



HAL
open science

Modélisation et simulation des écoulements réactifs turbulents : validation et évaluation de la résolution de l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité jointe de la composition (PDF) dans un réacteur de précipitation de type Taylor-Couette

Élise Fournier

► To cite this version:

Élise Fournier. Modélisation et simulation des écoulements réactifs turbulents : validation et évaluation de la résolution de l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité jointe de la composition (PDF) dans un réacteur de précipitation de type Taylor-Couette. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002. Français. NNT : 2002INPL068N . tel-01749724

HAL Id: tel-01749724

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749724v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

date réception : 20/08/2007

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GÉNIE CHIMIQUE

THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'I.N.P.L.

Spécialité : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Ecole Doctorale : SCIENCES ET INGÉNIERIE DES RESSOURCES,
PROCÉDÉS, PRODUITS, ENVIRONNEMENT

par

Elise FOURNIER

Ingénieur Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

**MODELISATION ET SIMULATION DES
ECOULEMENTS REACTIFS TURBULENTS :
VALIDATION ET EVALUATION DE LA
RESOLUTION DE L'EQUATION DE TRANSPORT
DE LA FONCTION DE DENSITE DE
PROBABILITE JOINTE DE LA COMPOSITION
(PDF) DANS UN REACTEUR DE PRECIPITATION
DE TYPE TAYLOR-COUETTE**

présentée et soutenue publiquement le 29 Octobre 2002 devant la
commission d'examen :

Jury :

Président : M. E. PLASARI
Rapporteurs : M. R. BORGHI
M. P. GUIRAUD
Examineurs : M. H.Z. LI
Mme N. MONNIER
Directeur de thèse : M. L. FALK



Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au cours d'une thèse de doctorat financée par le Ministère de l'Éducation Nationale et de la Recherche réalisée au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de 1998 à 2001. Mes premières pensées vont tout d'abord au Professeur H. G. Lintz, directeur du laboratoire, et au Professeur J.L. Houzelot, responsable du groupe de Génie de la Réaction Chimique, que je tiens à remercier pour leur accueil et leur soutien.

Je remercie particulièrement L. Falk, mon directeur de thèse, et N. Monnier, ma co-directrice de thèse, pour leur disponibilité, leur apport scientifique et leur précieux conseils qui ont particulièrement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je suis très reconnaissante envers Edouard Plasari, président du jury, Roland Borghi et Pascal Guiraud rapporteurs de cette thèse, H.Z. Li membre du jury pour avoir accepté de juger mon travail. Je les remercie pour le temps qu'ils ont bien voulu accorder à l'examen de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Richard Lainé pour sa grande disponibilité, ses précieuses compétences en techniques Laser et en acquisition. Je le remercie pour son soutien permanent qui a permis de surmonter les difficultés techniques. Je remercie très sincèrement toute l'équipe de l'atelier et en particulier René Lorrain, Alain Chérèque et Pascal Beaurain qui ont conçu le dispositif expérimental utilisé dans cette thèse.

Je remercie très spécialement Daniele Marchisio, Antonello Barresi et le Professeur Baldi du politecnico di Torino pour la richesse de nos discussions et pour notre collaboration sur ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Patricia Jamis, Alain Chenu, Etienne Schaëffer et Simone Chanel pour leurs aides et conseils au jour le jour et leur amitié. Je suis aussi très reconnaissante envers toutes ces personnes qui sont particulièrement précieuses pour les doctorants tant par leur aide que par leur chaleur humaine : Nathalie Antonnot, Abdelhakim Benhara, Christine Artz, Nelly Loziguez, Véronique Stolf, Annie Frey, Claudine

Heinz (depuis l'ENSIC!), Muriel Haudot et Josiane Moras.

Si aujourd'hui certains lecteurs trouvent que la police et les équations de ce rapport sont jolies, je le dois à tous ceux qui m'ont initié, puis appuyé dans l'utilisation de LaTeX. Je remercie spécialement Jean-Marc Commenge, François Lesage, Dominique Alonso, Hugues Dulot, Umberto D'Ortona et Mehdi Ben Thabet.

Cette thèse m'a aussi permis de partager amitiés, rigolades...Merci infiniment à Pascal Pitiot, François Seidlitz, Laurent Madec, Richard Vivier, Fabien Salvatori, Cédric Ferret et Nicolas Pintat. Merci aussi à tous ceux qui ont fait des poses café du CEGEP des moments de détente et d'amitiés où les discussions avaient beaucoup de saveurs : Edouard Plasari, Hervé Muhr, Sophie Altmeyer, Stéphane Claudel, et les autres...Merci à Jean-Pierre Leclerc pour m'avoir encouragé. Merci à l'équipe d'Alma-Mater pour tous ces bons moments d'évasions : Céline, Cécile, Jean-Marc, Thomas, Olivier, Delphine, David et les autres.

Enfin, je dédie cette thèse à mes amis et ma famille, ceux qui m'ont accompagné de près ou à distance, soutenu et épaulé : Fabrice, Valérie, Jacinthe, Caroline, Céline, Jorge, Vanessa, Alexandre. MERCI à ma famille et surtout à ma mère. Pour terminer cette haie d'honneur, je remercie infiniment Enrique pour partager avec moi les épreuves, et la thèse en a été une, et les plus belles choses.

Table des matières

Introduction générale	9
1 Mélange en régime turbulent et réaction chimique	13
1.1 Notion de mélange et interaction mélange-réaction chimique	17
1.1.1 Notion de mélange	17
1.1.2 Compétition entre mélange et réaction chimique	18
1.1.3 Quelques cas de problèmes de mélange délicat	19
1.2 Mélange turbulent	20
1.2.1 La diffusion moléculaire	20
1.2.2 La turbulence	21
1.2.3 Cascade de tourbillons et échelles spatiales	25
1.2.4 Mélange dans la cascade de tourbillons	28
1.3 La réaction de précipitation	30
1.3.1 Introduction	30
1.3.2 Cinétique des Processus de précipitation	32
1.3.3 Distribution en taille des cristaux	34
1.3.4 Sensibilité au mélange	35
1.4 Simulation des écoulements réactifs avec réaction rapide	35
2 Calcul des écoulements réactifs turbulents	37
2.1 Equations fondamentales	43
2.1.1 Préliminaire : notations	44
2.1.2 Equation de continuité	46
2.1.3 Equation de conservation de la quantité de mouvement	47
2.1.4 Equation de transport de la température	48
2.1.5 Equation de transport d'une espèce chimique	48

2.1.6	Equation de transport des moments de la distribution en taille des cristaux	49
2.1.7	Validité de ces équations en régime turbulent	50
2.1.8	Résolution des équations	51
2.2	Résolution de l'équation fondamentale de la dynamique des fluides en régime turbulent	53
2.2.1	Simulation directe (Direct Numerical Simulation - DNS)	53
2.2.2	Simulation des grandes structures (Large Eddy Simulation - LES)	54
2.2.3	Résolution des équations de Reynolds (Reynolds Averaged Navier Stokes - RANS)	55
2.2.4	Calcul de la Fonction de Densité de Probabilité des vitesses (Probability Density Function - PDF)	58
2.3	Résolution du champ des concentrations avec réactions chimiques - fermeture du terme réaction	59
2.3.1	Méthode des moments	59
2.3.2	Calcul de la Fonction de Densité de Probabilité (PDF)	63
2.3.3	PDF complète (Full PDF) ou PDF supposée (Presumed PDF)	68
2.4	Choix du modèle de résolution de l'écoulement réactif avec réaction de précipitation et algorithme de résolution	69
2.4.1	Choix du modèle de résolution de l'écoulement réactif avec réaction de précipitation	69
2.4.2	Algorithme de résolution	70
2.5	Apport de la thèse en ce qui concerne la simulation d'un écoulement avec réaction de précipitation	73
3	Validation des fermetures en turbulence de grille	75
3.1	Expérience de panache d'Antoine	78
3.1.1	Corrélations obtenues par Antoine	80
3.2	Fermetures	84
3.2.1	Terme de diffusivité turbulente	85
3.2.2	Terme de diffusion moléculaire	87
3.3	Simulation	88
3.3.1	Résultats	88
3.3.2	Sensibilité du champ de la variance en fonction de C_ϕ	93
3.3.3	Conclusion du chapitre	94

4	Etude expérimentale pour la validation du calcul d'un réacteur semi-batch de type Taylor-Couette	97
4.1	Le réacteur semi-batch de type Taylor-Couette	100
4.2	Etude hydrodynamique dans le réacteur	102
4.2.1	Les régimes d'écoulements dans une cellule circulaire de Couette . .	102
4.2.2	La Nappe Laser pour la visualisation	107
4.2.3	Déterminaton du champ de vitesse par Anémométrie Doppler Laser	109
4.2.4	Résultats expérimentaux	113
4.3	Mesure de la dispersion d'un traceur par Fluorescence Induite par Laser . .	124
4.3.1	Que veut-on mesurer?	124
4.3.2	Mesure de la concentration par Fluorescence Induite par Laser (FIL)	124
4.3.3	Résultats	128
4.4	Utilisation du système réactif Iodure-Iodate	129
4.4.1	But des expériences	129
4.4.2	Principe des expériences	130
4.4.3	Conditions expérimentales et résultats	132
4.5	La réaction de précipitation du sulfate de baryum dans le réacteur semi-batch de Taylor-Couette	134
4.5.1	La manipulation	134
4.5.2	Remarque sur le choix de conditions opératoires	134
5	Validation du calcul du réacteur de Type Taylor-Couette	137
5.1	Validation du calcul de l'écoulement	140
5.1.1	Les simulations	140
5.1.2	Détermination du modèle de turbulence	141
5.1.3	Calage du modèle sur les points expérimentaux	143
5.1.4	Simulation de l'injection	154
5.1.5	Conclusions partielles	154
5.2	Validation du calcul de la dispersion d'un scalaire passif	159
5.2.1	Description de la simulation	159
5.2.2	Calage de la diffusivité turbulente	159
5.2.3	Conclusions partielles	162
5.3	Validation du calcul d'un système de réactions parallèles (système iodure-iodate	164
5.3.1	Dimension de la PDF jointe de la composition	164

5.3.2	Algorithme de calcul	165
5.3.3	Résultats	168
5.4	Validation du calcul de précipitation du sulfate de Barium	173
5.4.1	Description du calcul	174
5.4.2	Résultats	174
5.5	Conclusion partielle	175
Conclusion et perspectives		179
A Annexe du chapitre 1		187
A.1	Relations entre les distributions en taille des cristaux et signification de leur moment	188
B Annexes du chapitre 3		191
B.1	Correction de la corrélation 3.11 donnant la concentration moyenne que l'axe	192
B.2	Diminution du bruit numérique	193
B.2.1	Moyennes pour diminuer l'amplitude du bruit stochastique	194
B.2.2	Utilisation d'un plus grand nombre d'agrégats pour diminuer le bruit stochastique	196
B.2.3	Utilisation d'une autre procédure de tir aléatoire	198
B.3	Vérification de la valeur C_μ adéquate	200
C Annexes de chapitre 4		205
C.1	Anémométrie Doppler Laser : principe	206
C.1.1	Effet Doppler	206
C.1.2	Principe de la mesure	207
C.2	Fluorescence induite par laser pour la mesure de concentration	209
C.2.1	Quelques notions de fluorescence	210
C.2.2	Relation entre lumière incidente, concentration et lumière réémise .	212
C.3	Appareil de mesure ALD et LIF	213
C.4	Comptage des tourbillons pour différentes vitesses de rotation	216
C.4.1	Observations pour $\Omega = 35 \text{ tr.min}^{-1}$	216
C.4.2	Observations pour $\Omega = 100 \text{ tr.min}^{-1}$	217
C.4.3	Observations pour $\Omega = 200 \text{ tr.min}^{-1}$	217
C.4.4	Observations pour $\Omega = 300 \text{ tr.min}^{-1}$	218
C.4.5	Observations pour $\Omega = 400$ et 500 tr.min^{-1}	219

C.4.6	Conclusions	219
C.5	Etalonnage de la FIL	219
C.6	Données complémentaires sur le système réactif iodure-iodate	222
C.6.1	Cinétique des réaction et constante d'équilibre	222
C.6.2	Elaboration des solutions	226
C.6.3	Indices de ségrégation en fonction du temps d'injection pour les positions de l'injecteur I_1 et I_2	227
C.7	Précipitation du sulfate de baryum	227
C.7.1	Granulométries	227
C.7.2	Cinétique de précipitation du sulfate de barium	228

D Annexe du chapitre 5 231

Introduction générale

Les industries chimiques et pharmaceutiques s'intéressent de plus en plus à la simulation numérique des réacteurs car elle permet potentiellement de diminuer le nombre des essais expérimentaux coûteux nécessaire à la prospection de nouvelles technologies ou géométrie de réacteur, au dimensionnement des réacteurs et à l'optimisation des conditions de fonctionnement. De nombreux cas industriels, comme certaines polymérisations (polycondensations, anioniques), précipitations et réactions acido-basiques, mettent en jeu des réactions extrêmement rapides dont le temps caractéristique de réaction est inférieur au dixième de seconde. Dans ces cas particuliers, la simulation exige l'utilisation de méthodes particulières décrivant les interactions entre la ou les réactions chimiques et le mélange.

Rappelons que classiquement, un réacteur est modélisé par un agencement de réacteurs idéaux (Réacteur Parfaitement Agité, Réacteur Piston, etc...) dans lesquels les bilans de matières sont résolus. Le modèle est généralement obtenu par interprétation de mesures de Distribution de Temps de Séjour (DTS) mesurée sur un appareil existant. L'extrapolation se fait par construction d'un pilote de taille intermédiaire par rapport à l'appareil industriel souhaité qui permet de vérifier si l'hydrodynamique et le mélange sont bouleversés lorsque sa taille ou les débits d'alimentations augmentent. En outre, pour des réactions rapides, le modèle doit être enrichi d'un modèle dit de "micromélange" qui tient compte du mélange à l'échelle moléculaire. Au final, l'ingénieur dispose d'un outil de calcul semi-empirique pour dimensionner le réacteur donné et déterminer les conditions optimales de fonctionnement. Le modèle dépend du type et de l'échelle du réacteur et d'une gamme de débits d'alimentation.

Aujourd'hui, l'ingénieur dispose d'outils numériques (Computational Fluid Dynamics : CFD) fiables issus de la Recherche en Mécanique des Fluides qui permettent de résoudre les équations de Navier-Stokes quelque soit la taille, la géométrie du réacteur. Les facteurs d'extrapolation n'ont pas besoin d'être postulés *a priori* puisqu'il suffit de faire le calcul avec un maillage associé à un réacteur plus grand. Les principaux codes commerciaux permettent de résoudre simultanément l'écoulement et le transport des espèces chimiques

dans l'écoulement. Ce type d'outil est très attrayant et permet de résoudre la quasi-totalité des problèmes posés à l'ingénieur en ce qui concerne la résolution des écoulements avec réaction chimique en monophasique. Cependant, dans le cas de réactions rapides, la compétition entre le mélange et la réaction a lieu à des échelles inférieures à la dimension des mailles de la grille de calcul. Il est alors nécessaire de compléter cette approche par un modèle décrivant ce qui se passe aux échelles inférieures à la dimension d'une maille. Nous avons choisi une méthode issue de la recherche en Combustion basée sur la fonction de la densité de probabilité jointe de la composition (Probability Density Function : PDF). Cette méthode permet de tenir compte du couplage de tous les processus de mélange et de la réaction chimique aussi rapide qu'elle soit. Ces méthodes complexes sont peu utilisées par les ingénieurs dans les domaines qui touchent le Génie de la Réaction Chimique car elles se sont encore peu démocratisées et il manque les validations et le recul sur leur fiabilité. La méthode de simulation d'écoulement réactif choisie dans ce travail de thèse est basée sur la résolution de l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité jointe de la composition qui se fait en deux étapes successives :

- le calcul de l'écoulement turbulent est calculé par le logiciel commercial FLUENT.
- l'équation de transport de la fonction de la densité de probabilité jointe de la composition (Probability Density Function : PDF) avec réaction chimique est résolue numériquement à partir d'un code en langage FORTRAN 90 développé au laboratoire.

Nous nous sommes donné pour objectif de valider et d'évaluer l'utilisation de cette méthode dans le cas de problèmes posés dans l'industrie chimique. Nous évaluerons sa fiabilité et nous l'utiliserons avec des moyens raisonnables pour un ingénieur, c'est à dire avec un ordinateur PC. La validation se fera dans un cas particulier de la précipitation, connu pour sa sensibilité au mélange. Les propriétés des produits formés par précipitation, dépendent de la taille et de la morphologie des cristaux obtenus. En pratique, dans un réacteur réel, lorsque les deux fluides se mélangent, des cristaux naissent et croissent dans les zones mélangées alors que d'autres cristaux naissent plus tard dans les zones de composition hétérogène. L'âge des cristaux et leur taille dans le réacteur est variable et la population est caractérisée par une Distribution en Taille de Cristaux (DTC). Le moindre changement de vitesse d'agitation ou de technique de mélange peut changer complètement la forme, la moyenne et l'écart type de DTC et par là même les propriétés du précipité formé.

Des méthodes basées sur la PDF ont déjà été utilisées dans le calcul d'un réacteur de précipitation. Pour limiter les temps de calculs, le bilan de population sur les tailles

de cristaux n'est pas résolu directement mais ses premiers moments de la DTC. Parmi les travaux réalisés dans ce domaine [35–37, 42, 43], le travail de validation est incomplet. De sorte qu'il est difficile de savoir si l'écart entre la simulation et l'expérience est dû aux écarts dus à la modélisation du mélange, aux cinétiques de précipitation ou à la modélisation du bilan de population de la distribution en taille des cristaux. Cette thèse propose une validation expérimentale séquentielle du calcul afin d'identifier les étapes délicates du calcul. La présentation de ce travail se déroule de la manière suivante :

- Le chapitre 1 montre dans quelle mesure le déroulement d'une réaction chimique et en l'occurrence d'une précipitation peut être perturbée par le mélange. Le mélange est décrit comme un processus complexe qui admet plusieurs temps caractéristiques selon les échelles considérées.
- Le chapitre 2 présente les méthodes de simulation numérique des écoulements réactifs et en particulier celles qui sont adaptées aux réactions très rapides. La méthode PDF choisie et l'algorithme de résolution basé sur des tirs de nombres aléatoires sont présentés.
- Le chapitre 3 se propose de valider la résolution de la PDF jointe de la composition dans le cas de la dispersion d'un panache en turbulence homogène et quasi-isotrope sans réaction chimique.
- Le chapitre 4 présente les expériences conduites dans un réacteur semi-batch de précipitation : le réacteur Taylor-Couette. L'étude de l'écoulement par Anémométrie Doppler Laser sert à la validation du calcul de l'écoulement. L'étude de la dispersion d'un colorant par Fluorescence Induite par Laser permet la validation de la résolution de l'équation de la PDF jointe de la composition sans réaction chimique. Enfin, celle-ci est validée en présence de réaction chimique successivement avec le système réactif iodure-iodate puis avec la précipitation du sulfate de Barium. La comparaison des résultats expérimentaux et ceux issus des simulations est présentée au chapitre 5.

Chapitre 1

Mélange en régime turbulent et réaction chimique

Sommaire

1.1	Notion de mélange et interaction mélange-réaction chimique	17
1.1.1	Notion de mélange	17
1.1.2	Compétition entre mélange et réaction chimique	18
1.1.3	Quelques cas de problèmes de mélange délicat	19
1.2	Mélange turbulent	20
1.2.1	La diffusion moléculaire	20
1.2.2	La turbulence	21
1.2.3	Cascade de tourbillons et échelles spatiales	25
1.2.4	Mélange dans la cascade de tourbillons	28
1.3	La réaction de précipitation	30
1.3.1	Introduction	30
1.3.2	Cinétique des Processus de précipitation	32
1.3.3	Distribution en taille des cristaux	34
1.3.4	Sensibilité au mélange	35
1.4	Simulation des écoulements réactifs avec réaction rapide . . .	35

NOMENCLATURE DU CHAPITRE 1

a	valence de l'ion A^{+a}	-
A	symbole représentant une espèce réactive	-
b	valence de l'ion B^{-b}	-
B	symbole représentant une espèce réactive	-
C	concentration d'une espèce chimique en solution	$mol.l^{-1}$
C^*	solubilité d'une espèce chimique en solution	$mol.l^{-1}$
D	diamètre hydraulique d'une conduite	m
\mathcal{D}	diffusivité moléculaire d'une espèce en solution	$m^2.s^{-1}$
Da	nombre de Damköler	-
exp	fonction exponentielle	-
f	distribution en nombre de la Taille des Cristaux	-
F	symbole représentant une espèce réactive	-
g	distribution en volume de la Taille des Cristaux	-
g	champ terrestre de pesanteur	$9,81 m.s^{-2}$
G	taux de croissance des cristaux	$m.s^{-1}$
k	énergie cinétique turbulente	$J.kg^{-1}$
k_{dA}	coefficient de transfert de l'espèce A à l'interface liquide-solide du cristal	$mol^{-1}.s^{-1}.m^{-2}$
k_{dB}	coefficient de transfert de l'espèce B à l'interface liquide-solide du cristal	$mol^{-1}.s^{-1}.m^{-2}$
k_g	constante cinétique d'intégration par croissance	$mol^{-1}.s^{-1}.m^{-2}$
K_S	produit de solubilité d'un sel insoluble	$mol^2.l^{-3}$
l	taille d'un agrégat de fluide	m
L	taille d'un cristal	m
L^*	taille critique d'apparition des cristaux (plus petits cristaux insolubles)	m
L_A	dimension caractéristique de l'alimentation	m
L_u	dimension caractéristique de l'agitation	m
ln	logarithme népérien	-
m_u^i	moment d'ordre i de la distribution u de Taille des Cristaux	m^i .Unité de u
M_S	masse molaire du cristal	$kg.mol^{-1}$
n	distr. en nombre de Tailles des Cristaux par volume de solution	$\sharp.m^{-3}$
N	nombre d'expériences répétées	\sharp
p	pression du fluide	Pa
$p(C)$	distribution de la concentration C	-
P	symbole représentant une espèce chimique, produit de réaction	-

R	symbole représentant une espèce chimique, produit de réaction	-
\mathcal{R}	constante des gaz parfaits	$8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
r_1	rayon intérieur dans un disposition de Couette	m
r_2	rayon extérieur dans un dispositif de Couette	m
r_N	vitesse de nucléation lors que la précipitation	$\mu\text{.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
Re	nombre de Reynolds	-
Re_λ	nombre de Reynolds turbulent à l'échelle λ	-
S	symbole représentant une espèce chimique, produit de réaction	-
S_1	solution de composition 1	-
S_2	solution de composition 2	-
Sc	nombre de Schmidt	-
t_1	temps caractéristique de mélange, échelles supérieures à l'échelle de Kolmogorov	s
t_2	temps caractéristique de mélange, échelles proches de Kolmogorov	s
t_3	temps caractéristique de mélange, échelles comprises entre Kolmogorov et Batchelor	s
t_m	temps caractéristique de mélange global	s
t_r	temps caractéristique de réaction	s
t_D	temps caractéristique de dissipation d'un agrégat de fluide par diffusion	s
T	température du fluide	K
\mathcal{T}	période de mesure du champ turbulent	s
Ta	nombre de Taylor	-
u	vitesse du fluide	$m.s^{-1}$
v	coefficient stoechiométrique	-
w	coefficient stoechiométrique	-
V_S	volume d'un cristal	m^3
x	abscisse	m
y	ordonnée	m
z	cote	m

Symboles grecs

α	coefficient stoechiométrique	-
β	coefficient stoechiométrique	-
γ^2	variance de la concentration C	mol.^{-1}
χ	tension interfaciale des cristaux	$N.m^{-1}$
ϵ	taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	$W.kg^{-1}$
λ	échelle	m
λ_K	échelle de Kolmogorov	m

λ_B	échelle de Batchelor	m
μ	viscosité dynamique	$Pa.s$
ν	viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ϕ_S	facteur de forme surfacique	-
ϕ_V	facteur de forme volumique	-

Opérateurs sur A

$\langle A \rangle$	opérateur moyenne statistique
\tilde{A}	opérateur moyenne temporelle
A'	fluctuation de la valeur A autour de la moyenne $\langle A \rangle$

Nombres adimensionnels

$Da = \frac{t_m}{t_r}$	nombre de Damkhöler
$Re = \frac{u D}{\nu}$	nombre de Reynolds
$Re_\lambda = \frac{u' \lambda}{\nu}$	nombre de Reynolds turbulent à l'échelle λ
$Sc = \frac{\nu}{D}$	nombre de Schmidt

Indices

0	valeur à l'instant initial
max	valeur maximale

1.1 Notion de mélange et interaction mélange-réaction chimique

Pour mettre en œuvre une réaction chimique dans un réacteur, il faut en général mettre en contact deux fluides contenant chacun un réactif. Nous nous intéressons au cas particulier de deux solutions S_1 et S_2 d'un même fluide contenant respectivement le réactif A et B . Ce paragraphe introduit la notion complexe de mélange et explique dans quelle mesure celui-ci peut influencer le déroulement d'une réaction chimique. Nous citerons deux problèmes particuliers dans lesquels la prise en compte du mélange dans le calcul d'un réacteur devient crucial.

1.1.1 Notion de mélange

Prenons le cas d'un **réacteur fermé** où, au départ, les deux solutions S_1 et S_2 occupent deux zones distinctes du volume. La concentration globale dans le réacteur est hétérogène. Le "mélange" désigne l'ensemble des phénomènes irréversibles qui tendent à homogénéiser la composition. Au cours du processus de mélange, l'apport extérieur d'énergie mécanique (agitation, recirculation forcée ou impact de jets), permet aux deux zones distinctes du réacteur préalablement occupées par les solutions S_1 et S_2 de se sectionner en plusieurs parties qui s'entremêlent, se divisent et se déforment. Le réacteur est alors occupé par une multitude de paquets de fluides de formes différentes contenant les solutions S_1 et S_2 . En supposant que l'on affecte la couleur bleu à la solution S_1 et la couleur rouge au fluide S_2 , le réacteur peut être comparé à un tableau pointilliste comme le fait Cochard [10]. Vu de loin, le tableau est de teinte mauve uniforme. En s'approchant de très près, on voit des tâches rouges et bleues réparties plus ou moins régulièrement. Dans le réacteur, les paquets de fluide de composition homogène sont appelés agrégats de fluide. Au cours du temps, la taille des agrégats diminue par l'action mécanique (division et déformation) et parallèlement par diffusion moléculaire. Ce dernier phénomène permet aux molécules de réactifs de voyager de l'agrégat où elles se trouvent vers les agrégats voisins. Il se crée ainsi des zones de composition intermédiaire. Pour résumer, on peut distinguer dans le processus de mélange des phénomènes convectifs entretenus par une énergie mécanique extérieure qui disloque, disperse, déforme les agrégats auxquelles se superposent le phénomène spontané de diffusion moléculaire qui érode et donc diminue la taille des agrégats et crée des zones de composition intermédiaire entre les agrégats.

