

Modeling of an electrochemical reactor aimed for calcium hydroxide production in aqueous media

Simon Laurent^{1*}, Diane Thomas², and Guy De Weireld¹

¹Thermodynamics department, University of Mons, Belgium.

²Chemical and biochemical process engineering Department, University of Mons, Belgium.

Abstract

Anthropogenic CO₂ emissions from cement and lime production are mainly due to the decarbonation of the limestone. Alongside usual CO₂ capture technologies, an innovative electrochemical reactor model designed to directly produce calcium hydroxide and hydrogen through water electrolysis could be an alternative technology for reducing CO₂ emissions, while eliminating carbon dioxide emissions from combustion in decarbonation kilns in the lime industry.

The development of a numerical model capable of simulating electrochemical and chemical phenomena within the reactor, identifying key parameters and optimising operating conditions for a pilot reactor is an important step. This study focuses on characterising material flows in the reactor and minimising energy consumption.

The model developed in this work can establish energy and material balances within the reactor. In particular, it analyses the effects of inter-electrode distance and electrolyte concentration on energy performance. The simulations show the influence of pH and calcium carbonate dissolution kinetics, as well as the production of calcium hydroxide as a function of the applied current. It is a first step towards the design of an industrial pilot reactor. The model provides a good approximation of the major physical phenomena and enables new configurations to be tested. However, certain simplifications, such as the neglecting the precise geometry of the reactor and the idealisation of membrane behaviour, will require further work to improve the model's performance.

* Email :simon.laurent@umons.ac.be

Modélisation d'un réacteur électrochimique pour la production d'hydroxyde de calcium en milieu aqueux

Simon Laurent^{1*}, Diane Thomas², and Guy De Weireld¹

¹Laboratoire de Thermodynamique, Université de Mons, Belgique.

²Laboratoire de Génie des Procédés chimiques et biochimiques, Université de Mons, Belgique.

Résumé

Les émissions anthropiques de CO₂ liées à la production de ciment et de chaux sont principalement dues à l'étape de décarbonatation du calcaire. Outre les différentes technologies classiques de capture du CO₂, un réacteur électrochimique conçu pour produire directement de l'hydroxyde de calcium et de l'hydrogène par électrolyse de l'eau pourrait être une technologie alternative pour réduire le CO₂, en éliminant les émissions de dioxyde de carbone provenant de la combustion qui a lieu dans les fours de décarbonatation dans l'industrie de la chaux.

Le développement d'un modèle numérique capable de simuler les phénomènes électrochimiques et chimiques dans le réacteur, d'identifier les paramètres clés et d'optimiser les conditions de fonctionnement d'un réacteur pilote est une étape importante dans le développement de cette nouvelle technologie. L'étude se concentre sur la caractérisation des flux de matières dans le réacteur et la minimisation de la consommation d'énergie.

Le modèle développé est capable d'établir des bilans d'énergie et de matière dans le réacteur. Il permet notamment d'analyser les effets de la distance inter-électrodes et de la concentration de l'électrolyte sur la performance énergétique. Les simulations montrent l'influence du pH et de la cinétique de dissolution du carbonate de calcium, ainsi que la production d'hydroxyde de calcium en fonction du courant appliqué.

Ce modèle est un premier pas vers la conception d'un réacteur pilote industriel. Il fournit une approximation réaliste des principaux phénomènes physiques et permet de tester de nouvelles configurations. Cependant, certaines simplifications, comme la non-prise en compte de la géométrie détaillée du réacteur et l'idéalisation du comportement des membranes, nécessiteront de futurs travaux pour améliorer les performances du modèle.

* Email : simon.laurent@umons.ac.be

Article

Introduction

Dans le contexte de la lutte contre le changement climatique, l'électrification des procédés industriels est une des voies de réduction de la consommation d'énergie fossile et de limitation des émissions de gaz à effet de serre (GES). Plus particulièrement, le secteur de production du ciment et de la chaux est responsable de près de 8% des émissions anthropiques mondiales de CO₂. De l'ordre de 65% des émissions de CO₂ proviennent de la décarbonation du calcaire (CaCO₃), le complément provenant de la combustion, la réaction de décarbonatation se produisant aux environs de 835°C. Dans le procédé de production de chaux, le CO₂ est produit par la combustion et par la réaction chimique menant à la chaux vive (CaO), avec une émission totale de 1,2 tCO₂/tCaO selon Andrew en 2018. 10% de cette chaux est commercialisée sous forme de chaux éteinte (Ca(OH)₂) après une étape d'hydratation. Dans ce travail, un réacteur innovant permettant la production simultanée d'hydroxyde de calcium et d'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau a été étudié à l'aide d'un modèle phénoménologique; les co-produits étant de l'oxygène ainsi que du dioxyde de carbone selon Ellis, L en 2020.

Le système réactionnel a déjà été identifié par Rau, G.H. en 2013 comme étant intéressant afin de capturer aisément le dioxyde de carbone.

Ce concept de réacteur fait l'objet de différentes investigations. Ces dernières proposent des interprétations différentes du procédé au travers de choix technologiques, notamment sur les éléments constitutifs du réacteur. Différents résultats expérimentaux sont disponibles dans les travaux de Ramirez-Amaya, D. en 2023, Zhang, Z. en 2022; Berlinguette, C. en 2023; Mowbray, B. en 2023; Xie, Q. en 2023; Rouxhet, R. en 2024. Malgré ces différentes études expérimentales, nécessaires au développement de cette technologie, aucune contribution de modélisation n'a été identifiée jusqu'à présent. Cette première contribution a pour ambition de montrer que ce réacteur, bien que mettant en œuvre un environnement multiphasique, un nombre important de phénomènes interdépendants et de nombreuses espèces chimiques peut être modélisé relativement simplement afin de déterminer les paramètres clés permettant l'optimisation du procédé. Ce modèle simplifié est basé sur des outils, des concepts et des méthodes de modélisations usuels de réacteurs électrochimiques. L'exploitation du modèle permettra de supporter le design de pilotes de tailles variables afin d'affiner la compréhension globale du système et de son exploitation industrielle éventuelle.

Système électrochimique triphasique

Le système étudié est un réacteur batch électrochimique triphasique multi-compartiments comportant deux électrodes. Il permet d'assurer, d'une part, l'électrolyse de l'eau et, d'autre part, la dissolution de carbonate de calcium ainsi que la formation d'hydroxyde de calcium. Le réacteur a d'abord été envisagé dans une configuration à trois compartiments afin de réaliser la précipitation de l'hydroxyde de calcium dans le compartiment intermédiaire par Ellis, L en 2020 ; Xie, Q en 2023 et Mowbray, B. A. W en 2023. Cependant, afin d'optimiser les consommations énergétiques, il est intéressant de minimiser la distance inter-électrodes et donc de supprimer, par exemple, le compartiment central, menant à la configuration présentée à la Figure 1.

