filtration de phases), loi de Fick (diffusion), loi de changement de phase et de l'avancement des réactions chimiques associées au dégagement de dioxyde de carbone. L'écriture de cette inégalité fait également apparaître un terme dissipatif lié au comportement thermo-hydro-mécanique indispensable à la compréhension et au suivi de l'évolution des phénomènes associés.

D'ailleurs, les sollicitations thermiques à haute température ont souvent un impact sur les sollicitations hydriques, mécaniques et chimiques. Elles peuvent provoquer des variations des propriétés du milieu qui sont en relation directe avec la cinétique chimique. Ceci est justifié par le terme définissant la loi de comportement thermo-hydro-mécanique développé.

La conductivité thermique dépend du carré de la température et de son coefficient phénoménologique. Elle est donc très sensible aux sollicitations thermiques. Par conséquent, les problèmes des milieux granulaires carbonatés peuvent conduire à des grandes modifications de processus de transfert thermique dominé par les zones de contact où à travers les pores.

Les accélérations phénoménologiques du liquide et des constituants gazeux apparaissant dans le modèle, nous ont permis de prendre en compte les différents régimes d'écoulements susceptibles de se produire au sein du milieu granulaire à haute température.

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

Il est à noter que, le grillage de la matière organique, des carbonates et de la déshydratation entraînent la création des pores dans les grains et contribuent à l'aération du milieu granulaire. Ce qui facilite par la suite le dégagement de la matière volatile. Cette dernière crée localement des surpressions entraînant une augmentation de la porosité et de la fissuration des grains réagissant et permettant ainsi la rapidité de son dégagement (la perméabilité du CO₂ augmente avec la température et le temps) et l'effet de la granulométrie s'ajoute.

Il est important de signaler que la présence de la matière organique, des carbonates et de la phase liquide se manifestent à travers de nombreux phénomènes qui se produisent au sein des différents constituants de cette matière, ils affectent les aspects thermocinétiques, les phénomènes thermo convectifs et thermo diffusifs qui dépendent des propriétés thermo physiques du milieu (capacité calorifique, conductivité thermique, masse volumique, porosité, perméabilité,...).

Ils jouent un rôle prépondérant sur les cinétiques des transformations et les phénomènes de transfert de chaleur et de masse ainsi que sur leurs couplages dans le milieu réactionnel. Ces aspects sont liés d'une manière phénoménologique dans le modèle exploité.

Des travaux antérieurs [30-33] ont montré que la variation de la distribution granulométrique améliore les propriétés physiques surtout la surface spécifique et la porosité.

Par conséquent, de l'exposition importante de la matière organique et des carbonates sur l'extérieur, il résulte une grande surface spécifique du produit fini et une diminution de la densité en fonction du temps et de la température sachant que la porosité contribue avec la masse volumique (densité) dans les lois de conservation de la matière.

De nombreux paramètres influencent significativement la thermocinétique des milieux granulaires à savoir: la composition chimique, le caractère endothermique et exothermique des phénomènes, associés aux réactions chimiques et au changement de phase 'eau-vapeur', qui sont mal décrites par les lois classiques adaptées à des réactions chimiques simples.

Le transfert de chaleur au sein de ce milieu se mécanisme par les différents modes de transfert qui sont, d'une part, conditionnés par la structure granulaire du matériau et, d'autre part, par les sollicitations thermo hydromécaniques et chimiques.

D'ailleurs, l'élaboration d'un produit possédant toutes les qualités requises nécessite de mettre en jeu le couplage de deux classes de paramètres, la première correspond aux paramètres thermodynamiques (ou physico-chimiques) locaux dépendant de la nature des liens et des matières granulaires qui rentrent dans la composition du produit final, la deuxième correspond aux paramètres des procédés susceptible d'intervenir tout au long des étapes de la fabrication.

6. CONCLUSION

L'aspect du milieu granulaire représente une complication pour comprendre certains phénomènes qui se produisent au cours de son traitement thermique.

Dans cette étude, on a présenté les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes liés aux transferts de matières et d'énergie. Nous avons établi un modèle décrivant le comportement du milieu granulaire carbonaté à haute température qui tend à modifier leurs comportements thermiques, hydriques, mécaniques et chimiques, couplées en général. Cette étude des lois phénoménologiques a apporté un éclairage nouveau sur les couplages entre eux en fonction de la température.

Il est important de noter que le dégagement de la matière organique et des carbonates a un intérêt potentiel sur les propriétés du produit fini.