Le degré d'hétérogénéité de composition dans un fluide peut-être quantifié par $f(C)$, la fonction de densité de probabilité de concentration C en A . Cette fonction est telle que $f(C)dC$ représente la probabilité pour que la concentration soit comprise entre C et $C + dC$, c'est à dire la fraction de volume du réacteur de concentration comprise entre C et $C + dC$. La concentration moyenne et la variance de la concentration sont respectivement données par les relation 1.1 et 1.2.

$$\langle C \rangle = \int_0^{C_{max}} C f(C) dC \quad (1.1)$$

$$\gamma^2 = \int_0^{C_{max}} (C - \langle C \rangle)^2 f(C) dC \quad (1.2)$$

A la condition initiale, la variance de la concentration γ_0^2 est élevée et diminue au cours du temps sous l'action des processus de mélange. On peut ainsi définir le temps caractéristique de mélange par la relation :

$$t_m = \frac{-\gamma_0^2}{\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_0} \quad (1.3)$$

1.1.2 Compétition entre mélange et réaction chimique

Considérons maintenant que le réacteur fermé est le siège d'une réaction chimique faisant intervenir les réactifs A et B . La réaction n'a évidemment lieu que lorsque deux molécules A et B se rencontrent, donc à la périphérie des agrégats. On peut considérer que la réaction chimique est un processus placé en série avec les processus de mélange. Pour mieux comprendre, on peut faire la similitude avec les réactions en milieu diphasique et par exemple gaz-liquide. Le réactif se trouvant dans la phase gaz doit traverser l'interface gaz-liquide avant de réagir dans la phase liquide. La cinétique globale fait intervenir la cinétique chimique mais aussi la cinétique de transfert à l'interface qui est un paramètre physique, chacun des processus étant représenté par un temps caractéristique respectif. Selon leurs valeurs, trois cas se présentent :

- le transfert à l'interface est très rapide devant la réaction chimique. La cinétique globale est assimilée à la cinétique chimique. On dit que la chimie contrôle la cinétique.
- le transfert à l'interface est très lent devant la réaction chimique. La cinétique globale est assimilée à la cinétique de transfert comme s'il n'y avait pas de réaction chimique. On dit que le transfert à l'interface contrôle la cinétique.
- lorsque le temps de transfert à l'interface est du même ordre de grandeur que celui de la réaction chimique, il faut tenir compte des deux processus.

Il en est de même pour des réactions en phase homogène vis à vis des processus de mélange. On introduit un nombre adimensionnel, le nombre de Damköhler qui est le rapport entre le temps caractéristique de mélange t_m et le temps caractéristique de la réaction chimique t_r :

$$Da = \frac{t_m}{t_r} \quad (1.4)$$

Trois cas se distinguent :

- Si $Da \ll 1$, alors la réaction est beaucoup plus lente que les processus de mélange. La réaction se déroule après que le mélange ait uniformisé la composition jusqu'à l'échelle moléculaire et la réaction a lieu en milieu homogène. La cinétique est contrôlée par la cinétique chimique.
- Si $Da \gg 1$, alors la réaction est beaucoup plus rapide que les processus de mélange. La réaction a lieu dans les zones de composition intermédiaire alors qu'il existe encore des agrégats remplis des solutions pures S_1 et S_2 . Le mélange contrôle la cinétique globale.
- Si $Da \simeq 1$, la compétition entre mélange et concentration est très sensible. La moindre variation des processus de mélange affecte énormément la cinétique globale mais la cinétique chimique ne peut pas être négligée.

1.1.3 Quelques cas de problèmes de mélange délicat

On peut citer deux cas particuliers caractéristiques des problèmes liés au mélange.

- Pour le dimensionnement d'un réacteur, il faut choisir le volume du réacteur et la puissance de l'agitation. Considérons le cas simple d'un réacteur agité ouvert. Le volume nécessaire du réacteur est généralement calculé à partir de la cinétique de réaction et en supposant que le réacteur est parfaitement agité. Le volume doit être suffisamment grand pour que le temps de passage permette la conversion totale du produit. Dans le cas d'une cinétique chimique rapide ($Da \simeq 1$ et $Da \gg 1$), les processus de mélange jouent un rôle important dans la cinétique de transformation. Pour une agitation identique, le temps de passage nécessaire à la conversion totale doit donc être supérieur à celui calculé en réacteur homogène. Dans le cas d'un réacteur fermé, il faudrait une agitation plus efficace ou un temps d'opération plus important.
- Lorsque l'on veut mettre en oeuvre une réaction qui est en compétition avec une réaction parasite, la sélectivité du produit P dépend du rapport des deux cinétiques mais aussi des processus de mélange. Prenons un exemple classique de deux réactions parallèles compétitives. Le schéma réactionnel est le suivant :



La réaction entre A et B est beaucoup plus rapide que la réaction entre A et F (le temps caractéristique t_1 de la réaction (1.5) \ll devant le temps caractéristique t_2 de la réaction (1.6)). La solution S_1 contient A et la solution S_2 contient B et F .

La sélectivité du produit P désiré peut sévèrement être influencée par la qualité du mélange. On note que A est en légers défaut stoechiométrique par rapport à B pour éviter la formation de S . En effet, pour illustrer ceci, nous allons considérer deux configurations de mélange opposées :

- Supposons que les deux réactions ont lieu alors que le mélange est complètement réalisé (le nombre de Damköhler des deux réactions est très petit). En milieu homogène, la première réaction (1.5) beaucoup plus rapide que la deuxième (1.6) a lieu en priorité. Si A est versé en défaut stoechiométrique, la deuxième réaction (1.6) ne peut avoir lieu.
- Supposons à présent que les deux réactions sont en compétition avec le mélange de telle manière que le Damköhler de la deuxième réaction est proche de 1. Dans les zones où la solution S_2 contenant B et F se mélange avec la solution S_1 riche en A , il y a consommation totale de B pour former P et à cet endroit A reste en excès (excès local) car le mélange n'a pas encore eu le temps de s'accomplir totalement. A ce moment là, l'excès de A peut réagir avec F pour former le produit parasite S même si globalement, il n'y a pas excès de A . La quantité de S formée va donc être d'autant plus importante que le mélange est lent.

Pour dimensionner un réacteur, il ne faut donc pas considérer la cinétique chimique seule mais la compétition entre la cinétique chimique et les processus de mélange. Or, le mélange est constitué d'un ensemble de processus complexes qui admettent chacun un temps caractéristique. Selon la cinétique de la réaction chimique, la réaction peut être en compétition avec l'un ou l'autre des processus de mélange. Pour le savoir, il est utile de comprendre la nature des processus de mélange en régime turbulent et de connaître leur temps caractéristique. C'est ce que nous nous proposons de faire dans le paragraphe qui suit.

1.2 Mélange turbulent

Lors du mélange, les espèces chimiques sont déplacées par le champ de vitesse du fluide et par diffusion moléculaire. La compréhension du processus de mélange passe donc par la compréhension de la structure de l'écoulement. Le mélange turbulent est assuré par divers processus que l'on se propose de décrire et pour lesquels nous donnerons le temps caractéristique. Avant cela, un paragraphe permet de mettre en évidence comment la division et la déformation des agrégats de fluide par l'apport d'une énergie mécanique permet d'accélérer la diffusion moléculaire, c'est à dire le mélange à l'échelle moléculaire.

1.2.1 La diffusion moléculaire

C'est le phénomène de diffusion moléculaire qui est responsable du processus de mélange de deux solutions au repos. Ce transfert de matière est la conséquence du phénomène d'agitation thermique dans un fluide. En fonction de la température, les molécules se déplacent à grande vitesse jusqu'à rencontrer les molécules voisines en leur transférant par choc leur énergie cinétique. Le mouvement de toutes les molécules est ainsi entretenu par les chocs répétés et les trajectoires des molécules ont des directions aléatoires entre chaque choc. D'un point de vue phénoménologique, la diffusion moléculaire permet le transfert de molécules d'une espèce chimique des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. Le flux de courant de diffusion de matière est traduit par la loi de Fick :

$$\vec{\Phi} = -D\vec{\nabla}C \quad \text{en } mol.m^{-2}.s^{-1} \quad (1.7)$$

D est la diffusivité de l'espèce chimique considérée dans le milieu donné en $(m^2.s^{-1})$,
 $\vec{\nabla}C$ est le gradient local de la concentration C en l'espèce considérée.

La loi de Fick donne la cinétique du phénomène de diffusion moléculaire. Pour deux fluides au repos, la diffusion moléculaire est un phénomène très lent qui se ralentit au fur et à mesure que le fluide s'homogénéise (atténuation des gradients de concentration). En effet, considérons un récipient fermé dans lequel deux solutions S_1 et S_2 de compositions différentes. A l'instant initial, le gradient de concentration à l'interface des deux solutions est maximal. Par diffusion moléculaire, les profils de concentration se répartissent et les gradients de concentration diminuent comme le montre la figure 1.1. La diffusion moléculaire est donc moins rapide qu'au départ. Il apparaît un profil de concentration dans le réacteur qui a tendance à s'uniformiser d'autant plus lentement que le temps avance. La diffusion moléculaire est donc un phénomène très lent. La quasi-totalité des réactions utilisées dans l'industrie chimique serait limitée par ce processus. Un apport d'énergie mécanique permet d'accélérer ce phénomène, en :

- divisant les agrégats. En effet, la diffusion est d'autant plus rapide que la taille des agrégats est petite. Le temps caractéristique de diffusion d'un agrégat sphérique de taille initiale l croît avec le carré de la taille de l'agrégat comme le montre la relation (1.8) et la figure 1.2.

$$t_D = \frac{1}{15} \frac{l^2}{D} \quad (1.8)$$

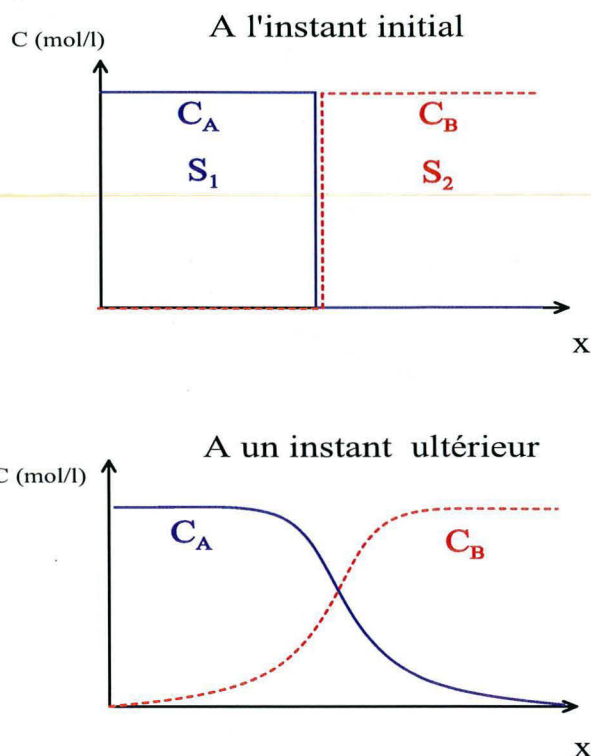


FIG. 1.1 – Profils de concentration dans un enceinte au repos contenant deux fluides au départ non mélangés.

- en étirant les agrégats de fluide. L'étirement d'un agrégat intensifie le gradient de concentration comme le montre la figure 1.3.

A présent, on va s'intéresser au mélange en régime turbulent où la dissipation de l'énergie cinétique fournie par une agitation permet de favoriser le mélange de façon très efficace.

1.2.2 La turbulence

Qu'est-ce que la turbulence ?

Comme le suggère Lesieur [31], il n'existe pas de définition unique de la turbulence. La turbulence est une propriété de l'écoulement et non du fluide lui-même. Les écoulements turbulents apparaissent dans des circonstances et sous des formes variées mais ont un certain nombre de traits communs. La turbulence est alors caractérisée (Schiestel [50], Souhar [53]) par un certain nombre de propriétés observables : l'irrégularité, l'aspect rotationnel, tridimensionnel, imprévisible et dissipatif.

- Irrégularité
Les variations de vitesse, de température, de concentration sont très irrégulières dans le temps

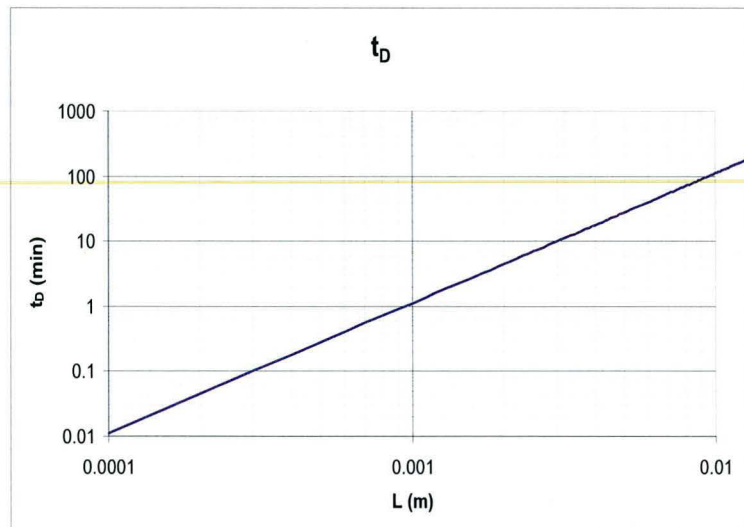


FIG. 1.2 – Temps de dissipation d’agrégats sphériques d’eau ($D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) en fonction du diamètre L .

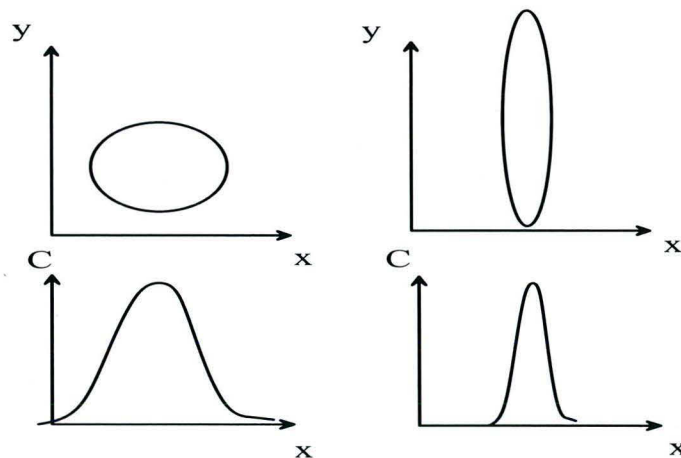


FIG. 1.3 – Intensification du gradient de concentration dans la direction x par étirement d’un agrégat dans la direction y .

et dans l’espace comme le montre par exemple la figure 1.4 qui illustre la mesure d’une vitesse (fil chaud) et de la température d’un fluide en régime turbulent. Ces grandeurs sont considérées comme des variables aléatoires. Par définition, le caractère aléatoire impose que des réalisations indépendantes du même phénomène conduisent à l’indépendance statistique des variables (de position et de temps). Ces dernières propriétés excluent les écoulements laminaires instationnaires et périodiques forcés ou naturels. Ce caractère irrégulier a amené Reynolds à décrire la vitesse turbulente comme la somme d’une valeur moyenne et d’une

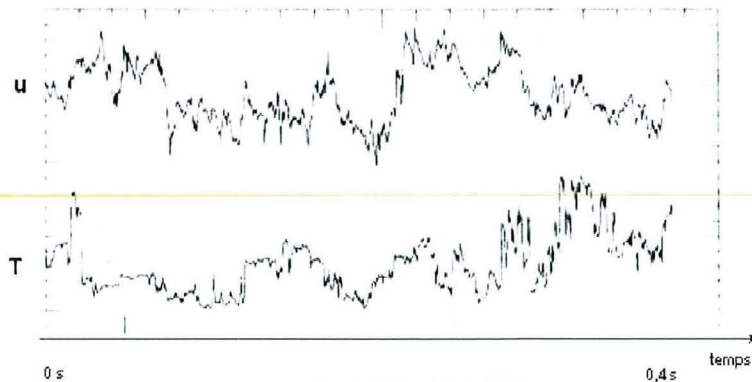


FIG. 1.4 – Une composante de vitesse u mesurée par un fil chaud et la température T mesurée par un thermocouple.

fluctuation. De manière théorique, on peut calculer une valeur moyenne de la vitesse en répétant plusieurs fois la même expérience. C'est la moyenne statistique de la vitesse :

$$\langle u \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_i \quad (1.9)$$

N est le nombre d'expériences répétées

u_i est la valeur de la vitesse obtenue au temps t au cours de l'expérience i

En fait, ceci n'est pas nécessaire si l'on suppose que la composante de la vitesse est un signal ergodique. Ce terme, signifie qu'il est équivalent de considérer des expériences indéfiniment répétées et une seule expérience comportant une infinité de tirages. Les expérimentateurs choisissent ainsi de calculer la valeur moyenne \tilde{u} de la vitesse en effectuant une moyenne sur un temps adéquat¹ \mathcal{T} .

$$\tilde{u} = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_t^{t+\mathcal{T}} u(\tau) \, d\tau \simeq \langle u \rangle \quad (1.10)$$

La vitesse se définit donc comme la somme de sa valeur moyenne et d'une fluctuation :

$$u = \langle u \rangle + u' \quad (1.11)$$

En résumé, les variables u, v, w (trois composantes de vitesses), p (pression), ϕ (une concentration), T (température du fluide) se décomposent toujours en une valeur moyenne et une

¹le temps \mathcal{T} est suffisamment grand pour détenir la meilleure information statistique possible mais suffisamment petit pour que pendant ce temps, l'allure moyenne de la vitesse ne soit pas changée.

fluctuation autour de cette valeur moyenne.

$$u_1 = \langle u_1 \rangle + u'_1$$

$$u_2 = \langle u_2 \rangle + u'_2$$

$$u_3 = \langle u_3 \rangle + u'_3$$

$$p = \langle p \rangle + p'$$

$$\phi = \langle \phi \rangle + \phi'$$

$$T = \langle T \rangle + T'$$

Cette décomposition s'appelle **la décomposition de Reynolds**.

- Caractère rotationnel et tridimensionnel

Le champ de vitesse est tridimensionnel et fortement rotationnel. En pratique, l'écoulement est formé par un enchevêtrement de tourbillons ayant des tailles et des orientations distribuées de façon aléatoire.

- Caractère imprévisible

Les écoulements turbulents ne sont pas prédictibles. La prédiction exacte est impossible et cela est dû à la non unicité des solutions de l'équation de Navier-Stokes en 3 dimensions. Et même du point de vue numérique, Lesieur [31] a montré qu'une faible erreur sur les conditions initiales affecterait au bout d'un certain temps tout le champ turbulent. Il est donc impossible de connaître l'évolution exacte de la vitesse en un point donné. Il s'en suit, par exemple, que la prévision météorologique à long terme est impossible, il faut alors sans cesse corriger les conditions initiales du calcul.

- Caractère diffusif

De même que l'agitation moléculaire ou diffusion moléculaire produit une diffusion à petite échelle des propriétés transportables (concentrations, température), l'agitation turbulente produit une diffusion à plus grande échelle de ces propriétés. En réalité, la diffusion turbulente est due à la convection induite par des fluctuations de vitesse. Une particule marquée (contenant un colorant) se déforme, se ramifie et s'effiloche progressivement. C'est cet effet qui a permis de mettre en évidence les transitions laminaire-turbulent (expérience de Reynolds avec les colorants). La turbulence diffuse de même l'énergie cinétique et la quantité de mouvement.

- Caractère dissipatif

La turbulence est fortement dissipative du fait de la présence de forts gradients de vitesse instantanée. Les taux de déformation instantanés deviennent en effet très importants et la dégradation de l'énergie cinétique turbulente en chaleur est alors très forte.

Quand apparaît la turbulence ?

La turbulence apparaît lorsque dans un écoulement, les forces qui créent des instabilités deviennent prépondérantes devant les forces visqueuses qui stabilisent les filets de fluide. Pour chaque type d'écoulement, plusieurs nombres adimensionnels permettent de quantifier la compétition entre les deux types de forces. Lorsque ces nombres atteignent une valeur critique, l'écoulement laminaire devient turbulent. Parmi les nombres adimensionnels qui permettent de prédire la transition turbulente, on peut citer :

- le nombre de Reynolds qui caractérise la transition turbulente dans des écoulements en conduite. Ce nombre représente le rapport des forces d'inertie sur les forces visqueuses.

$$Re = \frac{uD}{\nu} \quad (1.12)$$

u est la vitesse de déplacement des agrégats de fluide,
 D est une dimension caractéristique de l'écoulement (par exemple le diamètre de la conduite pour un écoulement en conduite),
 ν est la viscosité cinématique du fluide.

L'expérience montre que l'écoulement laminaire (force d'inertie négligeable devant les forces visqueuses) devient instable quand le nombre de Reynolds Re devient supérieur à une valeur critique $Re_C \simeq 2000$. Lorsque $Re \gg Re_C$, l'écoulement devient turbulent.

- le nombre de Taylor qui caractérise la transition turbulente de l'écoulement d'un fluide contenu dans l'espace annulaire de deux cylindres dont l'élément interne est en rotation. Ce nombre est lié au rapport de la force centrifuge sur les forces visqueuses.

$$Ta = \frac{r_1 \Omega^2 (r_2 - r_1)^3}{\nu^2} \quad (1.13)$$

où

r_1 est le rayon du cylindre interne,
 r_2 est le rayon du cylindre externe,
 Ω la vitesse de rotation,
 ν est la viscosité cinématique du fluide.

Les différentes transitions observées sont décrites au chapitre 4 puisque ce type d'écoulement va être étudié expérimentalement dans la suite de cette thèse.

1.2.3 Cascade de tourbillons et échelles spatiales

Soit un fluide (liquide) de viscosité cinématique ν qui est animé d'un mouvement turbulent. L'écoulement peut être caractérisé par l'énergie cinétique turbulente (1.14) et son taux de dissipation (1.15).

$$k = \frac{1}{2} (u_1'^2 + u_2'^2 + u_3'^2) \quad (1.14)$$

$$\epsilon = \frac{dk}{dt} \quad (1.15)$$

La discussion suivante s'applique essentiellement aux écoulements turbulents isotropes et homogènes.

La description classique des écoulements turbulents s'appuie sur le principe énoncé par Richardson en 1922 (voir livre de Lesieur [32] et de Pope [47]) :

"Les gros tourbillons ont de petits tourbillons,
 Qui se nourrissent de leur vitesse,
 Et les petits tourbillons en ont de plus petits,
 Et c'est ainsi jusqu'à la viscosité."

Ce principe, d'abord basé sur des observations intrigantes de la nature : la mer, les rivières et les nuages (voir figures 1.5 et 1.6) ; traduit l'aspect rotationnel et multidimensionnel de la turbulence.



FIG. 1.5 – La nuit étoilée de Van Gogh.



FIG. 1.6 – Tourbillons dans le courant de Konaruto, de Hiroshige Utagawa 1797-1858 (issu du livre de Lesieur [32])

La turbulence est un mouvement constitué de tourbillons qui, aux nombres de Reynolds élevés, ont une large gamme de tailles. Le mouvement toujours rotationnel peut-être conçu comme un enchevêtrement de structures tourbillonnaires dont les vecteurs rotationnels (défini au chapitre 2) sont orientés dans toutes les directions et sont fortement instationnaires. De gros tourbillons sont formés par l'écoulement moyen. Les gros tourbillons instationnaires se dissipent et l'énergie dissipée est fournie pour former de multiples petits tourbillons. On considère généralement que les écoulements turbulents sont formés par **une cascade de tourbillons d'échelles de plus en plus petites**. Les plus gros tourbillons sont déterminés par les conditions aux limites de l'écoulement et **leur dimension est de l'ordre de grandeur L du domaine occupé par l'écoulement**. Ce sont principalement ces gros tourbillons qui transportent la quantité de mouvement. Dans le processus de cascade, les petits tourbillons tendent à se libérer des caractéristiques anisotropes des gros tourbillons. On parle d'isotropie locale.

On définit (relation 1.16) un nombre de Reynolds turbulent pour toutes les tailles λ de tourbillons allant de la taille du plus petit tourbillon au plus grand.

$$Re_\lambda = \frac{u'(\lambda)\lambda}{\nu} \quad (1.16)$$

λ l'échelle considérée en m ,
 $u'(\lambda)$ est la vitesse en $m.s^{-1}$ dans le tourbillon,
 ν la viscosité cinématique.

Ce nombre de Reynolds turbulent diminue lorsque la taille des tourbillons diminue. Ainsi, lorsque les tourbillons sont petits, on se rapproche des conditions d'écoulement laminaire. Il existe une **échelle ultime** en dessous de laquelle, il n'y a plus de tourbillons. L'énergie contenue dans les tourbillons est donc dissipée par les forces de viscosité associées aux mouvements ayant lieu à des échelles pour lesquelles la viscosité joue un rôle. L'échelle du plus petit tourbillon conduisant à $Re_\lambda = 1$ est appelée **échelle de Kolmogorov** λ_K est définie telle que :

$$Re_{\lambda_K} = \frac{u'(\lambda_K)\lambda_K}{\nu} = 1 \quad (1.17)$$

D'autre part, par analyse dimensionnelle, on montre que la fluctuation de vitesse du fluide à l'échelle de Kolmogorov est donnée par la relation suivante :

$$u'(\lambda_K) \simeq (\nu\epsilon)^{1/4}$$

Par conséquent, on peut calculer l'échelle de Kolmogorov en turbulence isotrope, par la formule suivante :

$$\lambda_K = \left(\frac{\nu^3}{\epsilon}\right)^{1/4} \quad (1.18)$$

La cascade de tourbillons est constituée de tourbillons de taille comprise entre L_u (échelle du plus gros tourbillons) et λ_K . Trois domaines de taille de tourbillons peuvent être distinguées :

- $\lambda \sim L_u$: Zone de production de l'énergie cinétique turbulente

La zone correspond à de gros tourbillons de taille L_u qui sont créés par le champ de vitesse moyen. Cette zone est celle où l'isotropie peut être remise en doute car à ces échelles, les tourbillons gardent une mémoire de l'écoulement moyen. C'est ici que l'**énergie cinétique turbulente k est produite**.

- Zone d'équilibre universel

Quand le nombre de Reynolds est suffisamment grand, il peut exister un large spectre de tourbillons de tailles intermédiaires où la turbulence est en équilibre statique (uniquement déterminé par les deux paramètres ϵ et k) : c'est la **zone d'équilibre universel**.

- $L_u \gg \lambda \gg \lambda_K$: Zone d'inertie

Les tourbillons sont de tailles λ suffisamment grandes pour que le nombre de Reynolds de turbulence Re_λ soit grand². En d'autres termes, le transfert d'énergie par les forces d'inertie est le processus dominant et l'effet de la viscosité disparaît. Cette zone, appelée **zone d'inertie**, est d'autant plus grande que le nombre de Reynolds est élevé.

- $\lambda \leq \lambda_K$: Zone de dissipation visqueuse

Enfin, pour les tourbillons de taille s'approchant de l'échelle de Kolmogorov, le nombre de Reynolds de turbulence devient très petit, ce qui signifie que les forces visqueuses sont importantes à cette échelle et qu'elles dissipent l'énergie transportée par les tourbillons en chaleur. C'est la **zone de dissipation visqueuse**.