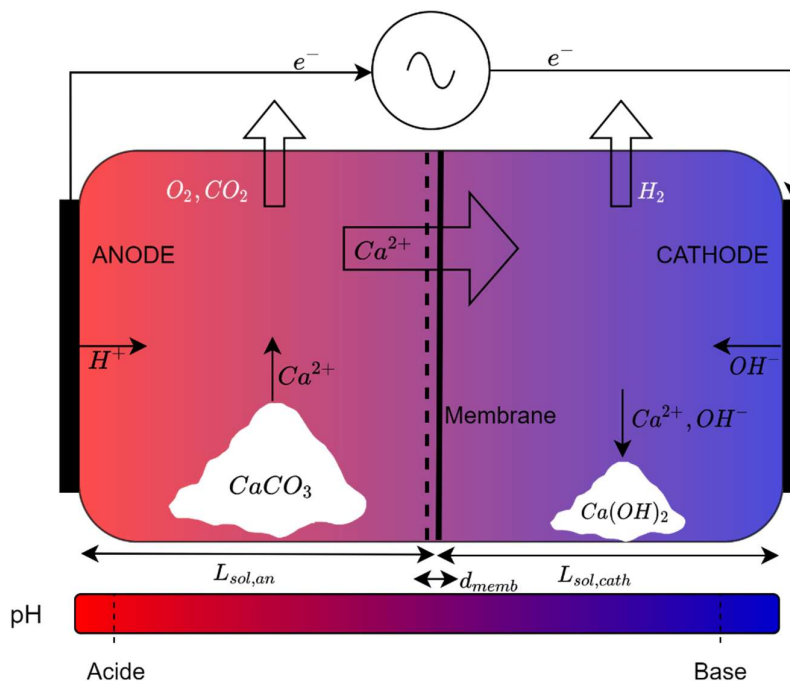
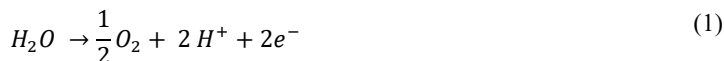


Figure 1: Schéma du réacteur /cellule primaire à deux compartiments.

Dans les deux cas, le réacteur se compose d'un compartiment anodique, siège de l'oxydation de l'eau et de la dissolution de carbonate de calcium, et d'un compartiment cathodique où est effectuée la réduction de l'eau en hydrogène. Ce second compartiment peut aussi être le lieu de formation de l'hydroxyde de calcium dans le cas où le réacteur est composé uniquement de deux compartiments. Enfin, le réacteur est complété par une membrane, faisant la séparation entre les compartiments. Ces trois éléments distincts forment ensemble une cellule.

Les réactions ayant cours au sein du réacteur sont les suivantes :

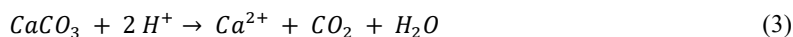
- oxydation de l'eau :



- réduction de l'eau :



- dissolution du carbonate de calcium :



- formation de l'hydroxyde de calcium :



Le choix de l'électrolyte est aussi un facteur clé d'un procédé électrochimique. Il a pour but d'assurer le transport des charges entre les deux électrodes tout en ne « consommant » pas les électrons dans des réactions parasites. Dans le système étudié, il semble intéressant de prendre un sel dont le cation est le calcium. De plus, le sel sélectionné doit être très soluble dans l'eau. C'est pourquoi le chlorure de calcium a été retenu dans cette étude.

Modèle et hypothèses

Le modèle est subdivisé en deux parties interdépendantes. D'une part, le modèle cherche à simuler le comportement électrique du réacteur et donc à déterminer la tension aux bornes des électrodes en fonction d'une densité de courant, d'un courant ou encore d'une puissance appliquée : il s'agit donc de déterminer le bilan énergétique du réacteur. D'autre part, le modèle vise à déterminer un ensemble de propriétés chimiques et de paramètres permettant d'établir les bilans de matière, propres à chaque compartiment de la cellule.

Hypothèses

Réacteur à deux compartiments parfaitement mélangés

Le réacteur est représenté sous forme d'un nombre de zones égal au nombre de compartiments. Chaque compartiment est considéré comme un réacteur parfaitement mélangé ayant une dimension caractéristique et possèdera des propriétés uniformes.

Rendement faradique

L'efficacité faradique du réacteur, c'est-à-dire la fraction utile du courant dans les réactions d'électrolyse de l'eau, est unitaire. Aucune réaction parasite, notamment avec les espèces en solution dans l'électrolyte, n'est prise en compte.

Membrane & nombre de transport

La membrane utilisée est considérée comme parfaitement semi-perméable aux ions de charge contraire. La membrane anionique (type NAFION) se veut perméable aux cations et imperméable aux autres éléments.

À partir des hypothèses relatives à la membrane, des postulats sur les nombres de transport au travers de celle-ci peuvent être formulés. Le nombre de transport d'une espèce est la fraction de courant portée par cette dernière. À ce titre, comme la concentration en protons est environ cent fois moins importante que la concentration en calcium dissous, le nombre de transport du calcium est unitaire au travers de la membrane anionique.

Dissolution du carbonate de calcium & formation de l'hydroxyde de calcium

La cinétique de dissolution du carbonate de calcium est considérée d'ordre un par rapport à la concentration en protons dans une gamme de pH allant de 2 à 4.5, voire jusque 6 dans certains cas (selon Plummer, L. N. en 1979 ; Carletti, C. en 2016). La formation de l'hydroxyde de calcium est régie, quant à elle, par le respect strict de l'équilibre de solubilité.

Modèle électrique

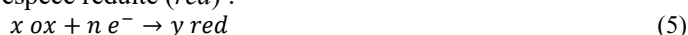
Le système d'un point de vue électrique peut être vu comme une mise en série d'éléments d'un circuit électrique, tels que des sources de tensions ou encore des résistances. Ces éléments de circuit électrique représentent chacun un phénomène physique. Les contributions les plus importantes sont :

- la tension thermodynamique de la cellule ;
- les surtensions d'activation ;
- les résistances de solutions ;
- la résistance de membrane.

Chacune de ces contributions peut être calculée à l'aide de relations théoriques et/ou empiriques. Un avantage certain de modéliser le comportement électrique du réacteur sous la forme d'un schéma électrique est qu'il est facile de prendre en compte d'autres éléments ou phénomènes en ajoutant un compartiment ou une réaction parasite, par exemple, ou encore en faisant varier certains paramètres afin d'optimiser les consommations énergétiques d'un procédé.

Tension thermodynamique de la cellule

Si l'on considère une réaction d'électrode sous le formalisme où x moles d'oxydant (ox) réagissent avec n électrons (e^-) pour donner y moles d'espèce réduite (red) :



La tension thermodynamique ou réversible (E_{rev}) est usuellement définie comme étant le quotient entre l'énergie libre de Gibbs de la réaction ΔG , divisée par le nombre d'électrons échangés et par la constante de Faraday (F_{const}) valant 96485 [C/mol].