NOMENCLATURE

d^{kj} : Taux de déformation eulérien	f^j : Actions mécaniques de surface
e : Densité massique d'énergie interne du milieu	g : Densité d'enthalpie libre massique du milieu
E_c : Energie cinétique	F_j : Forces de volume
e_i : Densité massique d'énergie interne du constituant i	g_i : Densité d'enthalpie libre massique du constituant i
E : Energie interne	g : Accélération de la pesanteur
h_i : Densité d'enthalpie massique du constituant i	J_α^k : Flux de filtration de la phase α par rapport au solide
J_{gi}^k : Flux de diffusion du constituant i par rapport au mouvement de la phase gazeuse	t : Temps
	T : Température
L_{CO_2} : Coefficient phénoménologique lié au transport par diffusion de dioxyde de carbone en phase gazeuse	L_r : Coefficient phénoménologique lié aux réactions de la matière organique et des carbonates
L_q : Coefficient phénoménologique lié à la conductivité thermique	L_g : Coefficient phénoménologique lié au transport par filtration de la phase gazeuse
m : Masse totale	h : Densité d'enthalpie massique du milieu
$m_{\alpha i}$: Masse constituant i dans la phase α	M_i : Masse molaire du constituant i
p_g^* : Pression de la phase gazeuse	p_i^* : Pression du constituant i

M_i : Masse molaire du constituant i	P^j : Quantité de mouvement du milieu
Q : Taux de chaleur reçue	q^j : Flux de chaleur par conduction
R : Constante des gaz parfaits	S : Densité massique d'entropie du milieu
\bar{R} : Taux de densité volumique fourni par l'extérieur	$\bar{\Gamma}$: Taux de densité surfacique fourni à travers la frontière
v_i^k : Vitesse apparente moyenne du constituant i	S_i : Densité massique d'entropie du constituant i
v_s^k : Vitesse des particules solide	W : Puissance des efforts extérieurs
x_s^k : Vecteur position actuelle d'une particule solide	X_s^k : Vecteur position de référence d'une particule solide
δ^{jk} : Symbole de Kronecker	ε_v : Déformation volumique
Φ : Dissipation volumique du milieu	CO_2 : Dioxyde de carbone
Φ_1 : Dissipation liée au comportement thermo-hydro-mécanique	Φ_2 : Dissipation associée au phénomène de conduction thermique
Φ_3 : Dissipation associée au phénomène de filtration de la phase liquide	Φ_4 : Dissipation associée au phénomène de filtration de la phase gazeuse
Φ_5 : Dissipation associée au phénomène de diffusion du constituant de l'air, vapeur et de dioxyde de carbone	Φ_6 : Dissipation associée aux phénomènes changement de phase et aux réactions chimiques
γ_i^k : Accélération phénoménologique du constituant i	Π_i^{jk} : Contrainte mécanique déviatorique
θ_α : Fraction volumique de la phase α	$\theta_{\alpha i}$: Fraction volumique - constituant i
ρ : Masse volumique apparente totale	ρ_α : Masse volumique de la phase α
ρ_i^* : Masse volumique réelle - constituant i	ρ_i : Masse volumique apparente du constituant i
σ^{jk} : Tenseur de contraintes de Cauchy	σ_i^{jk} : Tenseur de contraintes - constituant i
Ψ : Densité d'énergie libre massique du milieu	Ψ_i : Densité d'énergie libre massique de i
Ω : Volume total	$\Omega_{\alpha i}$: Volume du constituant i - phase α
s : Solides - l : Liquides	v : Vapeur - a : Air

REFERENCES

- [1] L. Breton, J.D Zucker et E. Clément, 'Une Approche Multi-Agents pour la Résolution d'Equations en Physique des Milieux Granulaires', Journées Francophones de l'IA Distribué et des SMA (JFIADSMA'99), pp. 281 - 293, Hermes, Paris, La Réunion, France, 1999.
- [2] P. Cheng and C. Tsau Hsu, 'The Effective Stagnant Thermal Conductivity of Porous Media With Periodic Structures', Journal of Porous Media, Vol. 2, N°1, pp 19 - 38, 1999.
- [3] J. Duran, 'Sable, Poudres et Grains', Eyrolles, 1997. 'Sands, Powder and Grains', Springer Verlag (NY), 1999.