²Pour $L_u \gg \lambda \gg \lambda_K$, on a : $Re_\lambda = \frac{u'\lambda}{\nu} > 1$

1.2.4 Mélange dans la cascade de tourbillons

On a vu précédemment que le phénomène de diffusion est le seul à pouvoir assurer le mélange jusqu'à l'échelle moléculaire qui permettra ensuite à la réaction d'avoir lieu. D'autre part, on a vu que la diffusion moléculaire est un phénomène lent qui est d'autant plus rapide que l'agrégat est petit. Il existe une taille d'agrégat critique suffisamment petite pour que l'agrégat soit instantanément dissipé par diffusion moléculaire. En d'autre terme lorsque la dislocation mécanique produit des agrégats de très petite taille, la diffusion moléculaire permet d'uniformiser instantanément la composition. Cette échelle ultime est appelée échelle de Batchelor λ_B . Pour donner son expression, considérons le nombre de Schmidt qui est le rapport de la viscosité cinématique ν sur la diffusivité moléculaire \mathcal{D} :

$$Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}} \quad (1.19)$$

Par analogie entre la diffusivité qui caractérise la diffusion de la matière et la viscosité qui diffuse la quantité de mouvement, on exprime l'échelle de Batchelor en fonction de l'échelle de Kolmogorov par la relation :

$$\lambda_B = \frac{\lambda_K}{\sqrt{Sc}} \quad (1.20)$$

Dans le cas d'un liquide, le nombre de Schmidt est très grand, ce qui signifie que la quantité de mouvement se dissipe beaucoup plus vite que les hétérogénéités de la concentration. Ainsi, l'échelle de disparition de ségrégation de la matière est beaucoup plus petite que celle de dissipation de l'énergie. Ceci n'est bien sûr valable que pour les liquides car en ce qui concerne les gaz, le nombre de Schmidt est proche de 1 et l'échelle de Batchelor est du même ordre de grandeur que l'échelle de Kolmogorov. Les ordres de grandeur de l'échelle de Kolmogorov et Batchelor pour l'eau sont données dans le tableau 1.6.

ϵ	λ_K	λ_B
1 W.kg^{-1}	$3, 2.10^{-4} \text{ m}$	10^{-6} m
10 W.kg^{-1}	$1, 8.10^{-5} \text{ m}$	$5, 6.10^{-7} \text{ m}$

TAB. 1.6 – Echelle de Kolmogorov et de Batchelor pour de l'eau ($Sc = 1000$) à une puissance dissipée ϵ égale à 1 et 10 W.kg^{-1} .

Par conséquent, la dimension des agrégats est très dispersée et va de l'ordre de grandeur du diamètre du tube d'alimentation du réacteur L_A à l'échelle de Batchelor λ_B où le mélange est parfaitement réalisé. Les processus de mélange sont différents selon la taille des agrégats que l'on peut décrire de la façon suivante :

- $\lambda \simeq L_A$: les agrégats de grandes tailles sont créés par l'alimentation en fluide pur. Leur dimension dépend de l'alimentation. C'est le domaine de **production de la ségrégation de concentration**.
- $L_A \gg \lambda \gg \lambda_K$: pour les agrégats de taille comprise entre L_A et l'échelle de Kolmogorov, le champ de vitesse joue un rôle important dans la décroissance de la ségrégation du scalaire. Les tourbillons divisent les gros agrégats. Ils permettent aussi le brassage entre les différents agrégats de fluides de concentrations différentes. L'effet des tourbillons diminue lorsque leur

taille diminue et devient inexistant pour les plus petits tourbillons à l'échelle de Kolmogorov. Les agrégats sont encore trop gros pour que la diffusion joue un rôle. Ce domaine est appelé : **zone convective inertielle**.

- $12\lambda_K \gg \lambda \gg \lambda_K/2$: ces agrégats de fluide s'enroulent autour des plus petits tourbillons. Les agrégats se déforment en filets qui s'enroulent et forment des spirales (motif marbré) qui favorisent la diffusion moléculaire fournissant une grande surface d'échange.
- $\lambda_K \gg \lambda \gg \lambda_B$: les hétérogénéités de composition dont la taille comprise entre l'échelle de Kolmogorov et Batchelor ont une forme de spirale. Le mélange ne se fait plus par brassage turbulent des agrégats mais par élongation et cisaillement (mélange laminaire) des agrégats de fluide. La structure marbrée favorise la diffusion moléculaire fournissant une grande surface d'échange. Ce domaine d'échelle est appelé **zone convective-visqueuse**.
- $\lambda \simeq \lambda_B$: les agrégats à l'échelle de Batchelor sont instantanément dissipés par diffusion moléculaire.

Bałdyga et Bourne [5] ont déterminé les temps caractéristiques de mélange de chaque étape du mélange à partir du spectre de concentration. L'expression des temps caractéristiques est donnée pour de grands nombres de Schmidt dans le tableau 1.7.

λ	Etape de mélange	t en s
$L_A > \lambda > \lambda_K$	Convectif-inertiel	$t_1 = 2 \frac{L_A^{2/3}}{\epsilon^{1/3}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right) \ln(Sc)$
$12 \times \lambda_K > \lambda > \lambda_K/2$	Création des structures marbrées	$t_2 = 12,7 \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right)^{1/2}$
$\lambda_B < \lambda < \lambda_K/2$	Convectif-visqueux	$t_3 = \frac{Sc}{0,0176 Sc + 985} \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right)^{1/2}$

TAB. 1.7 – Temps de mélange donnés par Bałdyga [5]

Les ordres de grandeur de ces temps caractéristiques sont déterminés pour une échelle de la ségrégation initiale $L_A = 1 \text{ mm}$ et des puissances dissipées de 1 W.kg^{-1} et 10 W.kg^{-1} dans de l'eau et sont fournis dans le tableau 1.8. On constate sans surprise que les temps caractéristiques

	$\epsilon = 1 \text{ Watt.kg}^{-1}$	$\epsilon = 10 \text{ Watt.kg}^{-1}$
t_1 (ms)	20,0	9,3
t_2 (ms)	12,7	4,0
t_3 (ms)	1,0	0,3

TAB. 1.8 – Ordre de grandeur des temps de mélange pour $L_A = 1 \text{ mm}$, $\epsilon = 1 \text{ Watt.kg}^{-1}$ et $\epsilon = 10 \text{ Watt.kg}^{-1}$ dans de l'eau.

de mélange sont d'autant plus petits que la puissance dissipée est importante. Dans le cas de l'eau, la dernière étape de dissipation de la structure marbrée est extrêmement rapide. Cela vient du fait que l'eau est relativement peu visqueuse et que les espèces en solution diffusent relativement bien.

Pour résumer ce paragraphe, on a vu que le processus de mélange est une série de processus mécaniques sur lesquels se superposent la diffusion moléculaire et de la réaction chimique. Nous

avons vu que le mélange est un processus complexe où chaque étape admet son propre temps caractéristique. Par conséquent, si on veut tenir compte des effets de mélange sur le déroulement d'une réaction chimique, on est obligé de tenir compte de tous les processus de mélange allant des grandes échelles aux petites échelles.

1.3 La réaction de précipitation

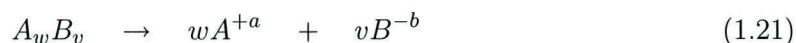
1.3.1 Introduction

La précipitation est une opération dans laquelle on provoque l'apparition d'une phase solide insoluble par mise en contact de fluides miscibles contenant les réactifs chimiques. Cette étape de mise en contact crée un état dit de sursaturation. Cette sursaturation est le paramètre clef qui conditionne les mécanismes fondamentaux du phénomène de précipitation : nucléation, croissance cristalline, agrégation (faible cohésion redispersable) et agglomération (forte cohésion non redispersable). Tout d'abord, les notions de solubilité et de sursaturation sont introduites. Puis, les processus de la précipitation seront brièvement décrits. Les ordres de grandeur des cinétiques des processus de précipitation du sulfate de baryum seront donnés. Après avoir donné la définition des distributions de taille des cristaux, on expliquera pourquoi la distribution en taille peut varier significativement en fonction de la manière dont les fluides contenant les réactifs se mélangent.

Définition de la solubilité

La solubilité notée C^* d'un soluté dans un solvant est la quantité maximale de solide qu'il est possible de dissoudre dans une quantité donnée de solvant pour une température et une pression données. En précipitation, on distingue deux cas :

- La réaction chimique conduit à une substance P plus ou moins soluble qui cristallise. La solubilité C^* du composé P dissout dans la solution est alors égale à sa concentration molaire dans la solution, mesurée à l'équilibre thermodynamique.
- Il n'existe pas d'intermédiaire soluble et le solide cristallise directement à partir de la réaction chimique. C'est le cas d'une réaction ionique entre un cation et un anion conduisant à un sel très peu soluble. C'est notamment le cas de la précipitation du sulfate de baryum qui nous intéresse. Considérons une réaction de dissolution d'un sel $A_w B_v$ très peu soluble :



La constante thermodynamique de cet équilibre est le produit de solubilité K_S qui lorsque la solution est saturée vaut :

$$K_S = [A^{+a}]^w [B^{-b}]^v \quad (1.22)$$

Où $[A^{+a}]$ et $[B^{-b}]$ sont les activités des ions assimilés à leur concentration. La solubilité du sel, concentration potentielle en sel sous forme d'ions en solution à l'équilibre, est alors :

$$C^* = \frac{[A^{+a}]}{w} = \frac{[B^{-b}]}{v} = \left(\frac{K_S}{w^w v^v} \right)^{\frac{1}{w+v}} \quad (1.23)$$

D'une façon rigoureuse, la solubilité est la concentration d'équilibre d'un cristal de taille infini. Oswald et Freundlich ont montré que la concentration à l'équilibre ou solubilité dépend aussi de la taille des particules. Elle augmente lorsque la taille diminue. Il existe une taille critique L^* de cristaux ou nucléi qui peuvent être dissous dans la solution. Cette taille critique est donnée par la relation :

$$L^* = \frac{4\chi M_S}{\rho_S R T \ln(\sigma)} \quad (1.24)$$

χ est la tension interfaciale à la surface du cristal ($N.m^{-1}$).

M_S est la masse molaire ($kg.mol^{-1}$).

ρ_S est la masse volumique du cristal formé ($kg.m^{-3}$).

R est la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.kg^{-1}$).

σ est la sursaturation $\sigma = C/C^*$

Une particule de taille inférieure à L^* plongée dans la solution se dissout.

Définition de la sursaturation

La sursaturation mesure l'écart entre la concentration réelle d'un soluté C et la solubilité C^* . Lorsque la concentration C est supérieure à la solubilité, le système ne se trouve pas à l'équilibre thermodynamique. La concentration va avoir tendance à diminuer et le surplus de soluté va précipiter. La sursaturation joue le rôle de force motrice pour la précipitation.

Dans le cas d'une précipitation ne faisant pas intervenir d'intermédiaire, la sursaturation peut être définie par la relation :

$$\sigma = \left[\frac{[A^{+a}]^w [B^{+b}]^v}{w^w v^v K_s} \right]^{\frac{1}{v+w}} \quad (1.25)$$

La nucléation est le processus au cours duquel des cristaux ayant une taille critique L^* naissent au sein d'une solution sursaturée. Ces cristaux sont appelés germes cristallins ou nucléi.

- Zone de sous-saturation

Pour des sursaturation inférieures à 1, la précipitation est impossible. Le sel peu soluble se rencontre à l'état dissous.

- Zone instable

Pour des sursaturations très supérieures à 1, des cristaux vont se former spontanément et ils vont croître pour amener peu à peu la solution à l'équilibre, c'est à dire à une sursaturation égale à 1.

- Zone métastable

Pour des sursaturations légèrement supérieures à 1, la solution a tendance à libérer l'excédent de soluté sous forme solide. Cependant cette tendance n'est pas toujours vérifiée. En effet, pour de faibles sursaturation, bien que la solution ne se trouve pas en équilibre thermodynamique, la cinétique de formation des cristaux est infiniment lente. Un observateur pourra penser que cette solution est en équilibre mais il suffit d'ajouter un cristal dans une solution métastable pour déclencher le processus de précipitation.

1.3.2 Cinétique des Processus de précipitation

La nucléation

Divers mécanismes peuvent conduire à l'apparition de germes cristallins. Trois grandes catégories de nucléations peuvent être distinguées :

1. La nucléation primaire homogène où la collision des molécules de réactifs suffit à générer spontanément des nucléi.
2. La nucléation primaire secondaire où une surface solide (paroi, mobile d'agitation) catalyse la génération de nucléi.
3. La nucléation secondaire où la génération de nucléi est catalysée par une surface solide de même nature (ensemencement).

La cinétique de nucléation s'exprime en nombre de nucléi formés par unité de volume et de temps. Pour la nucléation primaire, l'expression générale est de la forme :

$$r_N = A \exp\left(-\frac{B}{\ln^2 \sigma}\right) \quad (1.26)$$

Où A et B sont des constantes. Le temps d'induction est le temps avant que les premiers nuclei apparaissent. qui est négligeable pour de fortes sursaturations comme tel est le cas dans le cas considéré plus tard.

La croissance

La nucléation conduit à la formation de germes de taille critique L^* qui vont pouvoir intégrer des éléments de réactifs et croître afin de diminuer leur énergie libre. Cette étape constitue la croissance cristalline et se poursuit tant que la phase liquide est sursaturée. On décompose la croissance cristalline en trois étapes successives :

1. Etape de diffusion : transfert du soluté vers la surface du cristal.
2. Etape d'intégration : intégration du soluté au réseau cristallin.
3. Dissipation de la chaleur libérée par intégration.

D'un point de vue cinétique, la dernière étape n'est généralement pas prise en compte car elle est très rapide par rapport aux deux autres étapes.

- Si la vitesse d'intégration est faible par rapport à la vitesse de transport, on parle de limitation par intégration de surface. La vitesse de croissance est définie (voir la relation) comme l'allongement du cristal en fonction du temps. La cinétique s'exprime par une loi puissance en fonction de la sursaturation (voir relation 1.27).

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G (\sigma - 1)^j \quad (1.27)$$

Où k_G et i sont des constantes.

- Si la diffusion est plus lente que le processus d'intégration, elle impose sa cinétique. La vitesse de croissance s'exprime donc par la relation :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_{dA} (C_A - C_{A_S}) = k_{dB} (C_B - C_{B_S}) \quad (1.28)$$

k_{dA} et k_{dB} sont les conductances au transfert dans la couche limite liquide-solide.
 C_{A_S} et C_{B_S} sont les concentration en réactif à la surface du cristal.

- Lorsque les deux processus jouent un rôle identique ou bien que l'on ne sait pas *a priori* lequel contrôle la cinétique, le taux de croissance, s'écrit de la façon suivante :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_G (\sigma - 1)^j = k_{dA} (C_A - C_{A_S}) = k_{dB} (C_B - C_{B_S}) \quad (1.29)$$

Les valeurs de la concentration à l'interface sont inconnues mais on peut exprimer le taux de croissance :

$$G = k_G \left[\left(\frac{\left(C_A - \frac{G}{k_{dA}} \right)^w \left(C_B - \frac{G}{k_{dB}} \right)^v}{(w^w v^v K_S)} \right)^{\frac{1}{w+v}} - 1 \right]^j \quad (1.30)$$

Cette relation est une équation à une inconnue G qui peut se résoudre numériquement par une méthode itérative de Gauss.

La connaissance des cinétiques de nucléation et de croissance permet d'écrire les bilans partiels de matière sur un réactif de concentration C_A . En réacteur fermé et parfaitement mélangé, on obtient :

$$-\frac{1}{w} \frac{dC_A}{dt} = \frac{\rho_S \Phi_V L^3}{M_S} r_N + N_T \frac{\rho_S G \Phi_V \Phi_S L^2}{M_S} \quad (1.31)$$

Où

ρ_S est la masse volumique du précipité ($kg.m^{-3}$).

M_S la masse molaire du précipité ($kg.mol^{-1}$).

Φ_V et Φ_S sont les rapports de formes volumique et surfacique du cristal.

N_T le nombre de cristal par unité de volume de solution.

r_N et G les cinétiques de nucléation et de croissance.

Agglomération et autres processus

Le terme agglomération regroupe plusieurs phénomènes. Ils consistent en l'association de plusieurs particules en un ensemble solide homogène qui à la suite se comporte comme une particule. Mersmann [38] distingue ainsi trois types d'agglomération :

- la coagulation ou floculation lorsque les forces de cohésions sont faibles.
- l'agglomération à proprement parler dans le cas d'une cimentation très forte, assurée par des liaisons chimiques,

- l'agrégation pour les forces intermédiaires et pour les processus intervenant en l'absence de sursaturation.

Dans la pratique, il est difficile de distinguer ces trois phénomènes. En précipitation, on parle d'agglomération. Nous ne précisons pas la cinétique de ces processus dont certains termes sont encore très mal connus.

On rencontre aussi des processus de recristallisation, de mûrissement de vieillissement que nous n'aborderons pas ici.

1.3.3 Distribution en taille des cristaux

Une suspension de cristaux est en général constituée d'une multitude de cristaux de tailles différentes. Idéalement, on aimerait obtenir une seule taille de cristaux pour mieux contrôler à la fois la qualité du produit, sa filtrabilité, son conditionnement et son transport.

La taille d'une particule solide

Lorsque la particule de volume V_S et de surface Ω_S n'est pas sphérique, il est impossible de lui attribuer une seule dimension caractéristique. On définit la taille d'un cristal de forme quelconque au moyen d'une taille de référence L , d'un facteur de forme volumique (voir définition 1.32) et d'un facteur de forme surfacique (voir définition 1.33).

$$\Phi_V = \frac{V_S}{L^3} \quad (1.32)$$

$$\Phi_S = \frac{\Omega_S}{L^2} \quad (1.33)$$

Les distributions de taille de particules

Pour représenter la multitude de taille de particules dans une suspension, on a coutume d'utiliser la notion de distribution de taille. On peut distinguer entre autre, la distribution en nombre normée, la distribution en volume ou en masse normée, la distribution en nombre.

- La distribution en nombre normée $f(L)$ telle que :
 $f(L)dL$ représente la fraction des particules dont la taille est comprise entre L et $L + dL$.
- La distribution en volume normée $g(L)$ telle que :
 $g(L)dL$ représente la fraction volumique de particules (sur le solide total) dont la taille est comprise entre L et $L + dL$.
- La distribution en nombre $n(L)$ telle que :
 $n(L)dL$ est le nombre de particules par unité de volume de suspension dont la taille est comprise entre L et $L + dL$

Pour un ingénieur, il est crucial de prévoir ce type de fonction ou bien de construire le réacteur adéquat qui fournit la distribution voulue.

Une distribution peut être caractérisée par un moment. On définit le moment d'ordre i de la distribution $u(L)$ par la relation :

$$m_u^i = \int_{L^*}^{\infty} u(L)L^i dL \quad (1.34)$$

Le moment d'ordre 0 est la moyenne de la distribution, le moment d'ordre 1 est la taille moyenne du cristal pondéré par la distribution. La signification des premiers moments des distributions et la relation entre les différentes distributions est donnée dans l'annexe A.1. Il faut retenir, qu'à défaut de calculer toute la distribution en taille, on peut se contenter de calculer les premiers moments.

1.3.4 Sensibilité au mélange

Le processus de nucléation des précipitations est généralement très rapide comme c'est le cas pour la précipitation du Sulfate de Baryum. Ainsi les nucléi apparaissent alors que le mélange n'est pas encore réalisé. Les nucléi naissent dans des zones de sursaturation très hétérogènes. Les nucléi vont donc avoir une histoire très différentes les uns des autres ce qui va engendrer une large distribution de taille des particules.

Par exemple, les cinétiques de nucléation du Sulfate de Baryum pour des sursaturations allant de 10 à 10000 sont données dans le tableau 1.9.

	$\sigma = 10$	$\sigma = 100$	$\sigma = 10000$
r_N ($nuclei.m^{-3}.s^{-1}$)	$4, 4.10^6$	$5, 98.10^{10}$	$1, 8.10^{22}$

TAB. 1.9 – Cinétiques de nucléation données par Nielsen (annexe C.7)

1.4 Simulation des écoulements réactifs avec réaction rapide

Classiquement, un réacteur est modélisé par un agencement de réacteurs idéaux. Ce type de modèle [15] permet de tenir compte du mélange à l'échelle où se crée la ségrégation de mélange (macromélange). Cette méthodologie permet de résoudre la majeure partie des problèmes posés dans l'industrie chimique ou pharmaceutique. En revanche, elle est insuffisante pour le calcul de réacteurs où ont lieu des réactions rapides lorsque le mélange à des échelles inférieures joue aussi un rôle. De nombreux auteurs [34, 44, 58] ont complété l'approche classique par la superposition de modèles dits de micro-mélange. L'ensemble de réacteurs idéaux qui modélisent l'écoulement principal du réacteur est occupé par trois zones de fluides : 2 zones contiennent chacune un fluide pur et la troisième zone est un mélange des deux fluides où a lieu la réaction chimique. Les deux premiers volumes diminuent en fonction du temps ou de la position au détriment du troisième selon une variation reliée aux temps de mélanges cités dans le tableau 1.7. Ce type de méthode suppose que le réacteur admet un modèle précis d'assemblage de réacteurs idéaux. Il est dangereux d'extrapoler ce genre de modèle lorsqu'on change la taille ou le débit d'alimentation

car l'hydrodynamique peut être complètement bouleversée. En général le modèle est obtenu pas mesure de la Distribution des Temps de Séjour et ceci nécessite de construire un pilote pour s'assurer de l'extrapolation.

A présent, des logiciels commerciaux permettent de résoudre les équations de Navier-Stokes quelle que soit la géométrie et la dimension du réacteur. On peut donc calculer un écoulement sans soucis d'extrapolation. Il est aussi possible de calculer l'évolution de la composition avec réaction chimique. La simulation numérique des écoulements (Computational Fluid Dynamics : CFD) a déjà été appliquée à la précipitation comme le témoigne les travaux de Wei [62]. Pour des réactions très rapides, la maille de la grille de calcul peut être supérieure à la taille des agrégats où a lieu la compétition entre mélange et réaction chimique. Dans ce cas, la simulation de ce problème nécessite l'emploi de méthodes sophistiquées de CFD. Le chapitre suivant présente les méthodes de Mécanique des Fluides Numérique (CFD) adaptées aux réactions rapides et en particulier aux réactions de précipitation.

Chapitre 2

Calcul des écoulements réactifs turbulents

Sommaire

2.1	Equations fondamentales	43
2.1.1	Préliminaire : notations	44
2.1.2	Equation de continuité	46
2.1.3	Equation de conservation de la quantité de mouvement	47
2.1.4	Equation de transport de la température	48
2.1.5	Equation de transport d'une espèce chimique	48
2.1.6	Equation de transport des moments de la distribution en taille des cristaux	49
2.1.7	Validité de ces équations en régime turbulent	50
2.1.8	Résolution des équations	51
2.2	Résolution de l'équation fondamentale de la dynamique des fluides en régime turbulent	53
2.2.1	Simulation directe (Direct Numerical Simulation - DNS)	53
2.2.2	Simulation des grandes structures (Large Eddy Simulation - LES)	54
2.2.3	Résolution des équations de Reynolds (Reynolds Averaged Navier Stokes - RANS)	55
2.2.4	Calcul de la Fonction de Densité de Probabilité des vitesses (Probability Density Function - PDF)	58
2.3	Résolution du champ des concentrations avec réactions chimiques - fermeture du terme réaction	59
2.3.1	Méthode des moments	59
2.3.2	Calcul de la Fonction de Densité de Probabilité (PDF)	63
2.3.3	PDF complète (Full PDF) ou PDF supposée (Presumed PDF)	68
2.4	Choix du modèle de résolution de l'écoulement réactif avec réaction de précipitation et algorithme de résolution	69

2.4.1	Choix du modèle de résolution de l'écoulement réactif avec réaction de précipitation	69
2.4.2	Algorithme de résolution	70
2.5	Apport de la thèse en ce qui concerne la simulation d'un écoulement avec réaction de précipitation	73

NOMENCLATURE DU CHAPITRE 2

A	symbole représentant une espèce réactive	-
\mathcal{A}	constante intervenant dans la linéarisation de $\nabla^2\phi$	-
A_β	symbole représentant une espèce participant aux réactions	-
B	symbole représentant une espèce réactive	-
\mathcal{B}	constante intervenant dans la linéarisation de $\nabla^2\phi$	-
\mathbf{B}	terme de disparition des cristaux de taille L	$\# . s^{-1}$
C_β	concentration de l'espèce A_β en solution	$mol . l^{-1}$
C_P	capacité calorifique du fluide	$J . kg^{-1} . K^{-1}$
C_μ	constante du modèle $k - \epsilon$	-
\mathcal{C}	célérité du son	$m . s^{-1}$
\mathbf{D}	terme d'apparition des cristaux de taille L	$\# . s^{-1}$
d_{lk}	taux de déformation de l'écoulement	s^{-1}
D_α	diffusivité moléculaire de l'espèce A_α en solution	$m^2 . s^{-1}$
D_{ϕ_i}	diffusivité moléculaire du scalaire ϕ_i transporté par le fluide	$m^2 . s^{-1}$
\vec{e}_i	vecteur unitaire d'un repère orthonormé de l'espace ($i = 1, 2, 3$)	-
exp	fonction exponentielle	-
f	distribution quelconque	-
$f_{\vec{v}\vec{\phi}}$	PDF jointe de la vitesse et de la composition	-
$f_{\vec{v}}$	PDF jointe de la vitesse	-
$f_{\vec{\phi}}$	PDF jointe de la composition	-
$f_{\vec{\phi}}^{(N)}$	PDF jointe de la composition discretisée	-
g	valeur intensive de la grandeur G extensive quelconque	-
G	grandeur extensive quelconque	-
g	champ terrestre de pesanteur	$9,81 m . s^{-2}$
G	taux de croissance des cristaux	$m . s^{-1}$
h	enthalpie massique	$J . kg^{-1}$
H	enthalpie	J
j	nombre imaginaire pur de module 1	-
k	énergie cinétique turbulente	$J . kg^{-1}$
Kn	nombre de Knudsen	-
l	échelle d'espace	m
L	taille d'un cristal	m
L^*	taille critique d'apparition des cristaux (plus petits cristaux insolubles)	m
\mathcal{L}	côté du domaine de calcul en DNS	m
l_m	libre parcours moyen d'une molécule	m

l^+	déplacement caractéristique des molécules par l'action des fluctuations de vitesse u'	m
m	masse	kg
m_k	moment d'ordre k de la distribution n	m^k
Ma	nombre de Mach	-
n	dist. en nombre de Taille des Cristaux par volume de solution	$\# \cdot m^{-3}$
n_β	nombre d'espèces chimiques participant aux réactions	$\#$
n_{moment}	nombre de moments de la distribution n calculés	$\#$
\mathcal{N}	nombre d'agrégats de fluides représentant la PDF dans une maille	$\#$
N	nombre de mailles dans la grille de calcul	$\#$
N_i^j	nombre d'agrégats entrant dans la maille i ($j = W, E, N, S$)	$\#$
p	pression du fluide	Pa
\vec{P}	quantité de mouvement	$kg \cdot m \cdot s^{-1}$
Q_i^j	débit entrant dans la maille i ($j = W, E, N, S$)	-
r_N	vitesse de nucléation de la précipitation	$\# \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
Re	nombre de Reynolds	-
S_α	cinétique nette de production de ϕ_α	$mol \cdot s^{-1}$
S_k	cinétique de la réaction k	$mol \cdot s^{-1}$
Sc	nombre de Schmidt	-
Sc_T	nombre de Schmidt turbulent	-
t	temps	s
T	température du fluide	K
\vec{v}	vitesse du fluide	$m \cdot s^{-1}$
u^+	vitesse caractéristique des particules entraînées par les fluctuations de vitesse v'	$m \cdot s^{-1}$
X_β	fraction molaire de l'espèce A_β	-
x	abscisse	m
y	ordonnée	m
z	cote	m

Symboles grecs

Γ_T	diffusivité turbulente	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\Delta_r H_k$	enthalpie de réaction de la réaction k	$J \cdot mol^{-1}$
ΔX	dimension des mailles de la grille (la plus petite si pas variable)	m
ϵ	taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	$W \cdot kg^{-1}$
ϵ_ϕ	taux de dissipation du scalaire ϕ	$Unit\phi \cdot s^{-1}$
ζ	une propriété caractéristique quelconque	-
ϑ	cinétique de variation de la propriété ζ	-

$\nu_{\beta,k}$	coefficient stoechiométrique de A_β dans la réaction k	-
κ	nombre d'onde	m^{-1}
λ_K	échelle de Kolmogorov	m
μ	viscosité dynamique du fluide	$Pa.s^{-1}$
μ_T	viscosité dynamique turbulente du fluide	$Pa.s^{-1}$
ν	viscosité cinématique du fluide	$m^2.s^{-1}$
ν_T	viscosité cinématique turbulente du fluide	$m^2.s^{-1}$
ρ	masse volumique du fluide	$kg.m^{-3}$
σ	nombre de scalaires intervenant dans le problème	-
τ_{kl}	composante k, l de la contrainte visqueuse	$N.m^{-3}$
τ_ϕ	constante globale de temps de la dissipation du scalaire	s
$\tau_{\phi,1}$	constante de temps de la dissipation du scalaire, échelles supérieures à Kolmogorov	s
$\tau_{\phi,2}$	constante de temps de la dissipation du scalaire, échelles proches de Kolmogorov	s
$\tau_{\phi,3}$	constante de temps de la dissipation du scalaire, échelles inférieures à Kolmogorov	s
$\vec{\phi}$	vecteur composition	-
$\phi^{(n)}$	composition de l'agrégat n	-
$\vec{\psi}$	variable composition	-

Opérateurs sur A

$\langle A \rangle$	opérateur moyenne statistique
A'	fluctuation de la valeur A autour de la moyenne $\langle A \rangle$

Nombres adimensionnels

$Kn = \frac{l_m}{l}$	nombre de Knudsen
$Ma = \frac{v}{c}$	nombre de Mach
$Re = \frac{vD}{\nu}$	nombre de Reynolds
$Re_\lambda = \frac{v'\lambda}{\nu}$	nombre de Reynolds turbulent à l'échelle λ
$Sc = \frac{\nu}{D}$	nombre de Schmidt
$Sc_T = \frac{\nu_T}{\Gamma_T}$	nombre de Schmidt turbulent

Indices et exposants

W, E, N, S	respectivement Ouest, Est, Nord et Sud
max	valeur maximale
0	valeur à l'instant initial

1, 2 et 3 désigne une composante dans les directions 1, 2 ou 3 de l'espace.