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{n_{e^-} F_{const}} \quad (6)$$

Dans le domaine de l'électrochimie, la tension réversible est communément calculée *via* la loi de Nernst. Cette dernière stipule que la tension réversible d'une réaction électrochimique est égale à sa tension standard (E_{rev}^0) diminuée d'un terme prenant en compte la température (T) multipliée par la constante des gaz parfaits (R) ainsi que le logarithme népérien du quotient de l'activité du réducteur (a_{red}) par celle de l'oxydant (a_{ox}). Cette relation de Nernst s'exprime dès lors sous la forme :

$$E_{rev} = E_{rev}^0 - \frac{RT}{n_{e^-} F_{const}} \ln \left(\frac{a_{red}^y}{a_{ox}^x} \right) \quad (7)$$

Ce potentiel réversible est propre à chaque réaction. Il est donc nécessaire de le calculer à la fois à l'anode et à la cathode. Ainsi le potentiel d'équilibre du réacteur est donné par l'écart entre le potentiel de la cathode et celui de l'anode. Cette forme permet de prendre en compte la non-idéalité de la solution électrolytique ainsi que la différence de composition entre les compartiments cathodique et anodique. Après développements et simplifications, on obtient que la tension réversible de la cellule peut s'exprimer, en tenant compte du pH du compartiment anodique (pH_{an}) et du pH du compartiment cathodique (pH_{cath}), selon :

$$E_{rev} = 1.23 + 0.059 (pH_{cath} - pH_{an}) \quad (8)$$

Surtensions d'activation

L'apparition de surtension d'activation est un phénomène d'origine cinétique propre au transfert de charges de l'électrode à la solution électrolytique. Bien qu'il existe des relations empiriques facilement implémentables, il est préférable d'utiliser la loi de Butler-Volmer afin de calculer les surtensions d'activations à basse densité de courant (i). Cette loi est exprimée de telle sorte que la densité de courant est calculée en fonction de la surtension (η_{act}) ainsi que d'un paramètre fondamental de l'électrode, sa densité de courant d'échange (i_0) et du coefficient de transfert de charge (α), dépendant du type de réaction. La loi de Butler-Volmer s'exprime telle que :

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha n_{e^-}}{RT} \eta_{act}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n_{e^-}}{RT} \eta_{act}} \right) \quad (9)$$

La surtension d'activation est donc directement dépendante des conditions opératoires du réacteur, *via* la densité de courant, mais aussi de la nature même de l'électrode (matériaux, état de surface, géométrie,...) *via* la densité de courant d'échange.

Résistances de solutions

Afin de calculer la résistance de la solution, la méthode usuelle est de déterminer la conductivité de la solution qui dépend essentiellement de sa composition, et donc des ions présents, de leur concentration respective, ainsi que de la température de la solution. **Plusieurs méthodes d'obtention de la conductivité de la solution sont envisageables.**

Une première approche, repose sur des grandeurs telles que la diffusivité ou la conductivité ionique molaire à dilution infinie et permet d'estimer la conductivité d'une solution aqueuse. En prenant en compte les interactions entre les espèces à courte et moyenne distances, le modèle prendra en compte l'effet de la concentration sur la conductivité de la solution électrolytique. Cependant, une telle approche nécessite des méthodes de dynamique moléculaire comme présentées dans les travaux de Johansson, A. en 1996; Shao, Y. en 2020 et Verma, A. K. en 2024. Cette méthodologie à échelle microscopique est lourde et complexe à mettre en place. Elle n'est donc pas indiquée pour la réalisation d'un modèle simplifié tel que souhaité dans cette étude.

Une seconde approche consiste à utiliser des lois empiriques permettant de déterminer la conductivité ionique d'une solution en fonction de sa température et de sa concentration. Cependant, de telles relations empiriques n'existent que pour un nombre restreint d'électrolytes. Certaines de ces lois de conductivité sont bien connues dans le cadre de l'électrolyse alcaline, comme par exemple celle issue des travaux de Gilliam, R.J. en 2007. Il serait possible d'utiliser une loi généralisée comme celle présentée par Zhang, W. en 2020 à condition de

disposer des données de conductivité à partir desquelles les coefficients de la loi empirique peuvent être déterminés.

Enfin, si disponibles dans la littérature, il est intéressant d'utiliser directement des tables reprenant des données de conductivité pour une plus grande précision. Dans le cadre de cette étude, le choix de l'électrolyte se portant sur le chlorure de calcium, l'utilisation de la table provenant des travaux de Isono, T. en 1984 est préférable. Malgré le manque de souplesse de cette méthode, elle sera privilégiée pour sa plus grande justesse par rapport aux modèles précédemment décrits.

Résistance de membrane

Les modèles permettant la détermination de la résistance de membrane s'inspirent fortement des méthodes de calcul de résistance de solution. À cet effet, on trouvera de nouveau des modèles mettant en jeu des mobilités ioniques, des diffusivités ainsi que des grandeurs propres aux membranes telles que la porosité ou la charge fixe dans le cas d'une membrane ionique. De plus, il est aussi possible de classer ces modèles de membranes en deux catégories en fonction de la manière dont le milieu poreux est représenté. En effet, certains auteurs préfèrent y voir un matériau quasiment homogène et perméable, potentiellement chargé, tandis que d'autres y voient un réseau de porosités plus ou moins grandes entourées de matériaux hydrophobes chargés électriquement par exemple Kuldeep P en 2021; Stenina I. A. en 2021 et Volkov, V. I. en 2021

Bien que la première catégorie de modèles citée permette une étude précise du comportement des membranes, il est possible de les substituer par un modèle plus simple en les considérant comme un milieu parfaitement homogène, conducteur de courant et donc de considérer la membrane comme une résistance ohmique munie d'une conductivité. Cette approche est plus aisée à mettre en œuvre et est habituellement utilisée dans l'étude de piles à combustible ou électrolyseurs à membrane polymère (PEM). Néanmoins, dans ce cas de figure, il s'agit du transport de protons et non d'un mélange d'espèces anioniques selon Okada, T. en 1997 ; Kreuer, K. D. en 2004 et Thompson, E. L. en 2006. Enfin, il faut noter que les performances des membranes pour PEM, notamment les membranes NAFION, présentent une perte de conductivité en présence du sodium ou du calcium, notamment dans l'électrolyte (section « Système électrochimique triphasique ») selon Goodwin, J. G. en 2010. **Malgré les limitations de cette méthode, elle sera privilégiée afin de conserver une certaine simplicité dans le modèle et par volonté de réaliser une étude de l'ensemble du réacteur et non une étude détaillée de la membrane.**

Schéma électrique

Comme mentionné dans la section « Système électrochimique triphasique », plusieurs configurations de réacteurs peuvent être envisagées. Dans cette étude, le choix s'est porté sur un réacteur à deux compartiments. Afin d'établir les consommations énergétiques du réacteur et la tension électrique s'établissant, il est usuel de représenter la cellule électrochimique sous la forme d'un schéma électrique équivalent. Ce dernier sera composé d'éléments résistifs, les résistances des solutions électrolytiques anodiques ($R_{sol,an}$) et cathodiques ($R_{sol,cath}$) ainsi que de la membrane (R_{memb}), et de sources de tension réversible (E_{rev}) et les surtensions d'activation anodique ($\eta_{act,an}$) et cathodique ($\eta_{act,cath}$).

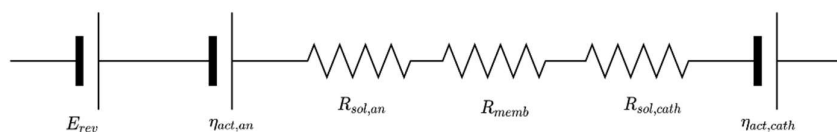


Figure 2 : Schéma électrique équivalent du réacteur.

Modèle chimique

Le modèle chimique vise à établir les bilans de matière dans les différents compartiments. Afin d'établir les relations ou les échanges au travers de la membrane (non représentée sur le schéma) entre les différents compartiments, on peut représenter le réacteur à deux compartiments comme présenté à la Figure 3.