- [4] H.M. Jaeger, S.R. Nagel and R.P. Behringer, '*Granular Solids, Liquids and Gases*', Reviews of Modern Physics, Vol. 68, N°4, pp. 1259 - 1273, 1996.
- [5] G.D.R. Midi, 'On Dense Granular Flow', The European Physical Journal E, Soft Matter., Vol. 14, N°4, pp. 367 - 371, 2004.
- [6] J. Durand, '*Sables, Poudres et Grains*', Eyrolles Sciences, Paris, 1997.
- [7] R. Olivès, '*Transfert Thermique dans une Matrice de Graphite Poreuse, Consolidée et Anisotrope, Support d'un Solide Actif pour Procédés Energétiques*', Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 1999.
- [8] A. El Bouardi, H. Ezbakhe, T. Ajzoul and V. Wittwer, '*Propriétés Thermo physiques lors de Changement de Structure Granulaire - Compact. Mesures et Identifications; Application aux Matériaux à Matrice Déformable et Expansés à l'Air : Cas de la Vermiculites et Polystyrène*', 12^{èmes} Journées Internationales de Thermique, pp. 311 - 314, Tanger, Maroc, 15 - 17 Novembre, 2005.
- [9] S.J. Kowalski, '*Toward a Thermodynamics and Mechanics of Drying Processes*', Chemical Engineering Science, Vol. 55, N°7, pp. 1289 - 1304, 2005.
- [10] A. Daerr, '*Dynamique des Avalanches*', Doctorat de l'Université Denis Diderot, Paris 7, France, 180 p., 2000.
- [11] A. De Ryck, R. Condotta and M. Lubert, '*Interrupted Shear of Granular Media*', The European Physical Journal E, Soft Matter, Vol. 11, N°2, pp 159 - 167, 2003.
- [12] A. De Ryck, R. Condotta and J.A. Dodds, '*Shape of a Cohesive Granular Heap*', Powder Technology, Vol. 157, N°1-3, pp. 72 - 78, 2005.
- [13] G. Marsily, '*Quantitative Hydrogeology*', Groundwater Hydrology for Engineers, Academic Press, 1986.
- [14] S. Whitaker, '*The Method of Volume Averaging*', Theory and Applications of Transport in Porous Media, London. 1999.
- [15] C. Truesdell and R. Toupin, '*The Classical Field Theories*', with an Appendix on Tensor Fields, by J.L. Ericksen, Handbuch der Physik, Bd. III/1, pp. 226 - 793; Appendix, pp. 794 - 858, Springer-Verlag, Berlin and New York, 1960.
- [16] D. Jou, J. Casa-Vazquez and M. Criado-Sancho, '*Extended Irreversible Thermodynamics*', Springer-Verlag Edition, Berlin, 2001.
- [17] S.M. Hassanizadeh and W.G. Gray, '*Mechanics and Thermodynamics of Multiphase Flow in Porous Media Including Interphase Boundaries*', Advances in Water Resources, Vol. 13, N°4, pp. 169 - 186, 1990.
- [18] L.S. Bennethum and J.H. Cushman, '*Multiphase, Multicomponent Theory for Multiscale Swelling Systems with Interfaces. Part II: Constitutive Theory*', International Journal of Engineering Science, Vol/ 34, N°2, pp. 147 - 169, 1996.
- [19] L.S. Bennethum and T. Weinstein, '*Three Pressures in Swelling Porous Media*'. Transport in Porous Media, Vol. 54, N°1, pp. 1 - 34, 2004.
- [20] W.G. Gray and C.T. Miller, '*Thermodynamically Constrained Averaging Theory Approach for Modeling Flow and Transport Phenomena in Porous Medium Systems: I. Motivation and Overview*', Advances in Water Resources, Vol. 28, N°2, pp.161 - 180, 2004.
- [21] M. Massoudi, '*On the Heat Flux Vector in Mixtures*', International Communications in Heat and Mass Transfer, Vol. 32, N°9, pp. 1128 - 1134, 2005.

- [22] M.A. Biot, '*Theory of Finite deformations of Porous Solids*', Indiana University, Mathematics Journal, Vol. 21, N°7, pp. 597 – 620, 1972.
- [23] H. Ghasemzadeh, '*Couplages dans les Géométraux Multiphasiques, Effets de la Température et de la Chimie*', Centre d'Enseignement et de Recherche en Mécanique des Sols (CERMES), France, 2006.
- [25] L. Thierry, '*Couplages Hydromécaniques en Milieu Poreux non Saturé avec Changement de Phase: Application au Retrait De Dessiccation*', Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1994.
- [26] D. Philippe, '*Couplages Thermo-Hydro-Mécaniques en Milieux Poreux: Application à la Consolidation d'un Sol non Saturé*', Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier II, Montpellier, 1998.
- [27] Ouvrage, '*Thermodynamique*', Dunod, Paris, 1965.
- [28] P. Germain, '*Mécanique*', Tomes I et II, Ellipses, Paris, 1986.
- [29] Z.I. Zafar, M.M. Anwar and D.W. Pritchard, '*Optimization of Thermal Beneficiation of a Low Grade Dolomitic Phosphate Rock*', International Journal of Mineral Processing, Vol 43, N°1, pp. 123 - 131, 1995.
- [30] K. Souhila, '*Décomposition des Matières Organiques et Stabilisation des Métaux Lourds dans les Sédiments de Dragage*', Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [31] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslem and H. Arkoub, '*Caractérisation Physico-Chimique du Minerai de Phosphate de Bled El Hadba, Tebessa*', Annales de Chimie et Sciences des Matériaux, Vol. 26, N°6, pp. 5 - 23, 2001.
- [32] D. Merabet, N. Benabdeslam, N. Bezzi, T. Ikhlef and H. Arkoub, '*Influence de la Composition Chimique et Minéralogique du Phosphate Noir du Gisement de Djebel Onk (Tebessa) sur le Procédé de Traitement*', Annales de Chimie et Sciences des Matériaux, Vol. 29, N°5, pp. 69 - 85, 2004.