Notations

PDF Probability Density Fonction

La problématique des écoulements réactifs vient d'être présentée dans le chapitre 1. Il a été mis en évidence qu'une multitude d'échelles spatiales, allant de l'échelle de Batchelor jusqu'à l'échelle du réacteur, entrent en jeu lors du mélange. De ce fait, pour des réactions rapides, comme les réactions de précipitation, toutes ces échelles peuvent influencer fortement sur la progression des réactions. La résolution numérique du problème est délicate dans la mesure où l'échelle de discrétisation spatiale ΔX du domaine devrait être de l'ordre de l'échelle de Batchelor ($10^{-6} m$). Or, la résolution d'un domaine de calcul aussi grand qu'un réacteur industriel ($0,01 - 10m^3$) exigerait un temps de calcul et une mémoire excessivement grands. Ce chapitre présente les méthodes usuelles de résolution des écoulements réactifs. L'attention sera portée sur l'une d'entre elle qui offre un bon compromis temps / performance. Tout d'abord, la première section 2.1 présente les équations fondamentales qui gouvernent l'évolution de tous les paramètres qui entrent en jeu lors d'un écoulement réactif : le vecteur vitesse du fluide \vec{v} , la masse volumique ρ de la suspension, les concentrations C_β des n_β réactifs A_β , les moments m_k de degrés k de la distribution en nombre de la taille des cristaux pour une réaction de précipitation modélisée avec la méthode des moments comme c'est le cas dans ce travail. Ensuite, la section 2.2 présente les modèles de résolution de l'écoulement sans tenir compte ni de la présence d'espèce chimique ni de réaction. Puis, la section 2.3 présente les différents modèles permettant de calculer l'évolution des autres paramètres cités plus haut et explique comment ils peuvent être couplés à la résolution de l'écoulement. Enfin, la dernière section 2.4 présente la méthode de simulation de l'écoulement réactif choisi et l'algorithme stochastique (Monte Carlo) utilisé pour le résoudre.

2.1 Equations fondamentales

Les équations fondamentales sont les équations qui gouvernent les paramètres physiques intervenant dans l'écoulement réactif. Ces équations dérivent de bilans en système ouvert sur des grandeurs dites extensives comme la masse m , la quantité de mouvement $\vec{P} = m\vec{v}$, l'enthalpie H , la masse m_β de chaque espèce chimique A_β . Une grandeur G est une grandeur extensive si sa valeur correspondant à une masse $m = m_1 + m_2$ vaut $G = G_1 + G_2$ avec G_1 et G_2 les valeurs de G correspondant respectivement aux masses m_1 et m_2 . A partir de ces grandeurs extensives G , on peut définir des grandeurs dites intensives g en prenant leur valeur massique $g = \frac{dG}{dm}$. Ces grandeurs intensives sont des caractéristiques locales du fluide. Comme l'indique le tableau 2.7, à la masse m correspond la grandeur intensive 1, à la quantité de mouvement \vec{P} correspond la vitesse \vec{v} , à l'enthalpie H correspond l'enthalpie massique h , à la masse m_β en élément A_β correspond la fraction massique X_β . Le bilan en système ouvert sur les grandeur extensives G (accumulation = entrée - sorties + génération (création - disparition)) conduit à des équations sur les grandeurs intensives correspondantes (voir tableau 2.7) faisant intervenir des opérateurs, comme : \vec{grad} , \vec{rot} , div , dérivées partielles, etc... Chacune de ces équations constitue une équation fondamentale qui gouverne l'évolution locale dans le temps des paramètres de l'écoulement réactif. Le premier paragraphe 2.1.1 définit les notations utilisées pour exprimer ces équations fondamentales, les opérateurs intervenant dans les équations et il donne le formalisme général des bilans de population qui va servir à comprendre les termes de plusieurs équations énoncées par la suite. Les paragraphes suivants (2.1.3, 2.1.4, 2.1.5, 2.1.6) explicitent ces équations fondamentales qui régissent les écoulements réactifs. Puis le paragraphe 2.1.7 montrera que ces équations sont

toujours valables en régime turbulent. Enfin, le paragraphe 2.1.8 tentera d'expliquer pourquoi les équations doivent être modélisées.

Grandeur extensive	Grandeur intensive	Equation découlant du bilan sur G
G	g	
m	1	Equation de continuité
$\vec{P} = m\vec{v}$	\vec{v}	Equations de Navier-Stokes
H	h	Equation de transport de la température
m_β	X_β	Equation de transport de la concentration de l'espèce A_β

TAB. 2.7 – Correspondance entre valeurs extensives, valeurs intensives et équation fondamentales correspondantes

2.1.1 Préliminaire : notations

Il est nécessaire de présenter les notations utilisées dans cette thèse et plus particulièrement dans ce chapitre.

- Notons ζ une grandeur scalaire intensive, appelée aussi scalaire, transportée par le fluide.
- Notons \vec{u} un vecteur dont les composantes dans $\mathcal{R} = (O, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$, un repère cartésien orthonormé, sont u_1, u_2, u_3 .
- L'opérateur $\vec{\nabla}$, dans un repère cartésien, s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix}$$

Les bilans de conservation qui vont être donnés dans les paragraphes suivants font intervenir des gradients de scalaires $\vec{grad}(\zeta)$, des divergences de vecteurs $div(\vec{u})$, des rotationnels de vecteurs $\vec{rot}(\vec{u})$ et des dérivées particulières $\frac{D\zeta}{Dt}$ de scalaire ou de vecteurs. Ces différents opérateurs s'expriment différemment selon le type de repère dans lequel le problème est traité analytiquement (cartésien, cylindrique, sphérique). Leur expression dans un repère cartésien orthonormé $(O, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ est donnée successivement en coordonnées cartésiennes puis en notations simplifiées où l'indice répété indique une somme implicite.

- Le **gradient d'un scalaire** ζ , s'exprime :

$$\vec{grad}(\zeta) = \vec{\nabla}\zeta = \begin{pmatrix} \frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \zeta}{\partial x_2} \\ \frac{\partial \zeta}{\partial x_3} \end{pmatrix} = \frac{\partial \zeta}{\partial x_i} \quad (2.1)$$

- **La divergence d'un vecteur \vec{v} :**

$$\text{div}(\vec{u}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} = \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \quad (2.2)$$

- **Le rotationnel d'un vecteur \vec{u} :**

$$\vec{\text{rot}}(\vec{u}) = \vec{\nabla} \wedge \vec{u} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_3}{\partial x_2} - \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_1}{\partial x_3} - \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} - \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

- **Le Laplacien d'un scalaire ζ :**

$$\nabla^2(\zeta) = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_3^2} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_j^2} \quad (2.4)$$

- En régime transitoire, on définit la **dérivée particulière d'un scalaire conservatif** $\frac{D\zeta}{Dt}$ comme la somme de la dérivée temporaire et d'un terme convectif faisant intervenir la vitesse du fluide \vec{v} :

$$\frac{D\zeta}{Dt} = \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial t} + v_1 \frac{\partial \zeta}{\partial x_1} + v_2 \frac{\partial \zeta}{\partial x_2} + v_3 \frac{\partial \zeta}{\partial x_3} = \frac{\partial \zeta}{\partial t} + v_j \frac{\partial \zeta}{\partial x_j}$$

- **Les bilans de population**

Plusieurs paragraphes de ce chapitre décrivent des bilans de population. Ce petit rappel a pour but de mieux comprendre le formalisme de ces bilans. Ce type de bilan permet de décrire l'évolution dans l'espace et le temps d'une population d'entités dénombrables (cristaux solide dans un fluide, agrégat de fluide, etc...) dotée d'un ensemble de m propriétés caractéristiques (taille des cristaux, composition des agrégats de fluide, etc...) $\zeta_1, \dots, \zeta_i, \dots, \zeta_m$. Le nombre d'entité est supposé suffisamment grand pour qu'on puisse décrire la population en termes statistiques par une fonction de distribution f telle que $f dx dy dz d\zeta_1 \dots d\zeta_i \dots d\zeta_m$ représente le nombre d'entité ou la probabilité pour que les entités contenues dans le volume $dx dy dz$ aient leurs propriétés contenues dans les intervalles $\zeta_1, \zeta_1 + d\zeta_1; \zeta_2, \zeta_2 + d\zeta_2; \dots; \zeta_i, \zeta_i + d\zeta_i; \dots; \zeta_m, \zeta_m + d\zeta_m$. Les entités se déplacent dans l'espace géométrique à la vitesse \vec{v} . De la même manière, les propriétés ζ_i évoluent dans le temps en suivant l'entité (dérivée Lagrangienne) à laquelle elle est attachée avec la vitesse ou cinétique intrinsèque $\vartheta_i = \frac{d\zeta_i}{dt}$ (augmentation de la taille des cristaux par croissance, diminution de la concentration d'un agrégats de fluide par diffusion moléculaire, etc...). Le vecteur formé par la juxtaposition des coordonnées de la vitesse et des vitesses de variation des propriétés constitue le vecteur vitesse généralisé \vec{V} donné par la relation 2.5.

$$\vec{V} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ \vartheta_1 = \frac{d\zeta_1}{dt} \\ \vdots \\ \vartheta_m = \frac{d\zeta_m}{dt} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

L'état de la population de l'entité considérée est décrite dans un espace à $3+m$ dimensions. Les entités se déplacent donc sur des trajectoires de cet espace avec la vitesse généralisée \vec{V} . En écrivant le bilan des entités sur un volume quelconque, on en déduit un bilan local sur la distribution f donné par les relations équivalentes 2.1.1 et 2.7.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(\vec{V}f) = S \quad (2.6)$$

S est le débit net de production (débit de création - débit de destruction), soit le nombre d'entités engendrées par unité de temps, de volume et des unités de toutes les propriétés ζ_i .

div est un opérateur divergence généralisé sur l'espace à $3+m$ dimensions.

L'équation peut se mettre sous l'équation classique d'un bilan de population :

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_1 + \underbrace{\text{div}(\vec{v}f)}_2 + \underbrace{\sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \zeta_i} (\vartheta_i f)}_3 = \underbrace{P}_4 \quad (2.7)$$

div est l'opérateur divergence classique sur l'espace physique à 3 dimensions.

L'écriture 2.7 du bilan de population montre qu'une population d'entités se transporte dans l'espace des temps (terme 1), dans l'espace physique par convection (terme 2), dans l'espace des propriétés des entités (termes 3) et est contraint à des termes sources (terme 4).

2.1.2 Equation de continuité

L'équation de conservation de la masse se traduit par l'évolution de la masse volumique du fluide ρ qui est régie par l'équation dite de continuité exprimée par les relations équivalentes 2.8 et 2.9.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.8)$$

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un écoulement incompressible (ρ constante et uniforme), l'équation de continuité 2.9 se simplifie et donne la relation 2.10 qui s'exprime en coordonnées cartésiennes par la relation 2.11.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (2.10)$$

$$\boxed{\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} = \frac{\partial v_j}{\partial x_j} = 0} \quad (2.11)$$

2.1.3 Equation de conservation de la quantité de mouvement

L'écriture de la conservation de la quantité de mouvement d'une particule de fluide (grandeur extensive) conduit à l'équation fondamentale d'un fluide donnée par la relation vectorielle 2.12.

$$\frac{D\rho\vec{v}}{Dt} = \frac{\partial\rho\vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \rho\vec{v}\vec{v} = \rho\vec{g} - \vec{\nabla}p + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} \quad (2.12)$$

ρ est la masse volumique du fluide,
 \vec{v} est le vecteur vitesse local du fluide,
 \vec{g} est le champ de pesanteur,
 p est la pression du fluide,
 τ est le tenseur des contraintes visqueuses.

Cette équation traduit le fait que la quantité de mouvement ($\rho\vec{v}$) par unité de volume est créée par la densité volumique des forces de pesanteur ($\rho\vec{g}$), par la densité volumique des forces de pression ($-\vec{\nabla}p$) et sont dissipées par les contraintes visqueuses ($\vec{\nabla} \cdot \vec{\tau}$).

La projection de cette équation vectorielle sur les trois axes du repère ($O, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$) fournit 3 équations 2.13 pour $i = 1, 2, 3$.

$$\frac{D\rho v_i}{Dt} = \frac{\partial\rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial\rho v_i v_j}{\partial x_j} = \rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial\tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2.13)$$

v_i est la composante de la vitesse selon le vecteur e_i ,
 x_i est l'abscisse selon la composante x_i ,
 g_i est la composante du champ de pesanteur selon le vecteur e_i ,
 τ_{lk} est la composante l, k du tenseur des contraintes visqueuses.

Pour un fluide Newtonien, cas que nous considérerons tout au long de ce travail, le tenseur des contraintes visqueuses est proportionnel au taux de déformation de l'écoulement dont l'élément l, k est défini par $d_{lk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} + \frac{\partial v_l}{\partial x_k} \right)$. Le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique μ définie par la relation 2.14.

$$\tau_{lk} = \mu \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_l} + \frac{\partial v_l}{\partial x_k} \right) \quad (2.14)$$

En substituant 2.14 dans 2.13, les 3 équations fondamentales d'un fluide se transforment en trois équations dites de Navier-Stokes qui s'expriment en coordonnées cartésiennes par les relations équivalentes 2.15 et 2.16.

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = \frac{\partial\rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial\rho v_i v_j}{\partial x_j} = \rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2.15)$$

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = \frac{\partial\rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial\rho v_i v_j}{\partial x_j} = \rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2.16)$$

2.1.4 Equation de transport de la température

Le bilan de conservation de l'enthalpie massique se traduit par une équation de transport de la température T exprimée en notation vectorielle par la relation 2.17 et en notation implicite 2.18.

$$\rho C_P \frac{DT}{Dt} = \rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_P \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \lambda \vec{\nabla}^2 T + \sum_{k=1}^n (-\Delta_r H_k) S_k \quad (2.17)$$

ρ est la masse volumique du fluide,

C_P est la capacité calorifique massique du fluide,

T est la température du fluide,

λ est la conductivité thermique du fluide,

n est le nombre de réactions chimiques,

$\Delta_r H_k$ est l'enthalpie massique de réaction de la réaction k ,

S_k est le taux de génération de la réaction ou vitesse de réaction k .

$$\boxed{\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + v_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x_j^2} + \frac{1}{\rho C_P} \sum_{k=1}^n (-\Delta_r H_k) S_k} \quad (2.18)$$

ρ est la masse volumique du fluide,

λ est la conductivité thermique du fluide,

α est la diffusivité thermique du fluide $\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_P}$,

Ces deux équations équivalentes traduisent le fait que la variation locale temporelle de la température ($\frac{\partial T}{\partial t}$) dépend du transport de l'enthalpie engendré par convection (ou advection) ($\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$), par diffusion thermique ($\alpha \vec{\nabla}^2 T$) et de la génération de chaleur par des réactions endothermiques ou exothermiques ($\sum_{k=1}^n (-\Delta_r H_k) S_k$).

2.1.5 Equation de transport d'une espèce chimique

Les bilans partiels massiques des espèces chimiques se traduisent par des équations de transport de la concentration de l'espèce considérée. Notons C_β la concentration de l'espèce A_β ($1 \leq \beta \leq n_\beta$) présente dans l'écoulement parmi les n_β espèces participant à la réaction. L'équation de transport est donnée par la relation 2.19 qui s'écrit en coordonnées cartésiennes par la relation 2.20.

$$\frac{DC_\beta}{Dt} = \frac{\partial C_\beta}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C_\beta = \mathcal{D}_\beta \vec{\nabla}^2 C_\beta + \sum_{k=0}^n \vartheta_{\beta,k} S_k \quad (2.19)$$

$$\boxed{\frac{DC_\beta}{Dt} = \frac{\partial C_\beta}{\partial t} + v_j \frac{\partial C_\beta}{\partial x_j} = \mathcal{D}_\beta \frac{\partial^2 C_\beta}{\partial x_j^2} + \sum_{k=0}^n \vartheta_{\beta,k} S_k} \quad (2.20)$$

v_i est la composante de la vitesse selon le vecteur e_i ,

x_i est l'abscisse selon la composante x_i ,

\mathcal{D}_β est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce A_β ,
 n est le nombre de réactions chimiques faisant intervenir l'espèce A_β ,
 $\vartheta_{\beta,k}$ est le coefficient stoechiométrique de l'espèce A_β dans la réaction équilibrée k ,
 S_k est la vitesse de la réaction chimique (consommation ou création) de la réaction k rapportée au coefficient stoechiométrique (cinétique).

Cette équation traduit que la variation locale de concentration ($\frac{\partial C_\beta}{\partial t}$) dépend du transport du composé par convection (ou advection) ($\vec{v} \cdot \vec{\nabla} C_\beta$), par diffusion moléculaire ($\mathcal{D}_\beta \vec{\nabla}^2 C$) et de la fabrication ou transformation (génération) de l'espèce chimique par réaction chimique $\sum_{k=0}^n \vartheta_{\beta,k} S_k$.

Les équations de transport de la concentration des espèces chimiques 2.20 et de la température 2.18 sont analogues. La température et les concentrations sont appelées scalaires passifs lorsqu'il n'y a pas de terme de réaction et réactifs s'il y a au moins une réaction chimique qui les fait intervenir.

2.1.6 Equation de transport des moments de la distribution en taille des cristaux

Considérons une population de cristaux de taille L non uniforme. Soit $n(L)$ la distribution en nombre des tailles des particules par unité de volume telle que $n(L)dL$ est la fraction du nombre de cristaux par unité de volume de suspension ayant une taille comprise entre L et $L + dL$. Sur la base de l'écriture d'un bilan de population, Randolph et Larson [48] montrent que cette distribution $n(L)$ évolue selon l'équation de transport 2.21.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}n) + \frac{\partial (Gn)}{\partial L} = \mathbf{B} - \mathbf{D} \quad (2.21)$$

\vec{v} est le vecteur vitesse du fluide,

G est la vitesse de croissance du cristal définie par $G = \frac{dL}{dt}$

\mathbf{B} est la vitesse de production de particules par unité de volume qui atteignent la taille L . Pour la taille des nuclei L^* , $B(L^*) = r_N$ est la vitesse de nucléation. Pour les tailles de cristaux supérieures, $B(L > L^*)$ correspond à une vitesse de formation par agglomération ou par brisure.

\mathbf{D} est la vitesse de disparition de particules par unité de volume de taille L par brisure ou agglomération.

D'autre part, nous avons vu au paragraphe 1.3.3 que l'on pouvait économiser le calcul de la fraction de particules de toutes les classes de taille de la distribution en calculant les premiers moments d'ordre k définis par :

$$m_k = \int_0^\infty L^k n(L) dL = \int_{L^*}^\infty L^k n(L) dL \quad (2.22)$$

En multipliant par L^k l'équation 2.21 et en intégrant sur le domaine $[L^*, \infty[$, on obtient une équation de transport pour chaque moment. En ne tenant pas compte des phénomènes d'agglomération

ration et de brisure, on obtient les relations données pour k entier quelconque par la relation 2.23.

$$\frac{\partial m_k}{\partial t} + v_j \frac{\partial m_k}{\partial x_j} = (L^*)^k r_N + k G m_k \quad (k = 0, 1, \dots) \quad (2.23)$$

Ces deux équations communément utilisées pour résoudre des problèmes de précipitation s'appuient sur certaines hypothèses sur le mouvement des particules. Elles supposent que les particules se déplacent par convection en suivant la vitesse du fluide. Or, une particule solide dans un écoulement peut avoir tout autre déplacement. Son poids, supérieur à celui d'un élément de fluide de même volume, aura tendance à l'orienter verticalement vers le bas. De plus, d'autres forces peuvent être significatives comme les forces de traînée (sillage et visqueuse), de masse ajoutée, les forces de Basset et les effets de dispersion turbulente¹. La prédiction du mouvement d'une particule solide ou d'une infinité (essaim) est un autre problème que nous n'allons pas traiter. Nous supposons que les particules solides sont suffisamment petites et de masse volumique pas assez éloignée de celle du fluide pour que leur mouvement suive effectivement l'écoulement du fluide porteur. Nous négligerons également le mouvement brownien (diffusion) des particules devant la convection. Il faut remarquer que l'équation 2.22 est similaire aux équations 2.20 et 2.18 sans le terme de diffusion. Ainsi, les moments peuvent être considérés comme des scalaires transportés par le fluide comme le sont la température et les concentrations en espèces chimiques, chacun ayant une diffusion différente. En additionnant le nombre de concentrations (n_β) et le nombre de moments considérés dans la méthode des moments (n_{moment}) et (1) pour la température, on obtient $\sigma = n_\beta + n_{moment} + 1$ scalaires notés $(\phi_i, i = 1, \dots, \sigma)$. Le vecteur $\vec{\phi}$ dont les coordonnées sont ces scalaires est appelé vecteur composition.

2.1.7 Validité de ces équations en régime turbulent

Ces équations fondamentales : l'équation de continuité 2.9, les trois équations de Navier-Stokes 2.16, les σ équations de transport des scalaires de transport des σ scalaires 2.20 sont valables en écoulement turbulent tant que l'on se place en Mécanique des Fluides Continus.

Le concept de Mécanique des Fluides Continus suppose que le fluide a des propriétés continues (masse volumique, vitesse locale,...) même s'il est constitué de molécules se déplaçant aléatoirement à l'échelle moléculaire. Ce concept est valable tant que la plus petite échelle intervenant dans le processus, ici l'échelle de Komogorov λ_K , est très grande devant le libre parcours moyen des molécules. On considère le nombre de Knudsen défini à l'échelle l par :

$$Kn = \frac{l_m}{l} \quad (2.24)$$

l_m est le libre parcours moyen des molécules,
 l est l'échelle considérée.

On est certain d'être dans le domaine de la Mécanique des Fluides Continus lorsque le nombre de Knudsen est très petit ($Kn \leq 10^{-3}$). Il est donc utile d'examiner le nombre de Knudsen à cette échelle de Kolmogorov λ_K .

¹la particule ne suit pas forcément la même particule de fluide du fait de la fluctuation de vitesse vue par la particule.

Si, le libre parcours moyen d'une molécules est de l'ordre de ν/C où C est la vitesse du son, on obtient :

$$Kn = \frac{\nu}{C} \frac{1}{\lambda_K} = \frac{u'}{C} \underbrace{\frac{\nu}{u' \lambda_K}}_{Re_{\lambda_K} \simeq 1}$$

D'autre part, l'expérience montre que u' , la fluctuation de vitesse à cette échelle est de l'ordre de $u' \simeq \langle u \rangle 10^{-2}$, par conséquent,

$$Kn \simeq 10^{-2} Ma$$

où Ma est le nombre de Mach : $Ma = \langle u \rangle / C$. Ainsi lorsqu'on se place en écoulement subsonique, Kn est très petit, ce qui nous assure de travailler en Mécanique des Fluides Continus.

2.1.8 Résolution des équations

Un écoulement réactif est ainsi régi par $\sigma + 4$ équations fermées dont : 3 équations de Navier Stokes, 1 équation de continuité, σ équations de scalaires. La résolution de ces équations n'est pourtant pas aussi simple qu'il peut paraître. En effet, d'une part elles sont fortement couplées et d'autre part la description complète du problème ne peut se faire qu'en tenant compte de tout le spectre d'échelles allant de l'échelle de Batchelor jusqu'à l'échelle du réacteur.