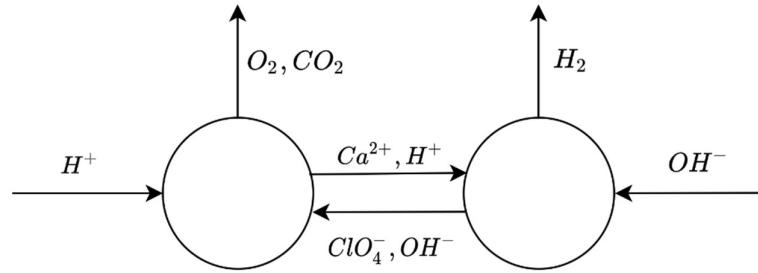


Figure 3 : Représentation schématique des compartiments et flux dans le réacteur électrochimique.

Le bilan de matière pour une espèce i (ionique ou moléculaire) s'écrit :

$$\frac{dn_i}{dt} = F_{i,in} - F_{i,out} + G_i \quad (10)$$

La relation (10), montre l'importance de caractériser l'ensemble des flux entrants ($F_{i,in}$), sortants ($F_{i,out}$) et réactionnels (G_i) au sein des différents compartiments du réacteur afin d'y calculer les taux de variation (dn_i/dt). S'agissant d'un réacteur électrochimique, on peut calculer ces flux par rapport au courant appliqué aux bornes des électrodes. Le flux d'espèce i entrant dans le système par l'électrode peut s'écrire en faisant apparaître une nouvelle grandeur, l'efficacité faradique ($\eta_{F,i}$), et prendre la forme suivante :

$$F_{i,elec} = \eta_{F,i} \frac{I}{n_e - F_{Const}} \quad (11)$$

De même, pour les flux traversant la membrane, on peut écrire, en faisant apparaître le nombre de transport (t_i) et la charge élémentaire (z_i) :

$$F_{i,memb} = t_i \frac{I}{z_i F_{Const}} \quad (12)$$

Ces relations générales seront particularisées à chaque espèce dans chaque compartiment.

Les deux réactions prises en compte sont la dissolution du calcaire et la précipitation de l'hydroxyde de calcium (section Modèle et hypothèses). La précipitation de l'hydroxyde de calcium, comme indiqué dans les hypothèses, est considérée à l'équilibre thermodynamique. Dès lors, l'expression est la suivante :

$$K_s = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \quad (13)$$

La solubilité de l'hydroxyde de calcium est dépendante de la température, et il est usuel d'exprimer cette dernière sous la forme :

$$\ln(K_s) = A + \frac{B}{T} \quad (14)$$

La dissolution du calcaire est, quant à elle, traitée comme une réaction limitée par sa cinétique. Dès lors, comme le rapportent Plummer, L. N. en 1979; Shih, S. M. en 2000 et Carletti, C en 2016, on peut estimer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en protons sitôt que le milieu est acide ($pH < [4 ; 6]$ selon les sources):

$$r_{CaCO_3} = k_{dissol}[H^+] \quad (15)$$

Données

Le modèle développé comprend un nombre important de paramètres en raison de la complexité du système, même après avoir posé les hypothèses et simplifications explicitées précédemment. Ces paramètres sont issus, pour une part d'entre eux, de la littérature. Quant aux autres, ils peuvent être considérés comme des paramètres

constructifs d'un réacteur théorique, opéré dans des conditions choisies. Il est à noter que les ordres de grandeur, notamment ceux des densités de courants d'échange, sont validés par la littérature.

Solubilité de l'hydroxyde de calcium

Les données adaptées de solubilité de l'hydroxyde de calcium par Haynes, W en 2014 ont été traitées afin de déterminer les valeurs des paramètres de l'expression (14) (Figure 4). Cette dernière nous permet de déterminer le pH d'équilibre qui sera atteint dans le compartiment cathodique en fonction de la concentration en calcium dissous et ainsi de déterminer la tension thermodynamique réversible de la cellule, comme présenté à l'équation (8).

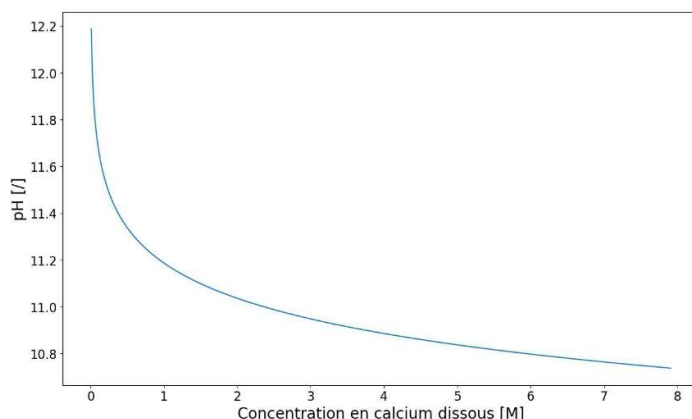


Figure 4 : Courbe du pH à l'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de calcium en fonction de la concentration en calcium, à la température de 25[°C].

Caractéristiques et conditions opératoires de la cellule

Le Tableau 1 reprend l'ensemble des données numériques utilisées dans les différents cas de figure étudiés pour la cellule présentée dans ce travail. En plus des paramètres géométriques de la cellule et des paramètres opératoires, les conductivités des solutions anodique ($\sigma_{sol,an}$) et cathodique ($\sigma_{sol,cath}$) ainsi que celle de la membrane (σ_{memb}) sont aussi reprises. Les conductivités de solutions sont égales car les solutions électrolytiques utilisées dans les compartiments anodique et cathodique sont identiques (même température et même concentration en chlorure de calcium). L'influence des ions H^+ et OH^- sera par conséquent négligée.

Tableau 1: Données relatives au réacteur et aux conditions opératoires, utilisées dans les différentes simulations.

Paramètre [unités]	Valeurs		Source
$S_{cell}[m^2]$	0,0113		/
$p[bar]$	1		/
$i_{0,an}[A/m^2]$	10^{-2}		(Zeng, K. en 2009; Kaya, M. F. en 2017)
$i_{0,cath}[A/m^2]$	10^{-2}		(Zeng, K. en 2009; Kaya, M. F. en 2017)
$L_{memb,an}[\mu m]$	125		(Lu, J. en 2012)
$t_{Ca^{2+}}$	1		/
$F_{const}[C/mol]$	96485		/
A	-18,38		/
B	1752,1		/
α	0,5		/
	Basse	Haute	
$T[°C]$	25	50	/

$I[A]$	0.6	5	/
$k_{dissol} [s^{-1}]$	0,01	0,2	(Plummer, L. N. en 1979)
$L_{sol,an}[cm]$	2	3	/
$L_{sol,cath}[cm]$	2	3	/
$C = [CaCl_2][M]$	1	3	/
$\sigma_{sol,an}[S/m]$	13,3	24,31	(Isono, T. en 1984)
$\sigma_{sol,cath}[S/m]$	13,3	24,31	(Isono, T. en 1984)
$\sigma_{memb}[S/m]$	24	48	(Lu, J. en 2012)

Résultats

Bilan de matière

Dans un premier temps, il est intéressant de comparer le comportement de la cellule à deux compartiments avec et sans carbonate de calcium à dissoudre dans le compartiment anodique ainsi qu'en absence de précipitation d'hydroxyde de calcium. En particulier, il est intéressant d'observer l'évolution du pH et l'impact de la vitesse de réaction de dissolution sur ce dernier.

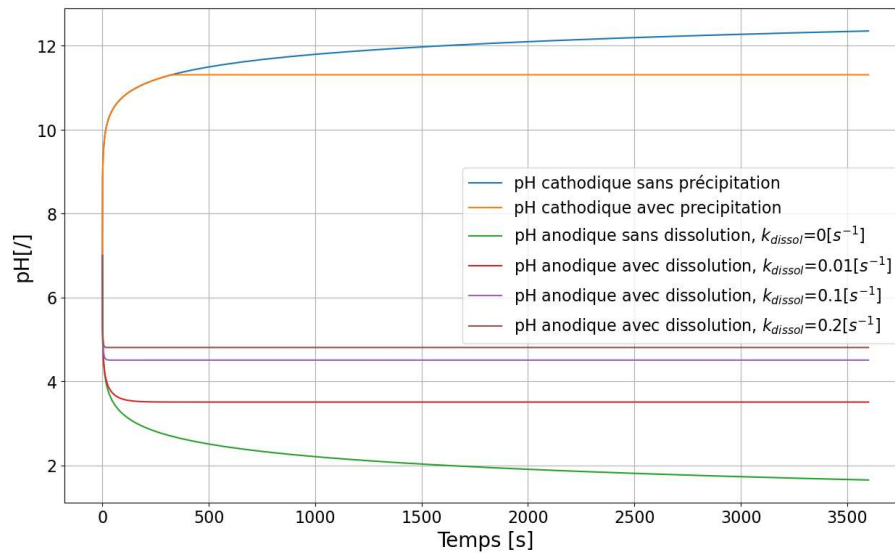


Figure 5: Évolution temporelle du pH dans les deux compartiments, à courant fixé (0.6[A]) selon divers scénarios (dissolution/précipitation).

L'analyse de la figure 5 permet d'observer l'évolution du pH dans le compartiment cathodique dans les cas sans et avec précipitation (respectivement courbes bleue et orange). L'effet de la précipitation est visible et intervient autour de 320 secondes. La partie basse du graphique reprend l'évolution du pH dans le compartiment anodique. Trois des quatre courbes représentées correspondent à trois cas pour lesquels du carbonate de calcium est dissous selon trois constantes cinétiques k_{dissol} différentes ; la quatrième courbe est le cas de référence sans dissolution de calcaire. Dans les cas où les constantes cinétiques sont de 0,1 et 0,2 $[s^{-1}]$, le pH se stabilise rapidement et, dès lors, la concentration en protons est régie par la vitesse de réaction du calcaire ainsi que par le flux entrant de protons depuis l'anode. Cette dépendance du pH au flux de protons entrant et donc au courant peut être observée à la Figure 6. Ces courbes sont obtenues en utilisant une constante cinétique de 0.01 $[s^{-1}]$. L'observation des courbes montre que le pH se stabilise dans le temps et est bien dépendant de la quantité de courant traversant le réacteur.

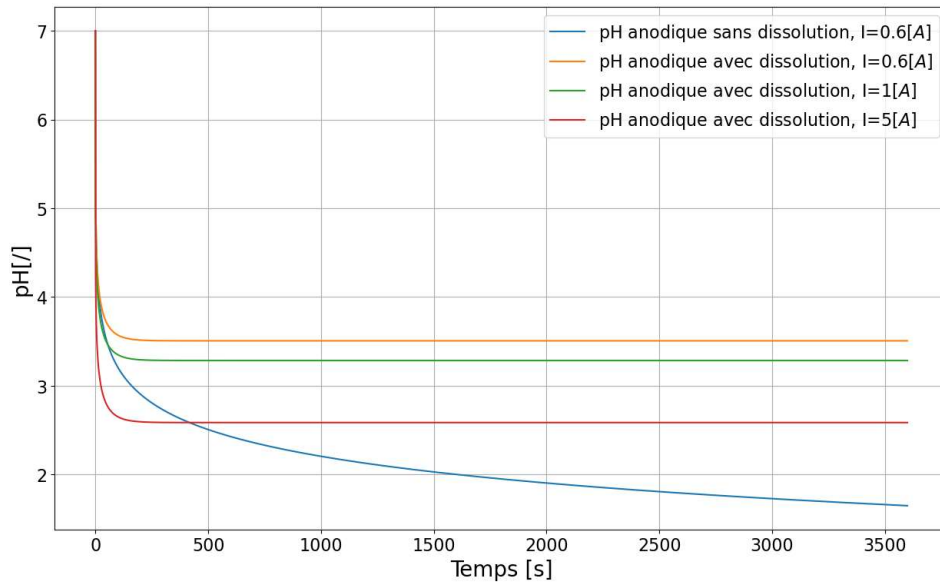


Figure 6: Évolution temporelle du pH anodique pour $k_{dissol}=0.01[s^{-1}]$.

La Figure 7 permet de comparer les résultats de simulations à des résultats expérimentaux obtenus par (Rouxhet *et al.*, 2024). Bien que les valeurs numériques obtenues soient différentes, notamment en raison d'une configuration différente de la cellule expérimentale par rapport à la cellule simulée, en raison des simplifications et hypothèses inhérentes à la modélisation et enfin aux incertitudes expérimentales propres au setup expérimental, il est possible d'observer la similitude de comportement dans les évolutions du pH du compartiment anodique. En effet, l'évolution du pH en l'absence de carbonate de calcium est assez fidèlement reproduite aussi bien concernant l'allure de la courbe que concernant les valeurs numériques. Le cas comprenant la dissolution du carbonate de calcium est moins bien représenté bien que l'allure semble correcte notamment concernant l'apparition d'un plateau. La différence relative aux valeurs numériques obtenues peut être reliée à un choix d'un modèle cinétique ne prenant pas en compte la complexité du phénomène de dissolution. La constante cinétique semble sous-évaluée durant les 7000 premières secondes simulées. De plus, le comportement de la courbe est plus amorti dans le temps. Il est vraisemblable que ces différences proviennent d'une dispersion de la granulométrie du calcaire introduit dans le réacteur expérimental.