Couplage des équations

En ce qui concerne le **couplage des équations**, on peut distinguer deux types de couplages :

1. L'équation de transport de la concentration fait intervenir des termes de convection qui sont fonction de l'écoulement. Le calcul de la concentration et de la réaction chimique dépend donc du calcul de l'écoulement.
2. Dans certains cas, l'écoulement est modifié au cours de la réaction chimique par différents effets. En premier lieu, les processus chimiques peuvent faire varier la masse volumique. Pour des gaz (combustion) cette dernière peut varier par forte élévation de la température dans le cas de réactions fortement exothermiques et par augmentation du nombre de moles du fait de la réaction chimique. Par ailleurs, les réactions chimiques peuvent faire varier la viscosité. Dans le cas des réactions de précipitation, elle varie en fonction du taux de solide qui évolue avec l'évolution de la réaction. Il en est de même, au cours de réactions de polymérisation où l'augmentation du poids moléculaire provoque une augmentation de la viscosité. Dans tous ces cas, le déroulement des réactions chimiques provoque un changement des propriétés physiques du fluide (viscosité, masse volumique) et donc de son écoulement. Il est donc nécessaire de résoudre les équations de Navier-Stokes, de continuité et de transport des espèces, de la température simultanément de façon couplées. Pour que cela soit possible, il est nécessaire de connaître les lois reliant les propriétés physiques du fluide en fonction de la température et de l'avancement des réactions. En combustion, il est nécessaire de connaître les lois de la masse volumique et de la viscosité en fonction de la température. Dans le cas de réactions de précipitation, il faut connaître la loi de viscosité en fonction de la taille des particules et du taux de solide dans le fluide. Pour les

polymérisations, il faut connaître la loi de viscosité en fonction du poids moléculaire des chaînes et de leurs concentrations.

Dans le cas de notre étude, la précipitation du Sulfate de Baryum dans de l'eau, on se place toujours avec des taux de solide suffisamment bas pour que la viscosité de la solution ne soit pas affectée par ce paramètre et qu'elle soit supposée égale à celle de l'eau. Par conséquent, l'écoulement n'est pas perturbé par l'avancement de la précipitation, en d'autre terme, on ne tient pas compte des interactions de type (2). Dans ce cas, il est possible de calculer de façon découplée l'écoulement dans un premier temps et par la suite le transport des espèces chimiques qui n'a pas d'incidence sur le calcul de l'écoulement.

Phénomène multi-échelles

En plus de ce problème de couplage qui n'est pas spécifique au régime turbulent, une autre difficulté de résolution est liée à la **non linéarité** de certains termes dans les équations : termes d'inertie dans les équations de Navier Stokes, termes sources réactifs dans les équations de transport des scalaires. La forte non linéarité des équations de Navier Stokes est à l'origine du phénomène de turbulence qui va engendrer, au moindre écart des conditions initiales ou à la moindre présence d'irrégularités des matériaux, des fluctuations aussi bien des vitesses que des scalaires. Nous venons de voir que même si le mélange turbulent est très complexe et de nature aléatoire, il est gouverné par des équations déterministes qui sont capables de décrire les phénomènes qui naissent pour les mouvements de fluide à l'échelle du réacteur chimique et qui sont dissipées par frottement à une échelle proche de l'infiniment petit (Echelles de Batchelor et Kolmogorov). Le problème paraît facile à résoudre du fait qu'il est gouverné par des équations déterministes et pourtant, la difficulté apparaît lors de la résolution numérique qui nécessite une discrétisation spatiale du domaine de calcul et le choix d'un pas de temps. Pour décrire toutes les échelles, il faut que la discrétisation du domaine de calcul soit plus petite que la plus petite échelle (Batchelor). Dans le paragraphe 2.2.1, nous montrerons que pour de tels réacteurs une description complète de toutes les échelles est inenvisageable compte tenu des capacités des calculateurs actuels, même puissants. En général, pour la simulation d'un réacteur chimique de grandeur industrielle ($0,01 - 10 m^3$), la taille caractéristique de la discrétisation est comprise entre le *mm* et la dizaine de *cm*. Le calcul numérique ne peut donc pas décrire les phénomènes de mélange qui s'accomplissent à des échelles inférieures à celle de la maille jusqu'à des échelles ultimes (Batchelor et Kolmogorov). En effet, ces dernières sont beaucoup plus petites que l'échelle de la maille. A titre d'exemple, pour de l'eau dans laquelle on dissipe une puissance de $\epsilon = 1 Watt.kg^{-1}$, l'ordre de grandeur de l'échelle de Kolmogorov est de $32.10^{-6} m$ et de l'échelle de Batchelor de $10^{-6} m$. Ne pouvant pas calculer toutes les échelles, il est donc nécessaire de modéliser l'ensemble des phénomènes qui se passent à des échelles inférieures à l'échelle d'une maille. Ces approches seront présentées aux paragraphes 2.2.2 et 2.2.3. Dans la section suivante 2.3, les méthodes de résolution des équations de transport des scalaires sont présentées. Il sera expliqué comment ces résolutions peuvent être couplées à la résolution de l'écoulement. Chaque méthode correspond à des degrés différents de description et nous essaierons de donner des critères sur la cinétique des réactions justifiant le choix d'une méthode plutôt qu'une autre.

2.2 Résolution de l'équation fondamentale de la dynamique des fluides en régime turbulent

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes méthodes de résolutions des équations fondamentales. Pour envisager la simulation numérique des écoulements, il faut dans l'approche de résolution, définir un maillage du réacteur, une méthode de résolution numérique (volume fini, différence finie, ...) mais aussi des schémas numériques (implicite, upwind,...). Dans cette thèse l'utilisation de ces méthodes numériques sera précisée sans entrer dans les détails qui sont explicités dans le livre de Ferziger et Perić [20].

Cette section débute par la présentation très succincte de la Simulation Numérique Directe qui évite de modéliser les équations en montrant que cette méthode est inenvisageable pour la description de réacteurs industriels.

2.2.1 Simulation directe (Direct Numerical Simulation - DNS)

La Simulation Numérique Directe (Direct Numerical Simulation - DNS) consiste à résoudre les équations de Navier Stokes à toutes les échelles de l'écoulement avec les conditions aux limites appropriées. Conceptuellement, cette approche est la plus simple et lorsqu'elle est faisable, elle est sans conteste celle qui fournit les résultats les plus précis. En contre partie, le coût en terme de mémoire disponible et en temps de calcul est très élevé. Le principe de la méthode est le suivant.

En turbulence homogène, la résolution peut se réduire à un cube de côté \mathcal{L} discrétisé en N^3 points de façon non uniforme. Chaque inconnue (v_1, v_2, v_3) est décrite par sa transformée de Fourier discrète (2.25) dans l'espace des nombres d'ondes régulièrement discrétisé par $\kappa = \frac{kN}{\mathcal{L}}$ où k est un compteur allant de 1 à N .

$$\vec{v}(x, t) = \sum_{\kappa} \vec{v}(\vec{\kappa}, t) \exp(j\kappa x) \quad (2.25)$$

j est le nombre complexe qui forme une base directe du plan (1, j),

κ est un nombre d'onde tel que $\kappa = \frac{iN}{\mathcal{L}}$ où i est un compteur allant de 1 à N .

L'intervalle des échelles prises en compte doit s'étendre de l'échelle de Kolmogorov jusqu'aux grandes échelles \mathcal{L} . La valeur de N fixe la résolution du calcul qui est d'autant meilleure que N est grand. Dans son livre, Pope [47] affirme que la résolution est acceptable lorsque l'échelle de discrétisation du nombre d'onde $d\kappa$ est 3 fois inférieure au nombre d'onde correspondant à l'échelle de Kolmogorov $\kappa_{\lambda_K} = 1/\lambda_K$. La valeur de N permettant une telle résolution dépend donc de la largeur du spectre d'énergie des vitesses qui s'étend, en pratique, de $\kappa_0 = 1/\mathcal{L}$ à $\kappa_{max} = 3/\lambda_K$, fonction du nombre de Reynolds macroscopique (L est la macro-échelle) $Re_{\mathcal{L}}$. Finalement, le nombre de points N de discrétisation de nombre d'onde κ permettant d'obtenir de bons résultats est donné par la relation 2.26.

$$N = 1,6 Re_{\mathcal{L}}^{3/4} \quad (2.26)$$

Re_L	N	N^3	M	N^3M	CPU	unité
94	104	$1,1 \times 10^6$	$1,2 \times 10^3$	$1,3 \times 10^9$	20	min
375	204	$1,0 \times 10^7$	$3,3 \times 10^3$	$3,2 \times 10^{10}$	9	heures
1500	498	$1,2 \times 10^8$	$9,2 \times 10^3$	$1,1 \times 10^{12}$	13	jours
6000	1260	$2,0 \times 10^9$	$2,6 \times 10^4$	$5,2 \times 10^{13}$	20	mois
24000	3360	$3,8 \times 10^{10}$	$7,4 \times 10^4$	$2,8 \times 10^{15}$	90	années
96000	9218	$7,8 \times 10^{11}$	$2,1 \times 10^5$	$1,6 \times 10^{17}$	5000	années

TAB. 2.8 – Tableau tiré du livre de Pope [47] : estimation du temps de calcul (CPU) pour un calculateur fournissant 1 *gigaflop* par mode et par pas de temps en fonction du nombre du Reynolds, du mode de nombre d'ondes N , du nombre de pas de temps M nécessaires pour effectuer un calcul précis de la vitesse. Le *flop* comptabilise le nombre d'opérations à virgule flottante.

Au total, le système admet N^3 inconnues qui sont les termes des trois transformées de Fourier. Le tableau 2.2.1 donne un ordre d'idée du temps de calcul des trois composantes de vitesse par la méthode de DNS en fonction du nombre de Reynolds macroscopique.

Cette exigence en temps de calcul réduit l'application de la DNS à des nombres de Reynolds modérés où à des systèmes de petites dimensions ne décrivant que le mélange à petite échelle. Cette approche n'est donc pas adaptée à la simulation d'un réacteur de taille industrielle mais est néanmoins un outils précieux pour valider et développer des modèles de turbulence.

2.2.2 Simulation des grandes structures (Large Eddy Simulation - LES)

Dans le calcul direct, dans l'espace des nombres d'onde, l'intervalle des nombres d'ondes discrétisé $\kappa = \kappa_0 n$, $n \in [1, 2, \dots, N]$ n'est pas uniformément espacé dans l'intervalle des échelles physiques, comme le serait une discrétisation du type $x = n \frac{L}{N}$, $n \in [1, 2, \dots, N]$. Par conséquent, en DNS, la grande majorité des modes du spectre se situe dans la zone dissipative. Cette observation légitimise les approches qui réduisent la résolution dans la zone dissipation surtout lorsqu'on s'intéresse aux échelles qui portent l'énergie. La simulation des grandes structures (Large Eddy Simulation) consiste à effectuer un calcul direct pour les mouvements du fluide aux échelles qui contiennent l'énergie et d'une modélisation pour les échelles de dissipation. Tout d'abord, la vitesse u est décomposée en une valeur filtrée \bar{u} et un résidu u'' . Le filtre coupe les hautes fréquences de la vitesse correspondant aux petites échelles. Les fluctuations u'' associées à ces petites échelles doivent être modélisées. Ces modèles sont dits de sous-mailles (sub-grid models). Les équations donnant l'évolution du champ de vitesses filtrées sont issues des équations de Navier-Stokes avec un terme de tenseur résiduel. Ce terme doit être modélisé par un modèle du type eddy-viscosity (exemple : Smagorinsky). Ces équations sont résolues et fournissent une approximation des déplacements de fluide d'un écoulement turbulent. Le lecteur intéressé par ces méthodes pourra se référer à de nombreux manuels de turbulence et en particulier aux ouvrages de Pope [47], Lesieur [31, 32], de Schiestel [50] et de Ferziger et Perić [20].

2.2.3 Résolution des équations de Reynolds (Reynolds Averaged Navier Stokes - RANS)

Bien que plus intéressante du point de vu temps de calcul, l'approche LES reste toutefois une méthode qui demande un temps important de calcul. La méthode proposée par Reynolds (1894) consiste à décomposer le champ instantané en un champ de vitesse moyens et fluctuant. Pour cela, les équations fondamentales sont soumises à l'opérateur moyenne $\langle \rangle$ défini au paragraphe 1.2.2. On utilise alors la même notation que celle utilisée par la décomposition de Reynolds introduite au paragraphe 1.2.2 par la relation 2.27.

$$\vec{v} = \langle \vec{v} \rangle + \vec{v}' \quad (2.27)$$

Dans le chapitre 1, la vitesse moyenne était définie comme une moyenne du vecteur vitesse sur une période T . Ici, la notation prend sa signification lorsque l'on considère que les équations sont résolues sur une grille (discrétisation spatiale) dont la plus petite maille est de dimension ΔX et de volume ΔV . La vitesse dans une maille est considérée comme égale à la valeur moyenne. L'évolution spatiale de la vitesse se calcule en résolvant des équations, appelées équations de Reynolds, déduites des équations de Navier Stokes en leur appliquant l'opérateur moyenne $\langle \rangle$.

Equations de Reynolds

En moyennant l'équation de continuité, on obtient :

$$\frac{\partial \langle v_j \rangle}{\partial x_j} = 0 \quad (2.28)$$

En moyennant les équations de Navier-Stokes, on obtient 3 équations nommées équations de Reynolds qui peuvent s'écrire en explicitant le tenseur de viscosité τ (2.29 ou 2.30).

$$\frac{\partial \langle v_i \rangle}{\partial t} + \langle v_j \rangle \frac{\partial \langle v_i \rangle}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} - \frac{\partial}{\partial x_j} (\langle v'_i v'_j \rangle) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \langle v_i \rangle}{\partial t} + \langle v_j \rangle \frac{\partial \langle v_i \rangle}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\langle p \rangle + \frac{2}{3} \rho k \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \left\langle \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right\rangle - \rho \langle v'_i v'_j \rangle \right) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2.30)$$

Ces équations se rapprochent beaucoup des équations de Navier Stokes avec la différence qu'elles introduisent des termes de corrélations doubles $\langle u'_i u'_j \rangle$ qui traduisent l'influence du champ turbulent sur le champ moyen. Elles sont interprétées comme des contraintes apparentes car elle interviennent dans une divergence. On définit alors, un tenseur d'élément $i, j : \rho \langle u'_i u'_j \rangle$ que l'on nomme "tenseur de Reynolds". Ce tenseur est symétrique et sa trace est égale au double de l'énergie cinétique de la turbulence $k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 u_i'^2$. Au total, pour calculer le champ des vitesses, nous avons à notre disposition 4 équations (3 équations de Reynolds et l'équation de continuité) mais 10 inconnues : $\langle u_i \rangle$ ($i = 1, 2, 3 : 3$ inconnues), $\langle p \rangle$, $\langle u'_i u'_j \rangle$ ($i = 1, 2, 3 ; j = 1, 2, 3 : 6$ inconnues). Il y a donc un problème de fermeture. Deux approches permettent de lever ce problème de fermeture. La plus commune est d'utiliser l'hypothèse de viscosité turbulence pour exprimer

le tenseur de Reynolds. La valeur de la viscosité turbulente est donnée par différents modèles de turbulence dont le modèle à 2 équations dit de $k - \epsilon$. La deuxième approche consiste à résoudre les équations modélisées qui gouvernent les composantes du tenseur de Reynolds, ce modèle est appelé Modèle des Contraintes de Reynolds (Reynolds Stress Model - RSM). Avant d'expliquer le principe de ces deux types de modèles, les équations de l'énergie cinétique turbulente k faisant apparaître son taux de dissipation ϵ et des tensions de Reynolds sont données à titre indicatif.

Equations de transport de k et des tenseurs de Reynolds

A partir des équations de Navier-Stokes et des équations de Reynolds, il est possible de déduire les équations de transport des corrélations doubles des fluctuations des vitesses. Ainsi, l'évolution de l'énergie cinétique turbulente k se fait selon l'équation 2.31.

$$\begin{aligned} \frac{\partial k}{\partial t} + \langle v_j \rangle \frac{\partial k}{\partial x_j} &= -\frac{\partial T'_j}{\partial x_j} + \mathcal{P} - \epsilon \\ T'_j &= \frac{1}{2} \langle v'_j v'_i v'_i \rangle + \frac{\langle u'_j p' \rangle}{\rho} - 2\nu \left\langle u'_i \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) \right\rangle \\ \mathcal{P} &= -\langle u'_i u'_j \rangle \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} \\ \epsilon &= \frac{1}{2} \nu \left\langle \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

L'évolution du tenseur de Reynolds est donnée par les relations 2.32.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle u'_i u'_j \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial k} T_{ijk} &= \mathcal{P}_{ij} - \mathcal{R}_{ij} - \epsilon_{ij} \quad (i = 1, 2, 3) \\ \text{Avec} & \\ \mathcal{P}_{ij} &= \left\langle \frac{p'}{\rho} \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) \right\rangle \\ \text{production} & \\ \mathcal{R}_{ij} &= \frac{1}{\rho} \left\langle u'_i \frac{\partial p'}{\partial x_j} + u'_j \frac{\partial p'}{\partial x_i} \right\rangle \\ \text{dissipation} & \\ \epsilon_{ij} &= 2\nu \left\langle \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

On pourrait penser que les équations de Reynolds se ferment en résolvant les équations de transport de k et des tensions de Reynolds. Mais, l'introduction de nouveaux termes ouverts (corrélations triples et de corrélation vitesse pression) ne permet pas de résoudre le problème. Il faut alors introduire des modèles des tensions de Reynolds dont le plus simple est l'hypothèse de viscosité turbulente.

Hypothèse de viscosité turbulente

L'hypothèse de viscosité turbulente suppose que les termes du tenseur de Reynolds moins sa trace sont proportionnels à la déformation du champ des vitesses moyennes. C'est Boussinesq

qui pose cette hypothèse exprimée par la relation 2.33 où le coefficient de proportionnalité μ_T est appelé viscosité dynamique turbulente.

$$-\rho \langle v'_i v'_j \rangle + \frac{2}{3} k \delta_{ij} = \mu_T \left(\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right) \quad (2.33)$$

μ_T est la viscosité dynamique turbulente de l'écoulement
 k est l'énergie cinétique turbulente par unité de masse.

On peut aussi définir la viscosité cinématique ν_T turbulente définie par : $\nu_T = \frac{\mu_T}{\rho}$.

En remplaçant les termes du tenseur de Reynolds par leur expression donnée par la relation 2.33 dans l'équation de Reynolds 2.30, on obtient l'équation 2.34.

$$\frac{\partial \langle v_i \rangle}{\partial t} + \langle v_j \rangle \frac{\partial \langle v_i \rangle}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\langle p \rangle + \frac{2}{3} \rho k \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left((\nu + \nu_T) \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \right) \quad (2.34)$$

L'hypothèse de viscosité turbulente donne une estimation acceptable des champs de vitesse moyens lorsque la viscosité turbulente est bien estimée. La viscosité turbulente a la même dimension qu'une viscosité moléculaire. Elle peut être écrite par analyse dimensionnelle comme le produit d'une vitesse u^+ caractéristique des fluctuations turbulentes de vitesses et d'une longueur l^+ caractéristique du déplacement des molécules provoquées par les fluctuations de vitesse.

$$\nu_T = u^+ l^+ \quad (2.35)$$

Plusieurs modèles de turbulence proposent différentes valeurs et modèles pour u^+ et l^+ . Nous avons choisi de présenter le modèle $k - \epsilon$ car il est le plus répandu.

Modèle $k - \epsilon$

Ce modèle, qui a été développé par plusieurs auteurs comme Launder et Spalding (1972), est le modèle le plus usité. Il consiste à exprimer, sous certaines hypothèses, les tenseurs de Reynolds en fonction de l'énergie cinétique turbulente k et de son taux de dissipation ϵ . L'expression du tenseur de Reynolds repose sur l'hypothèse de viscosité turbulente décrite précédemment. La viscosité turbulente ν_T est exprimée en fonction de l'énergie cinétique turbulente et de son taux de dissipation. Ces deux grandeurs sont calculées par résolution de deux équations dont les termes non fermés sont modélisés.

En particulier, la viscosité turbulente est supposée proportionnelle à la grandeur de même unité k^2/ϵ selon la relation 2.36 où le coefficient de proportionnalité est noté C_μ avec $C_\mu = 0,09$.

$$\nu_T = C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (2.36)$$

La viscosité turbulente est donc exprimée en fonction de k et de ϵ que l'on ne connaît pas et qui vont être déterminés en résolvant les équations modélisées de k (relation 2.37) et de ϵ (relation 2.38).

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\nu_T}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) - \langle u_i u_j \rangle \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} - \epsilon \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} = + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\nu_T}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right) - C_1 \frac{\epsilon}{k} \langle u_i u_j \rangle \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{C_2 \epsilon^2}{k} \quad (2.38)$$

Ce modèle comporte un certain nombre de paramètres ($C_1, C_2, C_\mu, \sigma_k, \sigma_\epsilon$) déterminés empiriquement. Les valeurs standards et par défaut dans les codes commerciaux de CFD, donnés par Launder et Sharma (1974), sont : $C_1 = 1,44$; $C_2 = 1,92$; $C_\mu = 0,09$; $\sigma_k = 1,0$ et $\sigma_\epsilon = 1,3$.

Le problème est bien fermé car on a 7 équations :

- 1 équation de continuité
- 3 équations de Reynolds
- 1 équation de l'énergie cinétique turbulente
- 1 équation du taux de dissipation de k
- 1 équations de donnant la viscosité turbulente ν_T en fonction de k et de ϵ .

et 7 inconnues : $\langle u_i \rangle$ ($i = 1, 2, 3$), $\langle p \rangle$, ν_T , k et ϵ . Cette expression du modèle admet diverses variantes permettant de tenir compte de différents effets. Les lecteurs intéressés peuvent se référer aux ouvrages de Pope [47], Schiestel [50], Souhar [53] et Ferziger et Peric [20].

Ce modèle pose une hypothèse implicite de première importance : l'isotropie de la turbulence ($u'_1 \simeq u'_2 \simeq u'_3$). En effet, le terme de transfert de la quantité de mouvement (tension de Reynolds) ne dépend pas de la direction où l'on se place mais uniquement de l'énergie cinétique turbulente et de son taux de dissipation. Pour tenir compte de l'anisotropie d'un écoulement, il faut donc s'affranchir de cette hypothèse.

Modèle des tensions de Reynolds (Reynolds Stress Model :RSM)

Une autre approche utilisée pour fermer les équations de Reynolds consiste à résoudre les équations modélisées qui gouvernent les tensions de Reynolds, ce qui permet de ne pas utiliser l'hypothèse de viscosité turbulente. Comme le montre l'équation 2.32, de nombreux termes restent à être modélisés. Ce problème est complexe et nous ne nous le détaillerons pas. Si l'écoulement présente une forte anisotropie, le calcul des tensions de Reynolds permet de tenir compte de cet effet sur l'écoulement moyen.

2.2.4 Calcul de la Fonction de Densité de Probabilité des vitesses (Probabilité Density Function - PDF)

En régime turbulent, le vecteur vitesse \vec{v} est une variable aléatoire, sa valeur à un temps t et à une position précise x est par nature impossible à prévoir. On peut cependant calculer la probabilité pour que sa valeur soit comprise entre deux bornes. Pope [47], a montré que le vecteur vitesse à la position \vec{x} peut être complètement décrit par sa fonction de densité de probabilité $f_{\vec{v}}$ telle que

$$f_{\vec{v}}(\vec{u}; \vec{x}, t) d\vec{v} = \text{prob}(\vec{u} \leq \vec{v} \leq \vec{u} + d\vec{u})$$

Ce qui signifie que $f_{\vec{v}}(\vec{u}; x, t)d\vec{v}$ est la probabilité pour que les composantes de la vitesse v_1, v_2, v_3 à la position \vec{x} et au temps t vérifient que $u_1 \leq v_1 \leq u_1 + du_1$, $u_2 \leq v_2 \leq u_2 + du_2$, $u_3 \leq v_3 \leq u_3 + du_3$.

A partir d'un bilan de population, l'équation de transport de la fonction de densité de pro-

babilité a été établie par Pope [46] :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_j \frac{\partial f}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_j} \frac{\partial f}{\partial v_j} - \frac{\partial}{\partial v_j} \left[f \left\langle \nu \nabla^2 u_j - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p'}{\partial x_j} | \vec{v} \right\rangle \right] \quad (2.39)$$

Les termes à gauche du signe égal sont fermés. Ils représentent le taux de variation temporel et de convection de la PDF. Cette méthode permet de s'affranchir de la fermeture des tensions de Reynolds. Cependant, cette méthode est complexe à mettre en oeuvre et nécessite de grands temps de calcul. Elle est cependant moins coûteuse en temps de calcul que la DNS pour obtenir une description très fine de l'écoulement. On ne l'utilisera pas dans la mesure où le nombre de scalaires que l'on doit calculer est grand et on est limité en mémoire et temps de calcul.

2.3 Résolution du champ des concentrations avec réactions chimiques - fermeture du terme réaction

De même que le vecteur vitesse, les scalaires ϕ_i ($i = 1, \dots, \sigma$) sont des variables aléatoires dépendant du temps qui sont de plus transportés par le champ de vitesse lui même fluctuant dans le temps. Comme pour la vitesse, la description de toutes les échelles est possible par la Simulation Numérique Directe. La simulation directe se fait simultanément sur les vitesses et sur les scalaires. Ceci impose alors que la discrétisation du domaine spatial soit encore plus fine que celle utilisée pour le calcul de la vitesse car l'échelle de Batchelor est plus petite que l'échelle de Kolmogorov. Dans le cas où l'on s'intéresse au transport d'un scalaire réactif, l'échelle de discrétisation doit être l'échelle de Batchelor, c'est à dire que pour un liquide comme l'eau, la valeur de N doit être multipliée par $\sqrt{Sc} = \sqrt{1000} \simeq 30$; donc N^3 par $(Sc)^{3/2} = 31000$. Cette approche bien qu'inapplicable à l'échelle de réacteurs industriels est un outil utile à la validation de modèles de mélange à petites échelles.

Il existe une méthode analogue à la résolution des équations de Reynolds qui fournit un degré de description inférieur à la DNS mais tout en apportant une réduction significative du temps de calcul. On l'appelle méthode des moments, sous-entendu moments de la distribution des concentrations ou scalaires.

2.3.1 Méthode des moments

De façon analogue à l'approche utilisée pour écrire les équations de Reynolds, l'évolution du champ de scalaires moyens est obtenue à partir de l'équation de transport des scalaires. Elle est appelée équation de transport des scalaires moyens 2.40. Notons $\vec{\phi}$, le vecteur dont les composantes sont les σ scalaires ϕ_i . L'équation de transport utilise la décomposition de Reynolds pour les scalaires $\vec{\phi}$ où $\langle \vec{\phi} \rangle$ est la moyenne du vecteur des scalaires et $\vec{\phi}' = \vec{\phi} - \langle \vec{\phi} \rangle$ est la fluctuation du vecteur des scalaires autour de sa valeur moyenne.

Equation de la composition moyenne

$$\frac{\partial \langle \phi_i \rangle}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial \langle \phi_i \rangle}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[-\langle u'_j \phi'_i \rangle + \mathcal{D}_{\phi_i} \frac{\partial \langle \phi_i \rangle}{\partial x_j} \right] + \langle r(\vec{\phi}) \rangle \quad (i = 1, \dots, \sigma) \quad (2.40)$$

\mathcal{D}_{ϕ_i} est le coefficient de diffusion moléculaire pour les concentrations de l'espèce considérée, la diffusivité thermique pour la température et vaut 0 pour les moments de la distribution en taille des cristaux.

$r(\vec{\phi})$ est le terme source dû aux réactions chimiques qui est une fonction des scalaires.