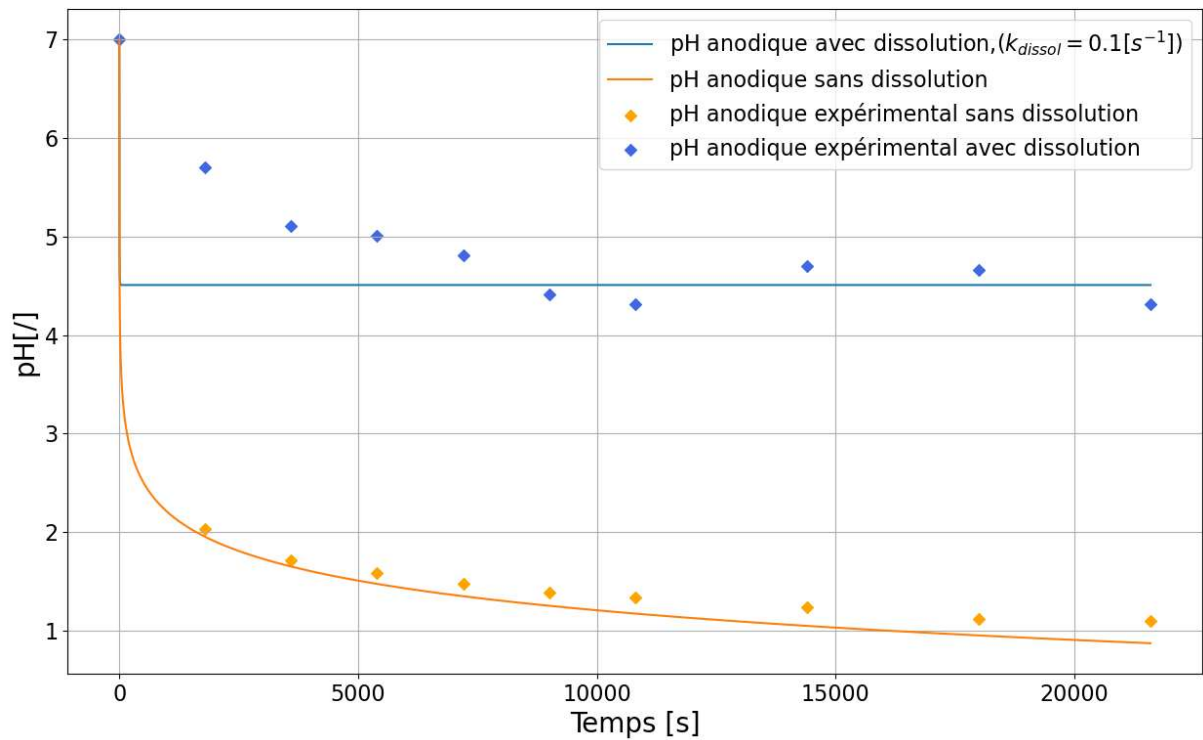


Figure 7 : Comparaison de simulations avec des résultats expérimentaux obtenus par (Rouxhet *et al.*, 2024) sur une cellule en H comprenant deux volumes de 1[L] séparés par une membrane NAFION, avec un courant d'alimentation de 0.6[A].

La Figure 8 présente les courbes de production d'hydroxyde de calcium dans le compartiment cathodique. Chacune des courbes est divisée en deux sections : une première horizontale au niveau zéro et une seconde sous la forme d'une droite inclinée. La première section de la courbe correspond au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de saturation de la solution par rapport à l'hydroxyde de calcium. Quant à la seconde partie, la pente de la droite est directement proportionnelle au courant appliqué.

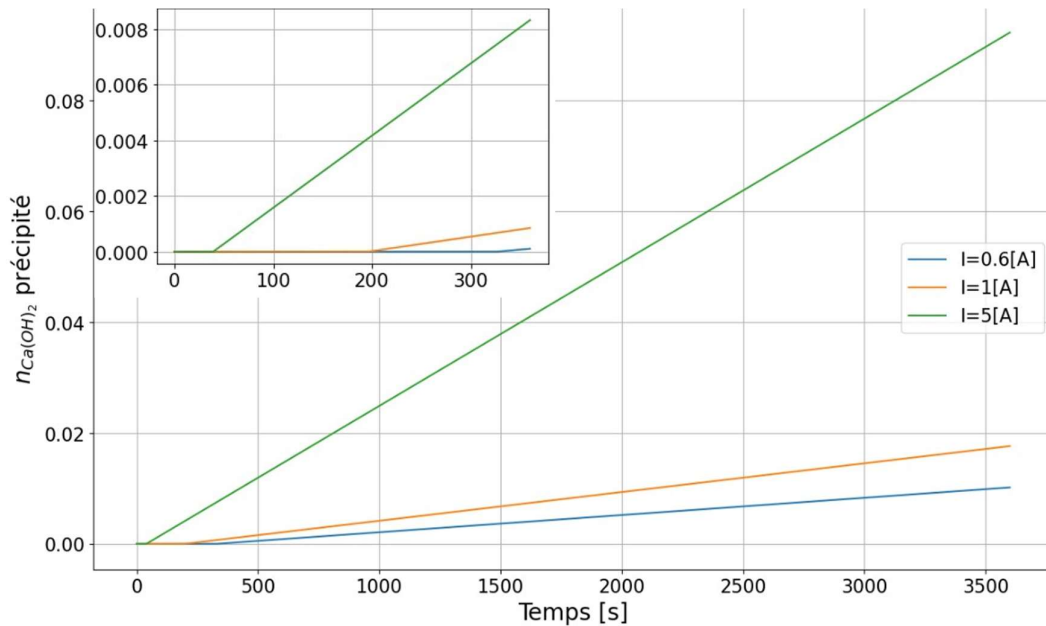


Figure 8 : Courbes de production d'hydroxyde de calcium sous forme de précipité dans le compartiment cathodique, pour différentes valeurs de courants.

Bilan d'énergie

Afin d'étudier les performances énergétiques attendues du réacteur, les courbes de polarisation ont été établies, c'est-à-dire la relation entre la densité de courant appliquée aux électrodes et la tension s'établissant entre celles-ci. Les cas d'analyse proposés reprendront notamment une variation de la concentration en chlorure de calcium dans la solution électrolytique, une variation de la température, une modification de la distance inter-électrodes.

La Figure 9 permet d'analyser l'importance de la distance inter-électrodes et donc l'épaisseur de la couche liquide dans la cellule étudiée. En effet, plus cette dernière est épaisse, plus la résistance au transfert de charge est importante. La résistance de la solution pouvant être approximée par une résistance ohmique, plus le courant appliqué à la cellule sera intense, plus la chute de tension sera grande. La résistance de la solution électrolytique constituera donc un enjeu crucial dans le développement du réacteur à des fins industrielles.

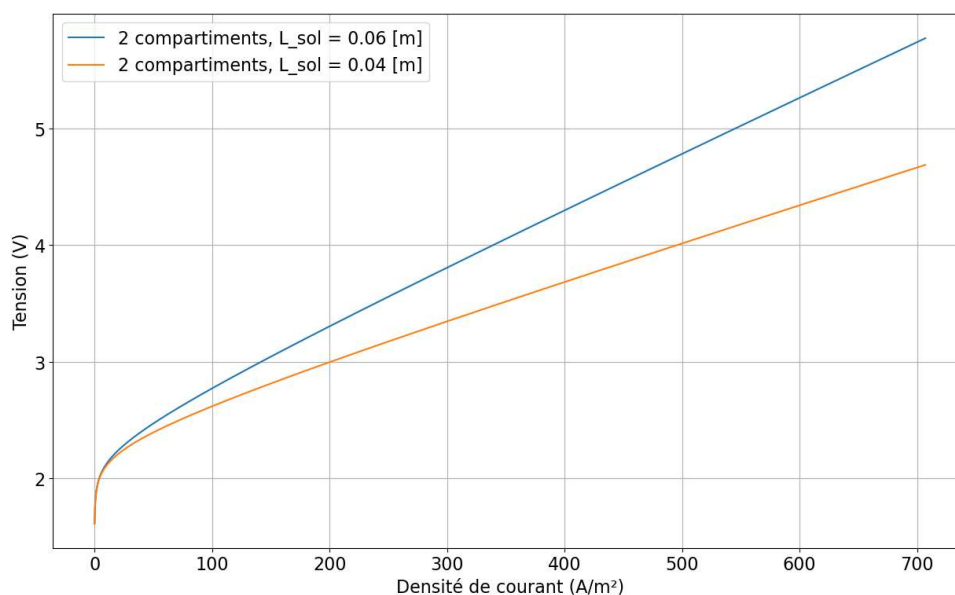


Figure 9 : Courbes de polarisation pour un courant de 0.6[A] avec une distance inter-électrodes $L_{sol}=L_{sol,an}+L_{sol,cath}$.