L'équation de transport 2.40 montre que le scalaire moyen évolue dans le temps à une position donnée par convection avec la vitesse moyenne du fluide, par transport turbulent provoqué par les fluctuations de vitesse, par diffusion moléculaire et par consommation ou création par réaction chimique. Cette équation présente un problème de fermeture au niveau de deux termes : celui de flux turbulent du scalaire $\langle u'_i \phi' \rangle$ et le terme moyen de la réaction chimique $\langle r(\vec{\phi}) \rangle$. Quel que soit le type de fermeture choisi pour ces deux termes (les fermetures sont décrites aux paragraphes suivant), le calcul du transport de scalaire réactif peut être couplé à toutes les méthodes de calcul d'écoulement. Cependant, il est inutile d'utiliser une description très fine de l'écoulement (DNS, LES, PDF) pour perdre cette information en résolvant l'équation des champs de scalaires moyens. Cette méthode est donc, en général, couplée à l'approche qui consiste à résoudre les équations de Reynolds modélisées ($k - \epsilon$, RSM, etc...).

Equation de la variance

La variance du scalaire $\langle \phi'^2 \rangle$ est analogue à l'énergie cinétique turbulente $k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 u_i'^2$. En effet, l'énergie cinétique turbulente est analogue à une variance définie pour un vecteur fluctuant à trois dimensions. Or, on a vu que k est une caractéristique de la turbulence et que son équation de transport fait intervenir son taux de dissipation ϵ . Comme on vient de le voir au paragraphe 2.2.3, la connaissance de k et de ϵ permet de modéliser la turbulence et d'estimer le champ de vitesse moyenne. De façon analogue, l'équation de transport de la variance donnée par la relation 2.41 fait intervenir le taux de dissipation ϵ_ϕ . La variance du scalaire est un indicateur de l'avancement du mélange. Plus elle est grande, moins le mélange est accompli. La variance est donc une caractéristique du mélange comme k est une caractéristique de la turbulence.

$$\underbrace{\frac{\partial \langle \phi'^2 \rangle}{\partial t}}_{I_a} + \underbrace{\langle u_j \rangle \frac{\partial \langle \phi'^2 \rangle}{\partial x_j}}_{I_b} = \underbrace{-\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\underbrace{\langle u'_j \phi'^2 \rangle}_{II_a} - \underbrace{\mathcal{D} \frac{\partial \langle \phi'^2 \rangle}{\partial x_j}}_{II_b} \right)}_{\text{Termes en gradients}} - \underbrace{2 \langle \phi' u'_j \rangle \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial x_j}}_{III_a} - \underbrace{2 \mathcal{D} \left\langle \frac{\partial \phi'}{\partial x_j} \frac{\partial \phi'}{\partial x_j} \right\rangle}_{III_b} + \underbrace{\langle S_R \rangle}_{III_c} \quad (2.41)$$

Termes sources et puits

L'équation exprime que l'évolution locale de la variance d'un scalaire résulte :

I_b de la convection par vitesse moyenne.

II_a du transport produit par la fluctuation de vitesse (diffusion turbulente).

II_b du transport produit par les fluctuations du scalaire.

III_a de la génération de fluctuation du scalaire par gradients du scalaire et des fluctuations locales des concentrations et de la vitesse.

III_b de la dissipation des fluctuations des concentrations due à la diffusion moléculaire accélérée par les déplacements à petite échelle.

III_c de la dissipation ou production des fluctuations des concentrations due à la réaction chimique.

Les termes II_a et II_b sont des termes diffusifs car on peut les mettre sous forme de gradients. Les termes II_a , II_b et II_c sont de toute importance car ils sont les termes sources. En effet, la variance locale de concentration est créée par les gradients moyens III_a du scalaire puis dissipée par diffusion moléculaire III_b , sans oublier le terme III_c que la réaction chimique joue aussi un rôle primordial. Le terme II_b est le taux de dissipation du scalaire passif ϵ_ϕ défini par :

$$\epsilon_\phi = \mathcal{D} \left\langle \frac{\partial \phi'}{\partial x_j} \frac{\partial \phi'}{\partial x_j} \right\rangle \quad (2.42)$$

Modélisation du flux turbulent de scalaire

Le terme de flux turbulent de scalaire $\langle u'_i \phi' \rangle$ est analogue au tenseur de Reynolds dont les termes sont du type $-\rho \langle u'_i u'_j \rangle$. En fait, le mécanisme de transport turbulent est le même que le transport de la quantité de mouvement qui s'effectue par le biais des fluctuations de vitesses. La fermeture classique est d'introduire de façon analogue une diffusivité turbulente Γ_T de façon à exprimer le flux turbulent par la relation 2.43.

$$\langle u'_j \phi'_i \rangle = -\Gamma_T \frac{\partial \langle \phi \rangle_i}{\partial x_j} \quad (2.43)$$

Cette hypothèse considère que le transport turbulent du scalaire se fait en suivant le gradient de scalaire moyen. Ce principe très discuté² [4, 50] est le plus communément utilisé du fait de sa simplicité. D'autres approches consistent à résoudre les équations de transport modélisées des flux turbulents [50]. Pour ce qui concerne l'hypothèse de diffusivité turbulente, la valeur de Γ_T est déterminée par une fermeture semi-empirique appelée analogie de Reynolds. Elle s'appuie sur la similarité du transport des scalaires et de la quantité de mouvement. On définit ainsi un nombre adimensionnel, analogue au nombre de Schmidt, appelé nombre de Schmidt turbulent défini par la relation 2.44.

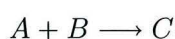
$$Sc_T = \frac{\nu_T}{\Gamma_T} \quad (2.44)$$

²En turbulence non isotrope, les trois termes $\langle u'_i \phi' \rangle$ sont différents et dépendent des fluctuations de vitesse. Ne tenant pas compte de la physique, l'hypothèse de diffusivité turbulente suppose que les flux turbulents se font selon le gradient du scalaire allant des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées sans tenir compte de l'anisotropie de la turbulence.

Dans l'analogie de Reynolds classique, il est supposé que $Sc_T \simeq 1$ mais des mesures expérimentales ont montré qu'il se situe entre 0,5 et 1,5. La valeur de Sc_T s'éloigne de 1, notamment, en situation de traînée (obstacle). Dans de nombreux écoulement liquides, il est admis que $Sc_T \simeq 0,7$.

Modélisation du terme source réactionnel

Le terme source moyen $\langle r(\vec{\phi}) \rangle$ de l'équation de transport 2.40 est inconnu et il est le terme le plus difficile à modéliser. En effet, prenons l'exemple d'une réaction élémentaire bimoléculaire dont le schéma réactionnel est le suivant :



Sa cinétique est donnée par la relation 2.45.

$$r = kC_A C_B \quad (2.45)$$

En appliquant la décomposition de Reynolds, le terme source s'exprime alors de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \langle kC_A C_B \rangle \\ \langle r \rangle &= k \langle (C_A + C'_A) (C_B + C'_B) \rangle \\ \langle r \rangle &= k \langle C_A \rangle \langle C_B \rangle + k \langle C'_A C'_B \rangle + k \left\langle \underbrace{C'_A}_{\simeq 0} \underbrace{\langle C'_B \rangle}_{\simeq 0} \right\rangle + k \left\langle \underbrace{\langle C'_A \rangle}_{\simeq 0} C'_B \right\rangle \\ \langle r \rangle &= k \langle C_A \rangle \langle C_B \rangle + k \langle C'_A C'_B \rangle \neq k \langle C_A \rangle \langle C_B \rangle \end{aligned}$$

Cet exemple illustre bien le fait que la moyenne de la cinétique $\langle r(\vec{\phi}) \rangle$ est différente de la cinétique exprimée avec les concentrations moyennes comme l'indique l'expression 2.46.

$$\langle r(\vec{\phi}) \rangle \neq r(\langle \vec{\phi} \rangle) \quad (2.46)$$

Lors de la résolution numérique, le domaine de calcul est discrétisé par une grille dont la plus petite maille a pour dimension ΔX très supérieure à l'échelle de Batchelor. Numériquement, la valeur du scalaire est uniforme dans chaque maille et égal à la concentration moyenne. On peut donc facilement calculer la grandeur $k \langle C_A \rangle \langle C_B \rangle$. Pourtant, la dimension de la maille étant supérieure à l'échelle de Batchelor, la concentration réelle instantanée est non uniforme dans la maille. Pour savoir si le terme de la cinétique moyenne peut être assimilé à $k \langle C_A \rangle \langle C_B \rangle$, il faut s'intéresser aux temps caractéristiques des réactions et aux temps caractéristiques de mélange de la maille. Deux cas extrêmes se distinguent :

1. Le temps caractéristique de mélange de la maille de dimension ΔX est beaucoup plus petit que le temps caractéristique de réaction. Dans ce cas, le mélange à des échelles inférieures à la maille ne limite pas la réaction. Il est alors possible de fermer le problème en supposant que la cinétique moyenne est presque égale à la cinétique calculée à l'aide des concentrations moyennes dans les mailles, c'est à dire des scalaires moyens (relation 2.47).

$$\langle r(\vec{\phi}) \rangle \simeq r(\langle \vec{\phi} \rangle) \quad (2.47)$$

C'est la fermeture implicite que l'on effectue lorsqu'on simule le transport d'une espèce avec un logiciel commercial de CFD sans introduire de modélisation du mélange pour les échelles inférieures à l'échelle de la maille (phénomène de micromélange). Le mélange généré par le mouvement du fluide à des échelles supérieures à la maille (macromélange) est en revanche très bien prédit car l'écoulement moyen est calculé. Par conséquent, dans le cas de cinétiques lentes ou dans des conditions peu concentrées, le calcul du réacteur par les outils classiques de CFD est tout à fait performant et suffisant.

2. Dans le cas, où le temps caractéristique de mélange de la maille n'est pas largement inférieur au temps caractéristique de réaction, l'hypothèse selon laquelle la cinétique moyenne peut être calculée à partir des scalaires moyens n'est pas valable. Les termes supplémentaires doivent être modélisés et cette méthode est appelée méthode des moments. Dans l'exemple de la réaction de cinétique d'ordre 2, il faut calculer les covariances des fluctuations des concentrations $\langle C'_A C'_B \rangle$. On peut écrire l'équation de transport de la covariance, modéliser certains de ses termes et la résoudre. Le principe est le même pour des cinétiques d'ordre supérieur ou dans le cas de réactions multiples, du moins en théorie. Il suffit d'exprimer et de modéliser les termes additionnels à la cinétique calculée avec les scalaires moyens comme cela est expliqué par Bałdyga et Bourne dans leur ouvrage [4]. En pratique cette résolution devient impossible pour des cinétiques d'ordres supérieurs.

Dans le cas particulier des précipitations, la cinétique de nucléation est trop rapide pour pouvoir considérer l'hypothèse simplificatrice 2.47 (cas 1) et les cinétiques de nucléation, de croissance et d'agglomération sont trop complexes pour utiliser la méthode des moments (cas 2). Il faut donc se tourner vers d'autres méthodes qui s'affranchissent du problème de fermeture de la réaction chimique. La réalité n'est pas si tranchée et dans certaines conditions (faibles sursaturation, forts taux de dissipation dans le réacteur), les cinétiques ne sont pas rapides au point de nécessiter la fermeture du terme réactif. Chaque type de problème admet ses propres constantes de temps de mélange et ses propres concentrations de réactifs à l'entrée de réacteur. L'effet du mélange à des échelles inférieures à celle du maillage n'est pas observé dans de nombreux cas (cinétiques lentes ou concentration faibles). Néanmoins, il est utile de posséder un outil polyvalent permettant de calculer ces effets dans n'importe quelle condition opératoire, même les plus extrêmes : cinétique très élevées et concentrations élevée comme c'est notamment le cas en précipitation selon les niveaux de sursaturation.

2.3.2 Calcul de la Fonction de Densité de Probabilité (PDF)

Nous venons de voir que l'utilisation d'une approche classique comme la méthode des moments est mise en défaut pour des réactions de précipitation de par la difficulté de modéliser le terme source dû à la réaction chimique. Fox [25], en 1991, propose d'utiliser des méthodes développées entre autres par Pope [45]. Ces dernières, jusque là utilisées en combustion, permettent de répondre à des cas intéressants l'Industrie Chimique comme la précipitation et la polymérisation. L'approche en question utilise une fonction de densité de probabilité multidimensionnelle des concentrations. Lorsqu'on est capable de calculer une telle fonction, on peut déduire les moyennes de n'importe quelle grandeur sans approximation. *A fortiori*, le terme source de réaction chimique ne pose plus de problème puisqu'il est fermé. Le problème complet

est décrit par l'introduction d'une fonction jointe de densité de probabilité multidimensionnelle dans l'espace constitué des trois dimensions spatiales ajoutées aux σ dimensions de l'espace des scalaires. L'équation de transport de cette fonction est donnée par la relation 2.50. Une approche simplificatrice consiste à résoudre une fonction de densité de probabilité restreinte à l'espace de composition : la fonction jointe de densité de probabilité des concentrations. La résolution de son équation de transport donnée par la relation 2.3.2. Ce calcul se base sur une résolution préalable du champ de vitesse par résolution des équations de Reynolds. En anglais, "fonction de densité de probabilité" se dit "Probability Density Function" (PDF), qui donne le nom à cette méthode dans la littérature.

Définitions

- Pour une position et un instant donnés (\vec{x}, t) , les trois composantes de vitesse et les σ variables de composition forment un vecteur aléatoire $(\vec{v}, \vec{\phi})$ à $(3 + \sigma)$ dimensions. Ce vecteur non uniforme dans une maille peut être appréhendé par une approche probabiliste.
- On introduit la **fonction de densité de probabilité jointe de la vitesse et de la composition (Joint Velocity Composition Probability Density Function)** : $f_{\vec{v}\vec{\phi}}(\vec{u}, \vec{\psi}; \vec{x}, t)$. Notons $d\vec{u} = du_1 du_2 du_3$ et $d\vec{\psi} = d\psi_1 d\psi_2 \cdots d\psi_\sigma$. Alors,

$$f_{\vec{v}\vec{\phi}}(\vec{u}, \vec{\psi}; \vec{x}, t) d\vec{u} d\vec{\psi} = Prob \left(\vec{u} < \vec{v} < \vec{u} + d\vec{u}, \vec{\psi} < \vec{\phi} < \vec{\psi} + d\vec{\psi} \right)$$

Soit, $f_{\vec{v}\vec{\phi}}(\vec{u}, \vec{\psi}; \vec{x}, t) d\vec{u} d\vec{\psi}$ est la probabilité pour qu'à la position \vec{x} et au temps t , le vecteur vitesse \vec{v} soit donc le parallélépipède situé entre \vec{u} et $\vec{u} + d\vec{u}$ et le vecteur composition $\vec{\phi}$ entre $\vec{\psi}$ et $\vec{\psi} + d\vec{\psi}$. Ainsi lorsque l'on connaît la fonction $f_{\vec{v}\vec{\phi}}$, on peut calculer la valeur moyenne de n'importe quelle fonction $Q(\vec{v}, \vec{\phi})$:

$$\langle Q(\vec{v}, \vec{\phi}) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Q(\vec{u}, \vec{\psi}) f_{\vec{v}\vec{\phi}}(\vec{u}, \vec{\psi}; \vec{x}, t) d\vec{u} d\vec{\psi}$$

- On peut définir la **fonction de densité de probabilité jointe de la vitesse (Joint Velocity Probability Density Function)** en intégrant sur l'espace des compositions.

$$f_{\vec{v}}(\vec{u}; \vec{x}, t) = \int f_{\vec{v}\vec{\phi}}(\vec{u}, \vec{\psi}; \vec{x}, t) d\vec{\psi}$$

Cette probabilité a la même signification physique que celle définie au paragraphe 2.2.4.

- De façon similaire, on peut définir la **fonction de densité de probabilité jointe de la composition (Joint Composition Probability Density Function)** (voir définition 2.48)

$$f_{\vec{\phi}}(\vec{\psi}; \vec{x}, t) = \int f_{\vec{v}\vec{\phi}}(\vec{u}, \vec{\psi}; \vec{x}, t) d\vec{v} \quad (2.48)$$

$f_{\vec{\phi}}(\vec{\psi}) d\vec{\psi}$ est la probabilité pour que $\vec{\phi}$ soit compris dans le cube compris entre $\vec{\psi}$ et $\vec{\psi} + d\vec{\psi}$. La connaissance de cette fonction permet de déterminer sans approximation la moyenne de toute fonction de la concentration et *a fortiori* de la cinétique comme le montre la relation 2.49.

$$\langle r(\vec{\phi}) \rangle = \int r(\vec{\psi}) f_{\vec{\phi}}(\vec{\psi}; \vec{x}, t) d\vec{\psi} \quad (2.49)$$

Pope a établi les équations de transport de ces deux fonctions de densité de probabilité que nous allons donner dans les deux paragraphes suivants.

Equation de la fonction de densité de probabilité jointe de la vitesse et de la composition

A partir d'un bilan de population, l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité a été établie par Pope [46]. Cette PDF est transportée selon l'équation de transport 2.50 dont la signification physique est la suivante :

1. Terme de transport de la PDF dans l'espace temps.
2. Terme de transport de la PDF dans l'espace physique.
3. Terme de transport de la PDF dans l'espace des vitesses.
4. Terme de transport de la PDF dans l'espace des scalaires, dû aux réactions chimiques.
5. Terme de transport dans l'espace des vitesses dû à la pression.
6. Terme de transport dans l'espace des vitesses dû à la viscosité moléculaire.
7. Terme de transport dans l'espace des composition dû à la diffusion moléculaire.

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{\partial f_{\vec{v}\vec{\phi}}}{\partial t}}_1 + \underbrace{v_j \frac{\partial f_{\vec{v}\vec{\phi}}}{\partial x_j}}_2 + \underbrace{\left(\nu \nabla^2 \langle u_i \rangle - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_j} \right) \frac{\partial f_{\vec{v}\vec{\phi}}}{\partial v_j}}_3 + \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left(S_\alpha(\psi) f_{\vec{v}\vec{\phi}} \right)}_4 = \\
 \underbrace{\frac{\partial}{\partial v_j} \left(\left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial p'}{\partial x_j} \mid \vec{v}, \vec{\psi} \right\rangle f_{\vec{v}\vec{\phi}} \right)}_5 - \underbrace{\frac{\partial}{\partial v_j} \left(\left\langle \nu \nabla^2 v'_i \mid \vec{v}, \vec{\psi} \right\rangle f_{\vec{v}\vec{\phi}} \right)}_6 \\
 - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left(\left\langle \frac{1}{\rho} \mathcal{D}_\alpha \nabla^2 \phi_\alpha \mid \vec{v}, \vec{\psi} \right\rangle f_{\vec{v}\vec{\phi}} \right)}_7
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

v_i est la composante de la vitesse selon l'axe x_i ,

ν est la viscosité du fluide,

S_α est le taux de génération de produits par réaction chimique,

\mathcal{D}_α est la diffusion du scalaire.

Dans cette équation, les termes à gauche du signe égal (1), (2), (3), (4) sont fermés alors que les termes (5), (6), (7) ne le sont pas et nécessitent une modélisation. On remarque que comme prévu le terme de réaction chimique est calculé sans approximation. De plus, le terme de diffusion turbulente est lui aussi calculé sans approximation puisque la distribution des vitesses est aussi calculée. Le calcul de cette équation de transport est ardu et nécessite une grande capacité de calcul car elle comporte un nombre élevé de dimensions ($3 + \sigma$). De plus, cette méthode permet de tenir compte de l'évolution du champ de vitesse en fonction de l'avancement de la réaction (changement de masse volumique, de viscosité,...) est utilisée en combustion depuis plus d'une dizaine d'années et continue aujourd'hui d'être développée et améliorée. Dans notre cas : la précipitation, nous supposons que la réaction chimique n'influence pas le champ des vitesses, ce qui permet une simplification substantielle.

Equation de la PDF jointe de la composition

A partir d'un bilan de population, l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité a été établie par Pope [46]. L'équation de transport de la PDF jointe de la composition qui est donnée par la relation 2.3.2 dont la signification des termes est la suivante :

1. Terme de transport de la PDF dans l'espace temps.
2. Terme de transport de la PDF dans l'espace physique.
3. Terme de transport de la PDF dans l'espace des scalaires.
4. Flux turbulent des scalaires.
5. Flux des scalaires par diffusion moléculaire.

$$\underbrace{\frac{\partial f_\phi}{\partial t}}_1 + \underbrace{\langle u_i \rangle \frac{\partial f_\phi}{\partial x_i}}_2 + \underbrace{\frac{\partial (S_\alpha(\psi) f_\phi)}{\partial \psi_\alpha}}_3 = \underbrace{\frac{\partial (\langle u'_i | \psi \rangle f_\phi)}{\partial x_i}}_4 + \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left(\left\langle \frac{1}{\rho} D_\alpha \nabla^2 \phi_\alpha | \psi \right\rangle f_\phi \right)}_5$$

u'_i est la composante de la vitesse fluctuante (par rapport à la moyenne) selon l'axe x_i ,
 D_α est la diffusivité moléculaire,
 ∇^2 est l'opérateur Laplacien.

Dans cette équation, les termes ne nécessitant pas de fermeture sont les termes (1), (2), (3), respectivement le terme d'accumulation, le terme de transport convectif moyen, le terme de transport dans l'espace de la composition par réaction chimique. Les termes nécessitant une fermeture sont les termes (4) et (5), respectivement le terme de transport de la probabilité dans l'espace par les fluctuations de vitesses, et le terme de transport de la probabilité par diffusion moléculaire. L'autre remarque importante est que la résolution de cette équation de transport nécessite la connaissance de la vitesse moyenne. Ce calcul peut donc être couplé avec ou calculé après la résolution des équations de Reynolds avec un modèle de turbulence quelconque ($k - \epsilon$, RSM).

A présent, il est nécessaire de modéliser les deux termes non fermés.

- **Modélisation du terme de transport de la probabilité dans l'espace par les fluctuations de vitesses.** Ce terme est analogue à celui du flux turbulent des scalaires vu dans la méthode de calcul des concentrations moyennes. La fermeture de ce terme se fait de même par l'hypothèse de diffusivité turbulente. Ce terme s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial x_j} [\langle v'_i | \psi \rangle f_\phi] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\Gamma_T \frac{\partial f_\phi}{\partial x_j} \right]$$

$$\Gamma_T = \frac{C_\mu k^2}{S c_T \epsilon} \quad (2.51)$$

La valeur de la diffusivité turbulente est bien entendu la même que celle donnée celle de la relation 2.43, à la page 61 par le modèle $k - \epsilon$.

- **Modélisation du terme de transport de la probabilité dans l'espace de la composition par diffusion moléculaire**

En théorie, ce terme est un terme de diffusion moléculaire. En réalité, selon la taille de la grille de calcul, il englobe d'autres phénomènes. Considérons le terme de transport turbulent dans l'espace physique modélisé par la diffusivité turbulente. Il est pris en compte dans le calcul pour les mouvements de fluide supérieurs à la taille des mailles de la grille de calcul. Le terme de diffusion permet de tenir compte de ce qui se passe à des échelles inférieures à la maille et permet donc de tenir compte à la fois la diffusion moléculaire à l'échelle de Batchelor et de la diffusion turbulente à des échelles proches de celle de Kolmogorov. Tous ces phénomènes, quels qu'ils soient sont dénommés par le terme générique de micromélange. Ce terme a été modélisé entre autres par Dopazó en 1975 [17] en le linéarisant par une série de Taylor comme le montre la relation 2.52. Comme nous le verrons, ce modèle est identique à celui proposé par Villiermaux [59] et Costa [12] en 1972 communément appelé IEM (Interaction Exchange with the Mean). Un développement à l'ordre 2 donne :

$$\nabla^2 \phi = \mathcal{A} + \mathcal{B} \phi + \mathcal{O}(\phi^2) \quad (2.52)$$

Se basant sur le fait que la moyenne de cette expression est nulle, on en déduit que :

$$\langle \nabla^2 \phi \rangle = \mathcal{A} + \mathcal{B} \langle \phi \rangle = 0 \quad (2.53)$$

Soit

$$\mathcal{A} = -\mathcal{B} \langle \phi \rangle \quad (2.54)$$

Ce qui conduit à exprimer le terme (5) de diffusion turbulente par la relation 2.55.

$$\frac{\partial (\langle D_\alpha \nabla^2 \phi_\alpha | \psi \rangle f_\phi)}{\partial \psi_\alpha} = \frac{\partial (\mathcal{B} D_\alpha \langle (\psi - \langle \phi \rangle) | \psi \rangle f_\phi)}{\partial \psi_\alpha} \quad (2.55)$$

Il reste à déterminer la valeur de B . Il est déterminé en considérant le cas de la diffusion pure pour lequel seuls restent le terme (1) et (5) (macromélange parfait). L'équation différentielle est alors multipliée par l'écart à la moyenne au carré et intégrée sur l'espace des compositions. Cette détermination, montrée par Pope permet d'obtenir la relation 2.56 donnant B en fonction de la variance du scalaire $\langle \phi'^2 \rangle$ et de son taux de dissipation ϵ_ϕ .

$$\mathcal{B} D_\alpha = -\frac{\epsilon_\phi}{\langle \phi'^2 \rangle} \quad (2.56)$$

Le problème n'est toujours pas fermé puisqu'on ne connaît pas la variance et son taux de dissipation. On pourrait résoudre les équations de transport de ces deux grandeurs mais le problème déjà complexe en soit le serait encore plus. Une façon, d'esquiver ce problème est de remarquer que l'unité du rapport du taux de dissipation sur la variance est une unité de temps. On le note τ_ϕ comme le montre la relation 2.57.

$$\tau_\phi = \frac{\langle \phi'^2 \rangle}{\epsilon_\phi} \quad (2.57)$$

Par conséquent le terme de diffusion moléculaire se ferme comme le montre l'expression 2.58

$$\frac{\partial (\langle D_\alpha \nabla^2 \phi_\alpha | \psi \rangle f_\phi)}{\partial \psi_\alpha} = -\frac{\partial \left(\frac{1}{\tau_\phi} \langle (\psi - \langle \phi \rangle) | \psi \rangle f_\phi \right)}{\partial \psi_\alpha} \quad (2.58)$$

Le choix de la constante de temps peut donner lieu à de nombreuses discussions comme l'on déjà fait Pope [47], Fox [23,57], Pipino [42], Bałdyga [4]. Pour résumer, Pope [45,46] a d'abord proposé que la constante de temps τ_ϕ qui correspond à celle du processus de dissipation de la variance du scalaire soit considérée proportionnelle à la constante de temps de dissipation de la majeure partie de l'énergie cinétique turbulente k/ϵ qui se fait au niveau des échelles supérieure à l'échelle de Kolmogorov. τ_ϕ est alors donné par la relation 2.59.

$$\tau_\phi = \frac{2}{C_\phi} \frac{k}{\epsilon} \quad (2.59)$$

Dans cette relation, C_ϕ est une constante qui est habituellement prise égale à 2, valeur qui correspond à une turbulence complètement développée. Bałdyga [4] recense les nombreuses valeurs déterminées expérimentalement et affirme que $0,6 < C_\phi < 3,1$, valeur dépendant de l'échelle à laquelle les fluctuations de concentration sont générées. En réalité, la dissipation de la variance d'un scalaire se fait par des processus à toutes les échelles et une seule constante de temps ne peut pas décrire la totalité du mélange. Bałdyga [4] propose une méthode de résolution de la variance, pour un scalaire passif, qui tient compte de trois constante de temps : $\tau_{\phi,1}$ correspondant aux échelles de la zone inertielle-convective, $\tau_{\phi,2}$ correspondant aux échelles de la zone visqueuse-convective, $\tau_{\phi,3}$ correspondant aux échelles de la zone visqueuse-diffusive, dont les expressions sont donnés par les relation 2.60.

$$\begin{aligned} \tau_{\phi,1} &= \frac{k}{\epsilon} \\ \tau_{\phi,2} &= 15,31 \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right)^{1/2} \\ \tau_{\phi,3} &= \frac{3}{2} \frac{k}{\epsilon} + \frac{1}{2} \ln(Sc) \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.60)$$

La variance du scalaire est la somme de trois pseudo-variances qui vérifient chacune une équation de transport dont le terme source est respectivement lié à chacun de ces trois constantes temps. Fox [23], propose un modèle de ce type plus général qui permet de tenir compte de chaque échelle du spectre. En ce qui concerne le scalaire réactif, un modèle équivalent, GIEM, proposé par Tsai et Fox [57] permet de calculer le taux de dissipation pour les trois échelles. Dans ce travail de thèse, nous utiliserons une seule constante de temps unique égale à $\tau_{\phi,1}$ en cherchant à ajuster la constante C_ϕ si nécessaire. Le modèle utilisé est celui proposé par Dopazo [17] et décrit par la relation 2.58 qui est analogue au modèle IEM proposé par Villermaux [59].