Comme visible sur la Figure 9, la distance inter-électrodes joue un rôle majeur dans la tension qui se développe entre ces dernières. Une autre voie permettant de réduire la résistance de l'électrolyte est d'en diminuer sa résistivité. Ceci peut être accompli soit en augmentant la température, soit en augmentant la concentration en sel dissous. Une augmentation de la température diminuera la viscosité du liquide et permettra donc aux charges de se déplacer plus librement. L'augmentation de la concentration en sel dissous, dans le cas traité, le $CaCl_2$, dans la solution électrolytique permet quant à elle d'augmenter le nombre de porteurs de charges.

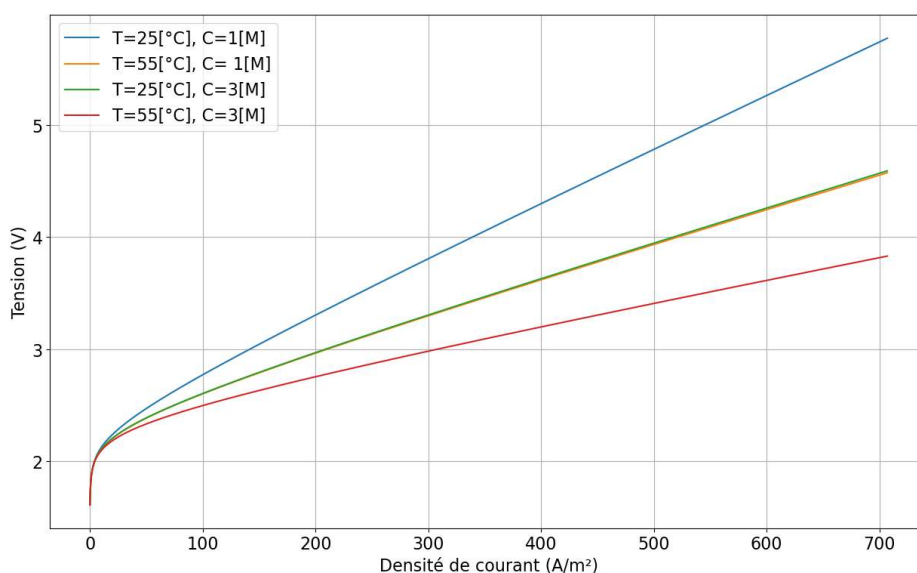


Figure 10 : Courbes de polarisation pour une distance inter-électrodes de 6[cm] pour des températures de 25[°C] et 55[°C] et des concentration en sels dissous de 1 [M] et 3 [M].

La Figure 10 montre que pour une même configuration de réacteur, il est possible d'obtenir des tensions sensiblement différentes pour une même densité de courant. Ces différentes courbes montrent l'impact majeur de la conductivité de l'électrolyte et donc de la température et de la concentration en électrolyte sur les performances énergétiques du réacteur.

L'analyse des résultats issus des simulations montre qu'afin de minimiser les consommations énergétiques du réacteur, il est primordial de minimiser la distance inter-électrodes et de maximiser la conductivité de l'électrolyte en opérant le réacteur à une température supérieure à l'ambiance et en utilisant une solution électrolytique concentrée. De plus, afin d'obtenir une production importante d'hydroxyde de calcium, il est intéressant de travailler à intensité de courant élevée. Cependant, ceci mènera à une diminution du rendement énergétique du réacteur au travers de pertes thermiques issues de l'effet Joule. Ces conclusions concernant les performances énergétiques du réacteur sont similaires aux résultats obtenus pour des réacteurs électrochimiques tels que les électrolyseurs alcalins.

Conclusion et perspectives

Dans cette étude, un modèle combinant phénomènes chimiques et électrochimiques a été développé pour représenter un réacteur électrochimique permettant la production simultanée d'hydroxyde de calcium, d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir de la dissolution du carbonate de calcium et de l'électrolyse de l'eau. Bien que ce modèle soit simplifié, il a permis d'identifier les paramètres clés influençant les performances énergétiques du réacteur, tels que la distance entre les électrodes, la conductivité de l'électrolyte et la cinétique de dissolution du carbonate de calcium. Les résultats montrent que la réduction de la distance entre les électrodes ainsi que l'augmentation de la concentration en électrolyte améliorent considérablement le rendement énergétique du réacteur.

Pour rendre ce modèle applicable lors de la phase de conception et de dimensionnement d'un réacteur, il sera nécessaire de prendre en compte la géométrie du réacteur, car celle-ci influence la répartition du champ électrique et des espèces chimiques à l'intérieur de la cellule. De plus, il sera pertinent de revoir certaines hypothèses, notamment celles concernant le comportement idéal des membranes, afin de ne pas limiter l'applicabilité des résultats à des systèmes réels.

Malgré sa relative simplicité, ce modèle constitue une première étape dans la modélisation d'un procédé prometteur mais complexe de production décarbonée d'hydroxyde de calcium. Afin de rendre ce modèle applicable dans la phase de conception et de dimensionnement d'un réacteur, il sera nécessaire de prendre en

compte la géométrie du réacteur, car celle-ci influence la répartition du champ électrique et des espèces chimiques à l'intérieur de la cellule. De plus, il sera pertinent de revoir certaines hypothèses, notamment celles concernant le comportement idéal des membranes, afin de ne pas limiter l'applicabilité des résultats à des systèmes réels. Néanmoins, ce modèle représente un outil essentiel pour comprendre le fonctionnement du procédé et les enjeux cruciaux de son développement. Il constitue ainsi une base pour des avancées futures, permettant de mieux appréhender la complexité des phénomènes impliqués.