2.3.3 PDF complète (Full PDF) ou PDF supposée (Presumed PDF)

En matière de résolution de l'équation de la Joint Composition PDF, on peut distinguer 3 grands types de modèles :

- les méthodes PDF complètes consistent à calculer toute la distribution en résolvant son équation de transport modélisée.

- les méthodes PDF supposées, où la forme de la PDF est supposée avoir une forme bien précise. On peut par exemple supposer que la forme d'une grandeur non réactive (fraction de mélange) a une forme Gaussienne ou encore de distribution β [29]).
- les méthodes PDF à mode fini qui supposent que dans une maille, coexistent plusieurs zones de concentration différentes qui échangent de la matière [37]. Dans le cas le plus simple, on considère trois zones dont la somme des volumes est égale au volume total de la maille. Le contenu de deux de ces zones est respectivement à la composition des deux réactifs purs tels qu'il étaient à l'alimentation. Au cours du transport, le volume de ces deux zones décroît au profit du volume d'une troisième zone dans laquelle a lieu la réaction. Trois équations de transport des volumes permettent de tenir compte de la convection, de la diffusivité turbulente et du micromélange (mélange aux échelles inférieures à l'échelle de la maille).

Les **méthodes PDF supposées** ont été validées dans le cas de traceurs passifs pour lesquels il a été montré expérimentalement que la PDF peut être assimilée à une fonction β . Ce type de méthode PDF est hasardeux lorsqu'il y a réaction chimique dans la mesure où on ne connaît pas *a priori* la forme de la PDF avec réaction chimique. Les **méthodes PDF complètes** ne supposent rien sur la forme de la PDF et fournissent de bons résultats même avec réaction chimique. C'est la méthode que nous allons appliquer lors de cette thèse. La **méthode PDF à mode fini** [43] est particulièrement attrayante pour traiter des cas industriels du fait de la diminution significative du temps de calcul. Elle a été partiellement validé par Marchisio [35–37] dans le cas des réactions de précipitation dans un réacteur Couette et un réacteur tubulaire.

2.4 Choix du modèle de résolution de l'écoulement réactif avec réaction de précipitation et algorithme de résolution

2.4.1 Choix du modèle de résolution de l'écoulement réactif avec réaction de précipitation

Ce chapitre a permis de faire une revue rapide des méthodes de résolution des écoulements réactifs. Il a été souligné que le degré de description nécessaire est fixé par la cinétique de la réaction et de la taille du maillage choisi. Plus la cinétique est rapide, plus le degré de description doit être important. Dans le cas des réactions de précipitation, la prise en compte d'une cinétique rapide et complexe nécessite d'utiliser l'approche PDF. Nous avons choisi une approche PDF complète. D'autre part, le fait que l'on néglige l'influence de l'avancement de la réaction sur l'écoulement, nous permet de nous limiter à résoudre uniquement la PDF jointe de composition qui sera utilisée après la résolution de l'écoulement par la résolution des équations de Reynolds avec l'utilisation d'un modèle de turbulence de type $k - \epsilon$ ou RSM. A présent, le principe de l'algorithme utilisé pour résoudre l'équation de transport de la PDF jointe de composition va être donné.

2.4.2 Algorithme de résolution

On procède en premier lieu au calcul de l'écoulement. Les équations de Reynolds sont résolues numériquement par une méthode de volumes finis à partir du logiciel commercial FLUENT. La PDF jointe de composition est multi-dimensionnelle et sa dimension est $\sigma + 1$ (σ est le nombre de scalaires et 1 correspond au bilan enthalpique). L'équation de transport de la PDF peut se résoudre numériquement grâce à des méthodes numériques usuelles comme les différences finies, les éléments finis ou bien de volumes finis. Ces méthodes numériques nécessitent un temps de calcul proportionnel à $N^{\sigma+1}$ [49], ce qui pour des systèmes réactifs mettant en jeu plusieurs scalaires devient insoluble. Pope a introduit des algorithmes stochastiques (algorithmes dits de "Monte-Carlo") qui nécessitent une demande en temps de calcul proportionnelle à la dimension du système. De plus, la résolution de ce type de problème est facilement parallélisable. Nous avons donc choisi de résoudre l'équation de la PDF jointe de composition à l'aide d'un algorithme de Monte-Carlo (Eulérien). Cet algorithme consiste à simuler le transport, selon l'équation de la PDF, d'une population de particules de fluides virtuelles de compositions différentes qui représentent la PDF.

Discrétisation de la PDF, notion d'agrégat de fluide

La fonction de PDF jointe de la composition est discrétisée par l'introduction de la notion d'agrégats de fluide. Un agrégat de fluide est une entité de concentration homogène contenu dans la maille de calcul. La PDF dans chaque maille est représentée par un ensemble de \mathcal{N} agrégats (population). Chaque agrégat d'indice n est caractérisé par son vecteur de composition $\phi^{(n)}$. On estime alors la fonction de densité de probabilité dans la cellule de la façon suivante :

$$f_{\phi}(\psi; x, t) \simeq f_{\phi}^{(N)}(\psi; x, t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \delta(\psi - \phi^{(n)})$$

où δ est la distribution Dirac.

où l'exposant (N) indique que la densité de probabilité est discrète.

Ainsi, on peut estimer une fonction quelconque de ϕ par :

$$\langle Q(\phi) \rangle^{(N)} = \int_{-\infty}^{\infty} Q(\phi) f_{\phi}^{(N)}(\psi; x, t) d\psi = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} Q(\phi^{(n)})$$

En d'autres termes, la connaissance du vecteur des concentrations dans chacun des agrégats de chaque cellule du maillage permet une estimation (discrète) de la densité de probabilité des concentrations dans chaque maille. La moyenne de toute fonction des concentrations est la moyenne des valeurs de cette fonction sur les agrégats.

Transport Eulérien de la PDF

Pour chacune des cellules du maillage, on considère \mathcal{N} agrégats de fluide de vecteur composition $\phi_{\alpha}^{(n)}$. Le transport de la PDF dans l'espace physique est simulé par le transport des agrégats d'une cellule du maillage à une autre causée par le transport par la vitesse moyenne

et par la diffusivité turbulente : ce sont les *processus intercellulaires*. Le transport de la PDF dans l'espace des concentrations est lui, simulé par la variation des concentrations dans chaque agrégat de fluide par le mélange et la réaction chimique : ce sont les *processus intracellulaires*. On calcule les changements de la PDF f_ϕ séquentiellement [47]. Les étapes de l'algorithme sont les suivantes :

1. **Processus intercellulaire** : pour simuler les processus intercellulaires, on déplace un certain nombre d'agrégats de fluide d'une cellule à l'autre. Ce nombre d'agrégats qui se déplacent pendant un temps Δt dépend, de la vitesse moyenne, de la diffusivité turbulente, et de la taille de la cellule. Les processus intercellulaires sont simulés de la façon suivante :

- Calcul des débits

Dans un premier temps, on calcule les flux d'entrée dans chaque cellule du maillage par convection et par diffusion turbulente. Il entre de la matière soit en provenance de la maille de calcul située à l'ouest, à l'est, au sud et au nord de la cellule. Notons : Q_i^W , Q_i^E , Q_i^S , Q_i^N les flux provenant respectivement des cellules situées à l'ouest, à l'est, au sud et au nord de la cellule considérée (Voir figure 2.1).

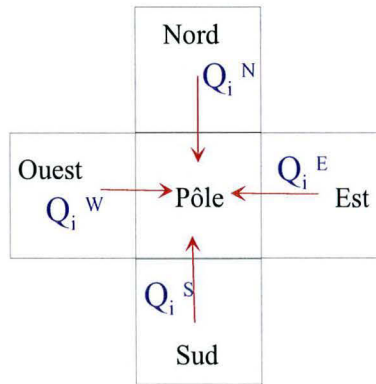


FIG. 2.1 – Echange intercellulaire

- Calcul du nombre d'agrégats échangé

En fixant le pas de temps Δt , on calcule le nombre d'agrégats N_i^j de fluide qui entrent dans la cellule d'indice i par convection et diffusion turbulente :

$$N_i^j = \text{int} \left[\frac{Q_i^j \Delta t}{V_i} \mathcal{N} \right], j = W, E, S, N$$

$\text{int}[\dots]$ est la partie entière.

V_i est le volume de la cellule d'indice i .

Q_i^j est le débit total (convection par vitesse moyenne et diffusion turbulente) qui entre dans la cellule d'indice i provenant de la cellule j .

\mathcal{N} est le nombre d'agrégats représentatif dans la cellule. Ce nombre ne dépend pas du volume de la cellule.

- Tirage au sort

A présent que l'on connaît le nombre de particules qui proviennent de chaque maille voisine, il faut effectuer l'échange inter-cellulaire des agrégats de fluide. On tire au sort les N_i^W agrégats provenant de la maille située à l'ouest. Pour cela on tire aléatoirement N_i^W entiers compris entre 1 et \mathcal{N} à l'aide d'un générateur de nombres aléatoires. Cette suite de nombres entiers sont les indices des agrégats de la maille située à l'ouest qui vont remplacer les agrégats d'indices $1, \dots, N_i^W$ de la maille d'indice i . Ensuite, on tire au sort les N_i^E agrégats provenant de la maille située à l'est. On tire aléatoirement N_i^E entiers compris entre 1 et \mathcal{N} . Cette suite de nombre entiers sont les indices des agrégats de la maille située à l'est qui vont remplacer les agrégats d'indices $N_i^W + 1 \dots, N_i^W + N_i^E$ de la maille d'indice i . On effectue la même procédure pour les agrégats provenant du nord et du sud. Pour finir, on tire au sort les $N_i^{Restant} = \mathcal{N} - N_i^W - N_i^E - N_i^N - N_i^S$ de la maille d'indice i qui restent dans la maille d'indice i .

On a ainsi simulé les échanges inter-cellulaire de matière convection et diffusion turbulente.

2. **Processus intracellulaire dû au mélange à petites échelles et à la réaction chimique** Nous avons utilisé le modèle IEM (Intéraction par Echange avec la Moyenne). On calcule alors le vecteur moyen des concentrations dans la cellule i :

$$\langle \phi \rangle_i = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \phi_i^{(n)} \quad (2.61)$$

Ensuite, le vecteur de composition est calculé pour la cellule considérée en intégrant l'équation :

$$\frac{d\phi^{(n)}}{dt} = \frac{1}{\tau_\phi} \left(\langle \phi \rangle_i - \phi_i^{(n)} \right) + S_\alpha \left(\phi^{(n)} \right) \quad (2.62)$$

S_α est le terme de réactions chimiques.

Nombre d'agrégats \mathcal{N}

Dans le cas d'un problème axisymétrique, le volume de chaque maille est différent. Notons r le rayon et z l'axe du maillage. Considérons un maillage dont la discrétisation selon ces deux axes est régulière de pas d'espace Δr selon le rayon et Δz selon l'axe z . Notons r_1 le plus petit rayon du maillage et r_2 le plus grand rayon. Le volume représenté dans les mailles de rayons $r_i = r_1 + i \Delta r$ est $V_i = \Delta z \Pi \left((r_i + \Delta r)^2 - r_i^2 \right)$, $i = \{0, \dots, n_z - 1\}$. Ce volume est varié en fonction de i , c'est à dire lorsque l'on considère un rayon différent. Le volume des mailles proches de l'axe sont plus petits que ceux à la périphérie externe du réacteur. Pour que l'algorithme soit conservatif au niveau du bilan de matière, il faut que chaque agrégat de fluide dans les différentes cellules représente la même quantité de fluide dans les cellules proche de l'axe et dans les cellules à la périphérie externe du réacteur. Ainsi, on fixe un nombre d'agrégat différent dans chaque maille. Si \mathcal{N} est le nombre maximal d'agrégat contenu dans les mailles de rayons r_2 , le nombre d'agrégat par maille ne sera pas le même lorsqu'on change de rayon. Ainsi, le nombre d'agrégats

pour le rayon r_i vaut $\mathcal{N}_i = \frac{\left((r_i + \Delta r)^2 - r_i^2 \right)}{\left(r_2^2 - (r_2 - \Delta r)^2 \right)}$. Nous utiliserons cette description pour les deux cas traités plus loin où l'écoulement est considéré comme un problème axisymétrique.

Programmation

La résolution de la PDF jointe de la composition par l'algorithme à tir aléatoire a été faite à partir d'un code Fortran écrit au laboratoire. Ce code est limité à deux dimensions spatiales permettant de résoudre des problèmes axisymétriques comme celui développé par Roekaerts [49]. De plus, le maillage doit être de type structuré et orthogonal. Ceci entraîne des restrictions sur les problèmes que l'on peut résoudre.

2.5 Apport de la thèse en ce qui concerne la simulation d'un écoulement avec réaction de précipitation

L'utilisation des méthodes PDF pour résoudre des problèmes de l'industrie chimique est déjà avancée bien que très peu démocratisée et encore limitée au monde universitaire. Des cas de précipitation [35–37, 43], d'agglomération [18], de polymérisation [21, 22] ont déjà été traités et leur nécessité a été prouvée. Dans le domaine de la précipitation, Fox [43] a particulièrement contribué à l'utilisation de cette approche d'un point de vue simulation numérique mais il ne s'est pas penché sur toute la problématique de la validation. Cette thèse propose donc l'application de l'approche PDF à un réacteur industriel ainsi qu'une validation de chaque étape du modèle.

Ce genre de problème est difficile à valider dans la mesure où l'erreur entre le résultat final numérique et les résultats expérimentaux (distribution des tailles de cristaux) résulte de l'addition d'erreurs sur le calcul des vitesses moyennes, de la diffusivité turbulente, du mélange aux échelles inférieures à la maille mais surtout de la cinétique de réaction. Il est donc impossible de savoir si la différence entre les résultats provient de la cinétique ou d'une erreur trop importante dans le calcul de l'écoulement. Dans le cas d'un réacteur tubulaire, Pipino [42] a validé la méthode PDF pour une réaction acido-basique et de la précipitation du sulfate de Barium en négligeant croissance et agglomération. Ce réacteur simple est bien différent des réacteurs industriels qui sont souvent des cuves agitées. Marchisio [37] s'est intéressé à un réacteur de précipitation industriel qui admet d'autre part des similitudes avec le réacteur agité. Ce réacteur utilisé pour limiter la brisure est adapté à des produits fragiles aux cisaillements. Il souligne que les méthodes de mesures qu'il utilise dans son travail ne sont pas suffisantes pour valider complètement ses calculs. De notre côté, nous proposons une démarche séquentielle qui est censée valider chaque étape du calcul et d'estimer les erreurs successives. Ce travail a été fait en collaboration avec le département de Génie Chimique du Politecnico di Torino en Italie et plus précisément avec l'équipe du Professeur Baldi et Dr. Barresi où Marchisio a préparé son doctorat. La validation du code se fait grâce à la comparaison du calcul et des résultats expérimentaux des manipulations suivantes :

1. Mesure des champs de vitesses dans le réacteur Taylor-Couette par Anémométrie Doppler Laser pour la validation du calcul de l'écoulement.
2. Mesure de la concentration d'un scalaire passif en plusieurs points du réacteur lors de l'injection par fluorescence laser pour valider l'hypothèse de diffusivité turbulente.
3. Expérimentation avec la réaction test iodure-iodate pour valider la modélisation du mélange à petite échelle.

4. Expérimentation de la précipitation du sulfate de baryum pour la validation finale.

Il faut à présent préciser que les points 1 et 2 ont été réalisés à Nancy lors de cette thèse, le point 3 a été fait en collaboration étroite entre Nancy et Turin et le point 4 a été réalisé préalablement à Turin par Marchisio.

Avant toute chose, le chapitre 3 va fournir une validation préliminaire de l'approche par la comparaison à des expériences très complètes réalisée par Antoine [2] en turbulence de grille.

Chapitre 3

Validation des fermetures en turbulence de grille

Sommaire

3.1	Expérience de panache d'Antoine	78
3.1.1	Corrélations obtenues par Antoine	80
3.2	Fermetures	84
3.2.1	Terme de diffusivité turbulente	85
3.2.2	Terme de diffusion moléculaire	87
3.3	Simulation	88
3.3.1	Résultats	88
3.3.2	Sensibilité du champ de la variance en fonction de C_ϕ	93
3.3.3	Conclusion du chapitre	94

NOMENCLATURE DU CHAPITRE 3

a	coefficient de la droite $r_{(C)}^2/M^2$ en fonction de z/M	-
C	concentration en traceur	$mol.l^{-1}$
C_m	concentration en traceur sur l'axe	$mol.l^{-1}$
C_μ	constante du modèle $k - \epsilon$	-
C_ϕ	rapport de la dissipation du scalaire sur la dissipation de la turbulence	-
C_∞	concentration en traceur à dilution totale	$mol.l^{-1}$
d	diamètre de l'injecteur	m
e	exponentielle	-
H	côté de la section carrée de la veine fluide	m
\vec{j}	vecteur unitaire normal à l'axe de la veine fluide	-
k	énergie cinétique turbulente	$J.kg^{-1}$
\vec{k}	vecteur unitaire dans l'axe de la veine fluide	-
ln	logarithme népérien	-
M	côté du motif carré de la grille générant la turbulence	m
$r_{(C)}$	rayon de demi-concentration	m
r_{γ^2}	rayon de demi-variance de la concentration	m
R	rayon de la grille de calcul	m
Re_M	nombre de Reynolds de la grille	-
Re_{inj}	nombre de Reynolds de l'injecteur	-
Re_{λ_g}	nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor	-
Sc_T	nombre de Schmidt turbulent	-
u	vitesse dans l'axe de la veine fluide	$m.s^{-1}$
v	vitesse transversale dans la veine fluide	$m.s^{-1}$
w	vitesse transversale dans la veine fluide	$m.s^{-1}$
z	abscisse dans la direction \vec{k}	m

Symboles grecs

δ	diamètre des cylindres qui constituent la grille	m
Γ_T	diffusivité turbulente	$m^2.s^{-1}$
γ	écart-type de la concentration	$mol.l^{-1}$
γ_m	écart-type de la concentration sur l'axe de la veine fluide	$mol.l^{-1}$
Δr	pas d'espace dans la direction r	s
Δt	pas de temps du calcul des processus intercellulaires	s
Δt_μ	pas de temps du calcul des processus intracellulaires	s
Δz	pas d'espace dans la direction z	s
ϵ	taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	$W.kg^{-1}$

ζ	une propriété caractéristique quelconque	-
η	rayon adimensionnel $\eta = r/r_{\langle C \rangle}$	-
η'	rayon adimensionnel $\eta' = r/r_{\gamma^2}$	-
λ_g	échelle de Taylor	m
ν_T	viscosité cinématique turbulente du fluide	$m^2.s^{-1}$
ρ	masse volumique du fluide	$kg.m^{-3}$
τ_ϕ	constante globale de temps de la dissipation du scalaire	s

Opérateurs sur A

$\langle A \rangle$	opérateur moyenne statistique
A'	fluctuation de la valeur A autour de la moyenne $\langle A \rangle$

Nombres adimensionnels

$\frac{Re_M}{\nu}$	=	nombre de Reynolds de maille
$Re_{inj} = \frac{v \delta}{\nu}$		nombre de Reynolds de l'injecteur
$Re_\lambda = \frac{v' \lambda}{\nu}$		nombre de Reynolds turbulent à l'échelle λ
$Sc_T = \frac{\nu_T}{\Gamma_T}$		nombre de Schmidt turbulent

Le **chapitre 2** vient de présenter une méthode de simulation des écoulements réactifs qui consiste à calculer la Joint-Composition PDF à partir d'un écoulement l'écoulement connu. Dans ce chapitre, nous nous proposons de valider uniquement le calcul de la Joint-composition PDF en écoulement parfaitement déterminée de la turbulence de grille. De nombreux travaux présentent des résultats expérimentaux décrivant la dispersion de scalaires dans des écoulements dits de turbulence de grille parmi lesquels se trouvent ceux de Warhaft [51,52], Bennani [7,8], Antoine [2]. La dénomination "turbulence de grille" désigne un écoulement bien particulier obtenu en forçant un fluide de vitesse uniforme et unidirectionnelle à traverser un grillage orthogonal à la direction du fluide. Ces écoulements ont été très étudiés du fait de leur simplicité. En effet, ils sont généralement homogènes (vitesse uniforme) et la turbulence y est quasi-isotrope. Les travaux expérimentaux disponibles dans la littérature donnent la vitesse moyenne et la variance de la vitesse en aval de la grille, ce qui permet de connaître les caractéristiques k et ϵ de la turbulence. De plus, les travaux cités plus haut fournissent des résultats soit sur un traceur passif ou sur la température. Dans ce chapitre, nous allons utiliser les résultats expérimentaux d'Antoine [2] obtenus au Laboratoire de Mécanique et Thermique Avancées (Nancy). Dans un écoulement de turbulence de grille, un traceur est injecté et se disperse sous forme de panache. Antoine a obtenu des corrélations expérimentales qui modélisent l'écoulement en aval d'une grille et donnant accès à k et ϵ en chaque point du maillage de calcul. Nous utiliserons ces valeurs pour résoudre l'équation de transport de la Joint-Composition PDF. Dans le cas de la dispersion d'un panache de colorant dans l'eau dans un écoulement de turbulence de grille, les résultats numériques obtenus sont alors comparés avec les corrélations obtenues expérimentalement par Antoine qui décrivent le champ de la concentration moyenne et de sa variance. Cette comparaison permettra d'ajuster les paramètres des modèles et de fournir une première validation de notre code FORTRAN.

3.1 Expérience de panache d'Antoine

Un schéma succinct du dispositif expérimental d'Antoine [2] est donné par la figure 3.1. L'écoulement étudié est un écoulement turbulent dans une veine fluide de section carrée de côté $H = 63 \text{ mm}$ placée en aval d'une grille. La grille est constituée de barreaux cylindriques de diamètre $\delta = 2 \text{ mm}$. La taille de maille de la grille est $M = 10 \text{ mm}$. Il peut-être intéressant de noter que sa solidité qui est la fraction de surface bloquée par la grille vaut : 0,36. En ce qui concerne l'écoulement, la vitesse moyenne est homogène dans la veine fluide et vaut : $\langle u \rangle = 1,2 \text{ m.s}^{-1}$. On peut définir le nombre de Reynolds de grille (calculé avec la dimension caractéristique du maillage de la grille) qui vaut : $Re_M = \frac{\langle u \rangle M}{\nu} = 12000$. Le panache est généré en injectant un contaminant passif : une solution aqueuse de Rhodamine B à $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ au moyen d'un injecteur placé à l'aval de la grille à une distance $30 M$. L'injecteur est un tube de diamètre $d = 2 \text{ mm}$ placé au centre de la veine d'essai. Le colorant est injecté sans sur-vitesse dans l'écoulement afin d'éviter les phénomènes de cisaillement. La valeur du nombre de Reynolds à l'injection (calculé avec la dimension caractéristique de l'injecteur) est : $Re_{inj} = \frac{\langle u \rangle d}{\nu} = 2400$. Nous avons choisi de valider nos calculs à partir de ces expériences car l'injection se fait, suffisamment loin de la grille, dans la zone de turbulence de grille (loi puissance) établie. Les expériences de Bennani [7,8] (qui sont plus intéressantes du point de vue du Génie de la Réaction Chimique car il a étudié

la dispersion des scalaires réactifs avec des réactions de cinétiques plus ou moins rapides) n'ont pas pu nous servir de validation car l'injection, d'où l'on doit commencer le calcul, se situe au niveau de la grille où l'écoulement n'est pas encore établi et les caractéristiques de l'écoulement sont inconnues.

Antoine mesure simultanément les composantes de vitesse longitudinale u selon la direction dirigée par le vecteur \vec{k} (voir figure 3.1) et de la vitesse transversale v selon la direction dirigée par le vecteur \vec{j} et la concentration C en Rhodamine. Les mesures de vitesses sont obtenues par une technique d'Anémométrie Doppler Laser bi-composante et la mesure de concentration est obtenue par Fluorescence Induite par Laser. La mesure se fait dans le même volume de mesure créé par l'intersection de faisceaux laser. Le flux lumineux récupéré contient les informations utiles à la mesure des vitesses et de la concentration ce qui permet d'avoir une mesure synchronisée de la concentration et des vitesses. Le principe des ces deux techniques de mesures est rappelé au chapitre 4.

La mesure simultanée de u , v et C permet d'obtenir après un traitement du signal :

- les composantes moyennes $\langle u \rangle$, $\langle v \rangle$, $\langle C \rangle$,
- les variances $\langle u'^2 \rangle$, $\langle v'^2 \rangle$, $\langle C'^2 \rangle$,
- les corrélations croisées $\langle u'v' \rangle$, $\langle u'C' \rangle$, $\langle v'C' \rangle$.

Ces résultats permettent donc d'accéder à l'énergie cinétique turbulente k , à son taux de dissipation ϵ , aux profils spatiaux de concentration moyenne $\langle C \rangle$ et de sa variance $\langle C'^2 \rangle$ et au flux turbulents $\langle u'C' \rangle$, $\langle v'C' \rangle$.