Références

- Andrew, R.M. (2018) ‘Global CO₂ emissions from cement production’, *Earth System Science Data*, 10(1), pp. 195–217. Available at: <https://doi.org/10.5194/ESSD-10-195-2018>.
- Berlinguette, C., Zhang, Z., Mowbray, B., Parkyn, C., Kim, Y., Ji, T. and Ren, S. (2023) ‘Electrolytic cement clinker production sustained through orthogonalization of ion vectors’. Available at: <https://doi.org/10.21203/RS.3.RS-3256778/V1>.
- Carletti, C., Grénman, H., De Blasio, C., Mäkilä, E., Salonen, J., Murzin, D.Y., Salmi, T. and Westerlund, T. (2016) ‘Revisiting the dissolution kinetics of limestone – experimental analysis and modeling’, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(5), pp. 1517–1531. Available at: <https://doi.org/10.1002/JCTB.4750>.
- Ellis, L.D., Badel, A.F., Chiang, M.L., Park, R.J.-Y. and Chiang, Y.-M. (2020) ‘Toward electrochemical synthesis of cement—An electrolyzer-based process for decarbonating CaCO₃ while producing useful gas streams’, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(23), pp. 12584–12591. Available at: <https://doi.org/10.1073/PNAS.1821673116>.
- Goodwin, J.G., Hongsirikarn, K., Greenway, S. and Creager, S. (2010) ‘Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane’, *Journal of Power Sources*, 195(21), pp. 7213–7220. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.05.005>.
- Haynes, W.M.T.A.-T.T.-W.M. (2014) *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition. LK - https://tue.on.worldcat.org/oclc/908078665, Journal of the American Pharmaceutical Association.* Available at: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1631986%0Ahttp://www.hbcnetbase.com> (Accessed: 22 August 2024).
- Isono, T. (1984) ‘Density, Viscosity, and Electrolytic Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions at Several Temperatures. Alkaline-Earth Chlorides, LaCl₃, Na₂SC₄, NaNC₃, NaBr, KNC₃, KBr, and Cd(NO₃)₂’, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29(1), pp. 45–52. Available at: https://doi.org/10.1021/JE00035A016/ASSET/JE00035A016.FP.PNG_V03.
- Johansson, A., Gogoll, A. and Tegenfeldt, J. (1996) ‘Diffusion and ionic conductivity in Li(CF₃SO₃)PEG10 and LiN(CF₃SO₂)₂PEG10’, *Polymer*, 37(8), pp. 1387–1393. Available at: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81136-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81136-0).
- Kaya, M.F. and Demir, N. (2017) ‘Numerical Investigation of PEM Water Electrolysis Performance for Different Oxygen Evolution Electrocatalysts’, *Fuel Cells*, 17(1), pp. 37–47. Available at: <https://doi.org/10.1002/FUCE.201600216>.
- Kreuer, K.D., Paddison, S.J., Spohr, E. and Schuster, M. (2004) ‘Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology’, *Chemical Reviews*, 104(10), pp. 4637–4678. Available at: https://doi.org/10.1021/CR020715F/ASSET/CR020715F.FP.PNG_V03.
- Kuldeep, Kauranen, P., Pajari, H., Pajarre, R. and Murtomäki, L. (2021) ‘Electrodiffusion of ions in ion exchange membranes: Finite element simulations and experiments’, *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, p. 100169. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2021.100169>.
- Lu, J., Tang, H., Xu, C. and Jiang, S.P. (2012) ‘Nafion membranes with ordered mesoporous structure and high water retention properties for fuel cell applications’, *Journal of Materials Chemistry*, 22(12), pp. 5810–5819. Available at: <https://doi.org/10.1039/C2JM14838B>.
- Mowbray, B.A.W., Zhang, Z.B., Parkyn, C.T.E. and Berlinguette, C.P. (2023a) ‘Electrochemical Cement Clinker Precursor Production at Low Voltages’, *ACS Energy Letters*, 8(4), pp. 1772–1778. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.3c00242>.
- Mowbray, B.A.W., Zhang, Z.B., Parkyn, C.T.E. and Berlinguette, C.P. (2023b) ‘Electrochemical Cement Clinker Precursor Production at Low Voltages’, *ACS Energy Letters*, 8(4), pp. 1772–1778. Available at: https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.3C00242/SUPPL_FILE/NZ3C00242_SI_001.PDF.
- Okada, T., Nakamura, N., Yuasa, M. and Sekine, I. (1997) ‘Ion and Water Transport Characteristics in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Containing H⁺ and Ca²⁺ Cations’, *Journal of The*

- Electrochemical Society*, 144(8), pp. 2744–2750. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.1837890/XML>.
- Plummer, L.N., Parkhurst, D.L. and Wigley, T.M.L. (1979) ‘CRITICAL REVIEW OF THE KINETICS OF CALCITE DISSOLUTION AND PRECIPITATION.’, *ACS Symposium Series*, (93), pp. 537–573. Available at: <https://doi.org/10.1021/BK-1979-0093.CH025>.
- Ramirez-Amaya, D., Dreyse, P., Martínez, N.P., Troncoso P., F., Navarrete, I., Noël, M., Canales, R.I. and González, M. (2023) ‘Comparison of the electrochemical decarbonation of different-grade limestones used in cement manufacturing’, *Cement and Concrete Research*, 174, p. 107307. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2023.107307>.
- Rau, G.H., Carroll, S.A., Bourcier, W.L., Singleton, M.J., Smith, M.M. and Aines, R.D. (2013) ‘Direct electrolytic dissolution of silicate minerals for air CO₂ mitigation and carbon-negative H₂ production’, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(25), pp. 10095–10100. Available at: <https://doi.org/10.1073/PNAS.1222358110>.
- Rouxhet, R., Loudeche, M., Santoro, R. and Proost, J. (2024) ‘Low-Temperature Water Electrolysis Under a Sustained pH-Gradient for Electrochemically-Induced Decarbonation of Limestone into Hydrated Lime’, *Journal of The Electrochemical Society*, 171(9), p. 094504. Available at: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AD73A6>.
- Shao, Y., Shigenobu, K., Watanabe, M. and Zhang, C. (2020) ‘Role of Viscosity in Deviations from the Nernst-Einstein Relation’, *Journal of Physical Chemistry B*, 124(23), pp. 4774–4780. Available at: https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.0C02544/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP0C02544_M021.GIF.
- Shih, S.M., Lin, J.P. and Shiau, G.Y. (2000) ‘Dissolution rates of limestones of different sources’, *Journal of Hazardous Materials*, 79(1–2), pp. 159–171. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00253-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00253-3).
- Stenina, I.A. and Yaroslavtsev, A.B. (2021) ‘Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes’, *Membranes 2021, Vol. 11, Page 198*, 11(3), p. 198. Available at: <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES11030198>.
- Thompson, E.L., Capehart, T.W., Fuller, T.J. and Jorne, J. (2006) ‘Investigation of Low-Temperature Proton Transport in Nafion Using Direct Current Conductivity and Differential Scanning Calorimetry’, *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12), p. A2351. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.2359699/XML>.
- Verma, A.K., Thorat, A.S. and Shah, J.K. (2024) ‘Estimating ionic conductivity of ionic liquids: Nernst–Einstein and Einstein formalisms’, *Journal of Ionic Liquids*, 4(1), p. 100089. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.JIL.2024.100089>.
- Volkov, V.I., Chernyak, A. V., Avilova, I.A., Slesarenko, N.A., Melnikova, D.L. and Skirda, V.D. (2021) ‘Molecular and Ionic Diffusion in Ion Exchange Membranes and Biological Systems (Cells and Proteins) Studied by NMR’, *Membranes 2021, Vol. 11, Page 385*, 11(6), p. 385. Available at: <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES11060385>.
- Xie, Q., Wan, L., Zhang, Z. and Luo, J. (2023a) ‘Electrochemical transformation of limestone into calcium hydroxide and valuable carbonaceous products for decarbonizing cement production’, *iScience*, 26(2), p. 106015. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106015>.
- Xie, Q., Wan, L., Zhang, Z. and Luo, J. (2023b) ‘Electrochemical transformation of limestone into calcium hydroxide and valuable carbonaceous products for decarbonizing cement production’, *iScience*, 26(2), p. 106015. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2023.106015>.
- Zeng, K. and Zhang, D. (2009) ‘Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications’. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- Zhang, Z., Mowbray, B.A.W., Parkyn, C., Waizenegger, C., Williams, A.S.R., Lees, E.W., Ren, S., Jansonius, R.P. and Berlinguette, C.P. (no date) ‘Cement clinker production in an electrolyser’.
- Zhang, Z., Mowbray, B.A.W., Parkyn, C.T.E., Waizenegger, C., Williams, A.S.R., Lees, E.W., Ren, S., Kim, Y., Jansonius, R.P. and Berlinguette, C.P. (2022) ‘Cement clinker precursor production in an electrolyser’, *Energy and Environmental Science*, 15(12), pp. 5129–5136. Available at: <https://doi.org/10.1039/d2ee02349k>.