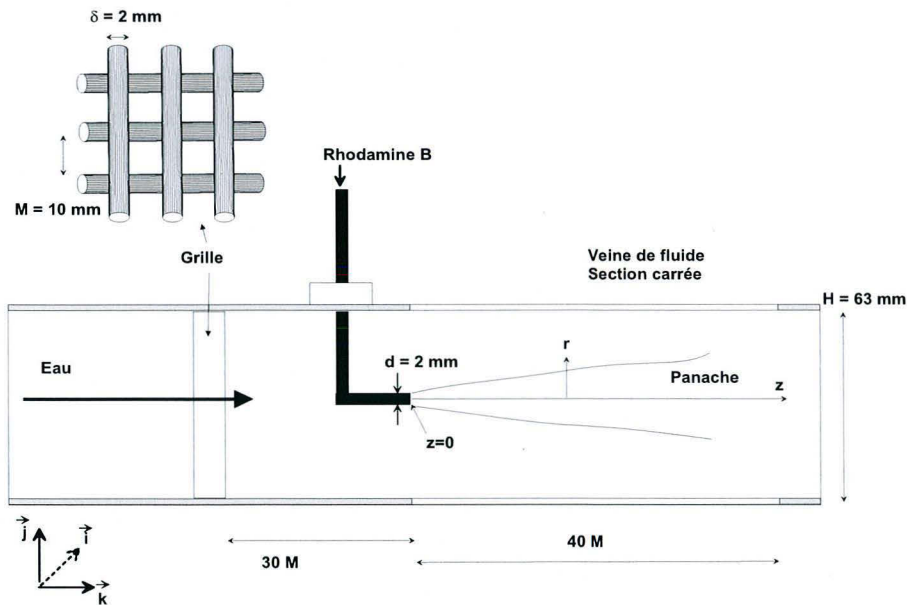


FIG. 3.1 – Schéma de la veine fluide d'Antoine et de l'injection du Panache.

3.1.1 Corrélations obtenues par Antoine

Les mesures des vitesses longitudinales et transversales par anémométrie ont permis à Antoine de déduire des corrélations décrivant les grandeurs caractéristiques de l'écoulement et du développement du panache. Ce paragraphe récapitule les corrélations en question. L'écoulement est constant dans les directions transversales (les effets de bord sont négligeables) alors que les caractéristiques de la turbulence décroissent (loi de type puissance) lorsqu'on s'éloigne de la grille longitudinalement. En ce qui concerne la concentration dans le panache, le problème est considéré comme axisymétrique et des corrélations traduisent le développement longitudinal et transversal du panache.

Champ des vitesses et de turbulence

L'écoulement a une vitesse moyenne homogène dirigée dans le sens de l'écoulement $\langle u \rangle = 1,2 m.s^{-1}$. Les composantes moyennes transversales sont nulles. La turbulence est quasi-isotrope ce qui permet de supposer que les variances des vitesses sont égales :

$$\langle u'^2 \rangle \simeq \langle v'^2 \rangle \simeq \langle w'^2 \rangle \quad (3.1)$$

L'évolution axiale de la variance de la vitesse longitudinale obéit à une loi de type puissance exprimée par la relation 3.2.

$$\frac{\langle u'^2 \rangle}{\langle u \rangle^2} = 0,1116 \left(\frac{z}{M} \right)^{-1,2} \quad (3.2)$$

L'évolution longitudinale de l'énergie cinétique turbulente donnée par la relation 3.5 se déduit de la corrélation 3.2 en supposant l'isotropie. Le profil longitudinal de l'énergie cinétique turbulente est d'ailleurs représenté sur la figure 3.2.

$$k = \frac{3}{2} \langle u'^2 \rangle \quad (3.3)$$

$$= \frac{3}{2} \langle u \rangle^2 \left(\frac{z}{M} \right)^{-1,2} \quad (3.4)$$

$$= 0,2056 \left(\frac{z}{M} \right)^{-1,2} \quad (3.5)$$

D'autre part, l'énergie cinétique turbulente évolue selon l'équation 3.6. Où ϵ est le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente. Pour déterminer ϵ à partir des corrélations données par Antoine, on utilise l'hypothèse de Taylor (ou de champ figé) qui assimile la dérivée particulaire (dérivée temporelle en suivant le fluide) au produit de la vitesse moyenne et du gradient local comme le montre la relation 3.7.

$$\frac{Dk}{Dt} = -\epsilon \quad (3.6)$$

$$\frac{D}{Dt} \simeq \langle u \rangle \frac{d}{dz} \quad (3.7)$$

Ainsi, le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente se déduit donc facilement de la relation 3.5 et est finalement donné par la relation 3.10. L'évolution longitudinale de ϵ est représenté

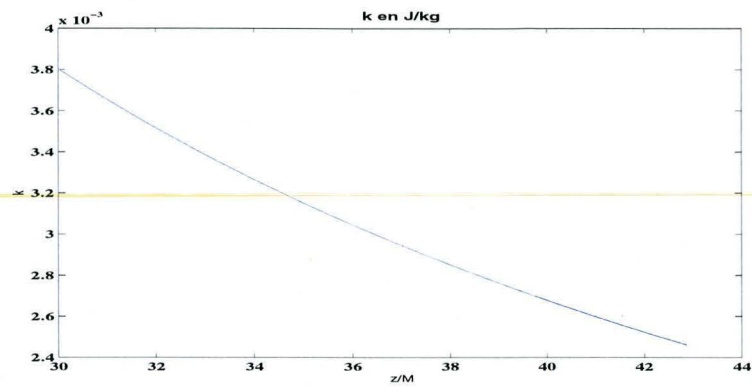


FIG. 3.2 – Profil longitudinal de l'énergie cinétique turbulente k ($J.kg^{-1}$) en fonction de l'abscisse normée z/M .

sur la figure 3.3.

$$\epsilon = -\langle u \rangle \frac{dk}{dz} \quad (3.8)$$

$$= \frac{3}{2} \langle u \rangle^3 \times \frac{1,2}{M} \times 0,1116 \left(\frac{z}{M} \right)^{-2,2} \quad (3.9)$$

$$= 34,71 \left(\frac{z}{M} \right)^{-2,2} \quad (3.10)$$

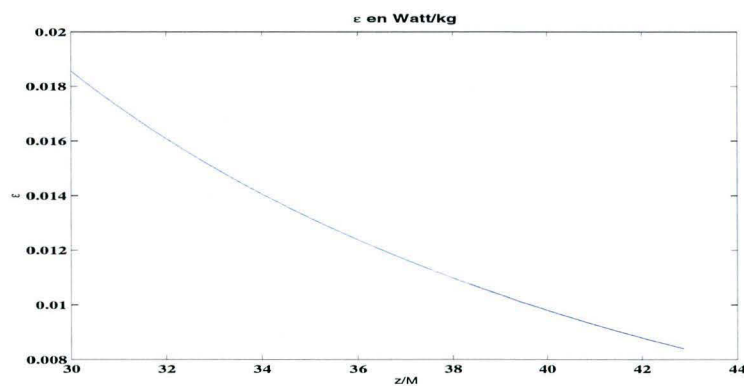


FIG. 3.3 – Profil longitudinal du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ϵ en $Watt.kg^{-1}$ en fonction de l'abscisse normalisée z/M .

Champ de concentration moyenne

La dispersion d'un panache est un phénomène axisymétrique qui dépend donc de l'abscisse z et du rayon r . Antoine a corrélé la concentration sur l'axe de symétrie du panache en fonction de l'abscisse z . Puis, il a corrélé le profil radial des concentrations qui a un comportement auto-similaire.

- L'évolution longitudinale de la concentration moyenne sur l'axe de symétrie du panache, notée $\langle C_m \rangle$ est une hyperbole. La concentration $\langle C_m \rangle^*$ est une valeur normée par rapport à la valeur maximale enregistrée qu'Antoine n'a pas rappelé. La courbe $y = 1/\langle C_m \rangle^*$ en fonction de $x = z/M$ est une droite dont Antoine a déterminé la pente et l'ordonnée à l'origine données dans la relation 3.11 qui n'est valable que pour $z/M \geq 31,24$. La droite est représentée sur la figure 3.4.

$$z/M \geq 31,24 \quad \frac{1}{\langle C_m \rangle^*} = 4,93 \cdot 10^{-2} \frac{z}{M} - 1,54 \quad (3.11)$$

Il est important de connaître exactement la concentration sur l'axe C_m qui permet de com-

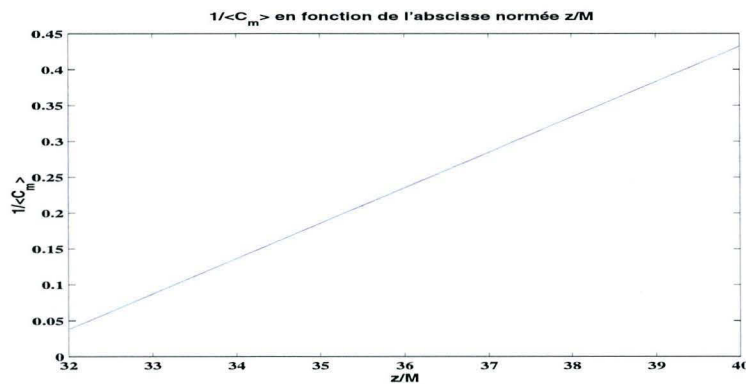


FIG. 3.4 - $y = 1/\langle C_m \rangle^*$ en fonction de $x = z/M$.

parer toutes les corrélations et les résultats numérique. L'annexe B.1 expose la détermination du facteur de correction par lequel la concentration obtenue par la corrélation 3.11 doit être multipliée pour obtenir la concentration moyenne sur l'axe réelle en $mol.l^{-1}$. Ce facteur multiplicatif vaut $corr = 7,92 \cdot 10^{-8}$.

- Les profils transversaux de concentration moyenne sont tout d'abord caractérisés par le rayon de demi concentration noté $r_{\langle C \rangle}$. Ce dernier est défini pour chaque abscisse z comme le rayon pour lequel la concentration moyenne $\langle C \rangle$ atteint la concentration $C_{1/2} = \frac{1}{2} \langle C_m \rangle$: moitié de la concentration sur l'axe de symétrie. Il se trouve que le rayon de demi-concentration au carré augmente linéairement lorsque l'on s'éloigne de la grille. Antoine a déterminé les coefficients de cette droite donnée par la relation 3.12. La droite est représentée sur la figure 3.5.

$$\left(\frac{r_{\langle C \rangle}}{M} \right)^2 = 4,03 \cdot 10^{-2} \frac{z}{M} - 1,28 \quad (3.12)$$

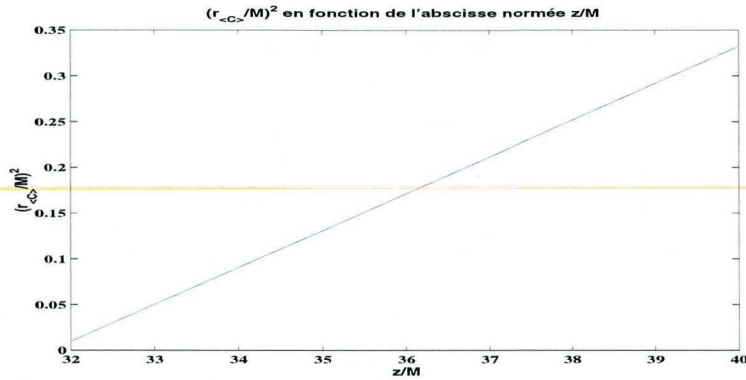


FIG. 3.5 - $y = r_{\langle C \rangle}^2 / M^2$ en fonction de $x = z / M$.

- Les profils transversaux de concentration moyenne sont de forme Gaussienne et la concentration en tout point de coordonnées z et r est donné par la relation 3.13. Ce profil est représenté sur la figure 3.6. Où η est un rayon adimensionnel : $\eta = r / r_{\langle C \rangle}$.

$$\frac{\langle C \rangle}{\langle C_m \rangle} (z) = e^{-\ln 2 \eta^2} \quad (3.13)$$

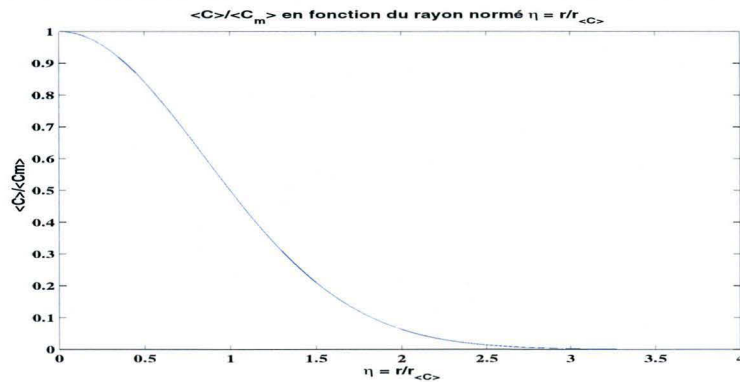


FIG. 3.6 - $y = \langle C \rangle / \langle C_m \rangle$ en fonction de $x = r / r_{\langle C \rangle}$.

L'erreur relative de mesure faite par Antoine sur la concentration est estimée à $\pm 7\%$.

Champ de la variance de la concentration

Plutôt que de considérer le champ de la variance de la concentration $\langle C'^2 \rangle$, on considère la racine carrée ou écart-type de la concentration notée $\gamma = \sqrt{\langle C' \rangle^2}$. Le profil de l'écart-type est similaire à celui de la concentration moyenne. Antoine ne précise pas les valeurs des coefficients

empiriques qui permettent de tracer le profil mais précise qu'il est similaire à celui obtenu par Nakamura [40]. Le dispositif expérimental utilisé par Nakamura est différent de celui utilisé par Antoine et les coefficients empiriques qu'il obtient sont différents du cas d'Antoine. Par conséquent, nous n'avons accès qu'à des allures de profils.

- L'évolution longitudinale de l'écart-type de la concentration sur l'axe de symétrie du panache, notée $\gamma_m = \sqrt{\langle C_m \rangle'^2}$ est une hyperbole. La courbe $y = 1/\gamma_m = 1/\sqrt{\langle C_m \rangle'^2}$ en fonction de $x = z/M$ est donc une droite. Nous vérifierons que nos résultats de calculs vérifient bien ce type de variations.
- Les profils transversaux de l'écart-type de la concentration sont tout d'abord caractérisés par le rayon de demi-variance noté r_{γ^2} . Il est défini pour chaque abscisse z comme le rayon pour lequel la variance de la concentration $\langle C'^2 \rangle$ atteint la moitié de la variance $\frac{1}{2} \langle C'^2 \rangle$ située sur l'axe de symétrie du panache. Il se trouve que le rayon de demi-variance au carré augmente linéairement lorsque l'on s'éloigne de la grille.
- Les profils transversaux de l'écart-type de la concentration sont autosimilaires. C'est à dire que pour toutes les abscisses normées z/M , les courbes γ/γ_m en fonction de l'abscisse normée $\eta' = r/r_{\gamma^2}$ forment des courbes identiques. Nous vérifierons que les résultats obtenus vérifient ce comportement. De plus, d'après une figure fournie par Antoine, nous avons reconstitué l'allure de la courbe que nous tracerons.

L'erreur relative expérimentale faite sur l'écart-type est de $\pm 4\%$.

Champ diffusif

Antoine étudie les champs diffusif par la mesure de $\langle u' C' \rangle$. Il montre qu'il est possible de définir une diffusivité turbulente et que celle-ci est reliée à la dispersion du panache :

$$\Gamma_T = \frac{\langle u \rangle}{4 \ln(2)} \frac{dr_{\langle c \rangle}^2}{dz} \quad (3.14)$$

La diffusivité turbulente est constante car $r_{\langle C \rangle^2}$ en fonction de z est une droite. En remplaçant la valeur du rayon de demi-concentration par la corrélation 3.12, la diffusivité turbulente :

$$\Gamma_T = \frac{\langle u \rangle}{4 \ln(2)} \times M \times a \quad (3.15)$$

Où $a = 4,03 \cdot 10^{-2}$ est le coefficient de la droite $r_{\langle C \rangle^2}/M^2$ en fonction de z/M . Par conséquent,

$$\Gamma_T = \frac{1,2}{4 \ln(2)} \times 0,01 \times 4,03 \cdot 10^{-2} = 1,744 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

3.2 Fermetures

Pour simuler numériquement la dispersion du panache, il faut fermer les termes de diffusion turbulente et de diffusion moléculaire.

3.2.1 Terme de diffusivité turbulente

Comme il a été vu au chapitre précédent, les termes de flux turbulent sont modélisés par l'hypothèse de diffusion turbulente faisant intervenir la diffusivité turbulente Γ_T suivant l'analogie de Reynolds qui dit que la diffusivité turbulente est proportionnelle à la viscosité turbulente. Ainsi, le nombre de Schmidt turbulent est supposé constant :

$$Sc_T = \frac{\nu_T}{\Gamma_T} \simeq 0,7 \quad (3.16)$$

La valeur du nombre de Schmidt est en général proche de 0,7. La viscosité turbulente est calculée en fonction de k et ϵ par la relation 3.17 :

$$\nu_T = C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (3.17)$$

En turbulence développée, C_μ est une constante qui vaut 0,09. Comme le montre Pipino [42], en réalité, C_μ est une fonction d'un nombre de Reynolds microscopique défini à l'échelle de Taylor λ_g et admet une valeur asymptotique de 0,09 pour de grandes valeurs de ce nombre de Reynolds. Le nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor Re_{λ_g} est défini par la relation 3.18 :

$$Re_{\lambda_g} = \frac{u' \lambda_g}{\nu} \quad (3.18)$$

Compte tenu des expressions de l'échelle de Taylor 3.19 :

$$\epsilon = 15\nu \frac{u'^2}{\lambda_g^2} \quad (3.19)$$

et de l'énergie cinétique turbulente 3.20 en turbulence isotrope :

$$k = \frac{3}{2} u'^2 \quad (3.20)$$

le nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor s'exprime selon la relation 3.21 :

$$Re_{\lambda_g} = \frac{\sqrt{60}}{3} \frac{k}{\sqrt{\nu\epsilon}} \quad (3.21)$$

La fonction C_μ en fonction de Re_{λ_g} est une fonction décroissante qui est très sensible pour de faibles nombres de Reynolds comme le montre son allure donnée sur la figure 3.7.

Pour connaître la valeur adéquate de C_μ dans notre cas, le nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor est calculé le long du réacteur et son profil en fonction de z/M est représenté sur la figure 3.8. La valeur de Re_{λ_g} se situe autour de la valeur 57,5 à ± 1 près. La figure 3.7 montre que pour ces valeurs de nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor, la valeur de C_μ est proche de 0,16.

Pour résumer, la détermination de la diffusivité turbulente dépend de la détermination de deux paramètres : Sc_T et C_μ dont le choix peut influencer de façon importante sur la valeur de la diffusivité. Sur la figure 3.9, on compare la valeur de la diffusivité déterminée expérimentalement par Antoine et celles calculées pour différentes valeurs de Sc_T et C_μ . Il apparaît que la valeur qui donne une valeur de la diffusivité turbulente qui correspond le mieux à la valeur expérimentale est celle obtenue avec $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,16$.

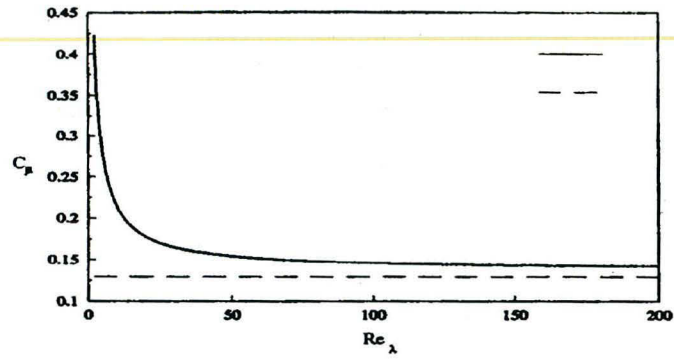


FIG. 3.7 – C_μ en fonction du nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor Re_λ selon Pipino [42]. En ligne continue (—) : modèle proposé; en ligne discontinue (- -) : modèle constant.

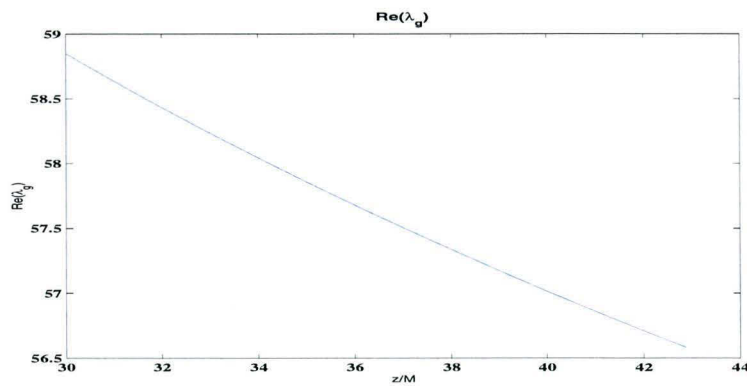


FIG. 3.8 – Nombre de Reynolds microscopique à l'échelle de Taylor le long du réacteur.

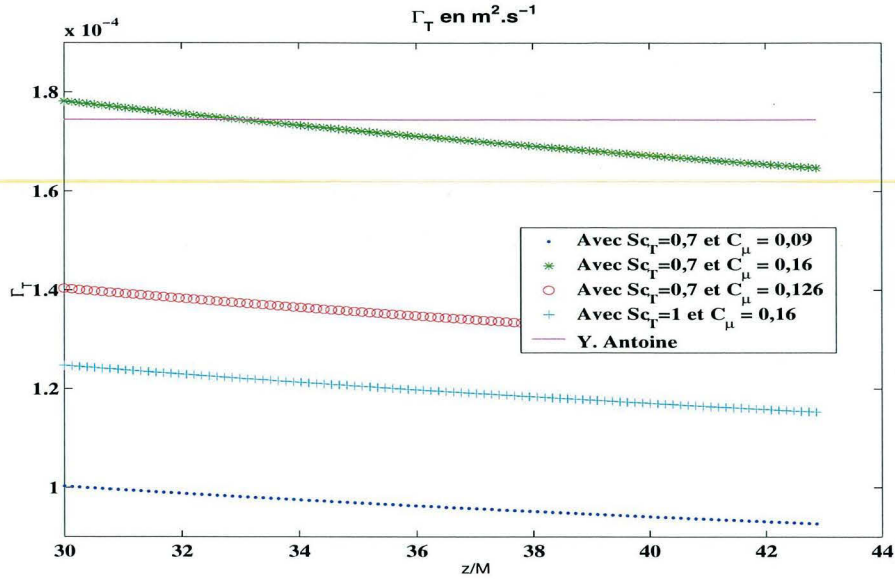


FIG. 3.9 – Diffusivité turbulente Γ_T ($m^2.s^{-1}$) pour différentes valeurs de Sc_T et de C_μ .

3.2.2 Terme de diffusion moléculaire

En ce qui concerne le terme de diffusion moléculaire, nous avons choisi de le modéliser en utilisant le modèle *LMSE* proposé par Dopazo [17] déjà décrit dans le paragraphe 2.3.2. Ce modèle admet un seul paramètre qui est le temps caractéristique de mélange. Nous utilisons le temps préconisé par Pope [46], qui est proportionnel au temps caractéristique de décroissance des fluctuations de vitesses k/ϵ . Le coefficient de proportionnalité est $2/C_\phi$ où C_ϕ est une constante. Ce temps caractéristique de mélange est :

$$\tau_\phi = \frac{2}{C_\phi} \frac{k}{\epsilon} \quad (3.22)$$

avec

$$C_\phi = 2$$

Nous sommes bien conscients que ce modèle ne peut pas rendre compte du phénomène multi-échelle de mélange avec l'utilisation d'une seule constante de temps. D'ailleurs, Pope [46] nous met en garde sur le fait que la constante C_ϕ n'est pas une constante universelle. En effet, cette constante a été déterminée par plusieurs auteurs en turbulence de grille ([33], [60]) et il s'est avéré que selon les cas, les valeurs obtenues pour cette constante varient entre 0,6 et 3,1. De plus, pour une configuration donnée, la valeur peut varier en fonction de la position par rapport à la grille. A ce propos, Pope rapporte que Béguier [6] a fourni des mesures pour trois écoulements en présence de cisaillement (couche limite, écoulement en canal, sillage plan). Il a été montré que pour ces écoulements, la valeur de C_ϕ est égale à 2 à 20% près. Enfin, cette valeur n'est valable qu'en turbulence développée (i.e. pour de grands Reynolds microscopiques) où l'on peut supposer

que les processus de dissipation sont essentiellement contrôlés par les échelles supérieures aux échelles de Batchelor et de Kolmogorov indépendamment de la viscosité et de la diffusion. La valeur de C_ϕ dans notre cas devrait alors être corrigée comme cela a été fait dans le cas de la constante C_μ . Si nous avions les profils expérimentaux exacts de la variance de la concentration, il nous serait possible de caler la valeur de C_ϕ dans ce cas particulier. Ici, nous nous contenterons d'étudier la sensibilité du paramètre C_ϕ sur le profil de la variance.

3.3 Simulation

Le transport du scalaire passif qui est ici, la concentration d'un traceur notée C , est simulé par la résolution de la PDF de la concentration avec le code Fortran développé dans cette thèse. La concentration de Rhodamine à l'injection est égale à $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. On observe expérimentalement que le développement du panache est axisymétrique bien que la veine fluide soit de section carrée. C'est pourquoi, dans le calcul, la veine fluide est assimilée à un cylindre de rayon R de section passante égale à la section carrée de la veine fluide de côté H . Le rayon du cylindre R vérifie donc la relation 3.23 et vaut $R = 0,035 \text{ m}$.

$$\Pi R^2 = H^2 \quad (3.23)$$

Le cylindre représentant la veine fluide est donc un cylindre de rayon $R = 3,5 \text{ M} = 0,35 \text{ m}$ et de longueur $L = 13 \text{ M} = 0,43 \text{ m}$. Ce domaine de calcul est subdivisé selon un maillage axisymétrique structuré dans le plan (z, r) dont les côtés sont orthogonaux 2 à 2 (voir figure 3.10). Leurs dimensions sont respectivement $\Delta z = 0,13 \text{ M} = 0,13 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ et $\Delta r = 0,05 \text{ M} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$. Le pas de temps permettant le calcul du nombre de particules de fluide qui changent de maille par convection et diffusion turbulente est $\Delta t = 10^{-4} \text{ s}$. Ce pas de temps vérifie la contrainte, donnée par la relation 3.24, qui dit que le calcul est valide si pendant un pas de temps la quantité de matière qui est convectée d'une maille à une autre est inférieure à la quantité totale de fluide contenue dans une maille.

$$\Delta t > \frac{\Delta z}{\langle u \rangle} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ s} \quad (3.24)$$

Le pas de temps $\Delta t_\mu = 10^{-5} \text{ s}$ permettant de calcul des échanges entre les particules de fluide d'une même maille est pris 10 fois inférieur à Δt .

3.3.1 Résultats

Le calcul du réacteur se fait à l'aide d'un schéma numérique transitoire en initialisant au départ la concentration à 0. Le calcul est poursuivi après que le régime permanent soit atteint. Le régime permanent est atteint au bout de 3 s (temps de la simulation) et le calcul est interrompu au bout de 4 s. Nous avons écrit les résultats des champs de concentrations moyenne et de la variance pour plusieurs temps de calcul dans des fichiers. Les résultats numériques admettent un bruit numérique important. Comme cela est prouvé dans l'annexe B.2, il peut être réduit sans trop augmenter le temps de calcul en calculant la moyenne des résultats obtenus pour plusieurs temps de calculs. Ensuite, trois valeurs du paramètre C_μ ont été testées : $C_\mu = 0,09$, $C_\mu = 0,16$ et une valeur intermédiaire $C_\mu = 0,126$. Les résultats sont comparés aux corrélations d'Antoine

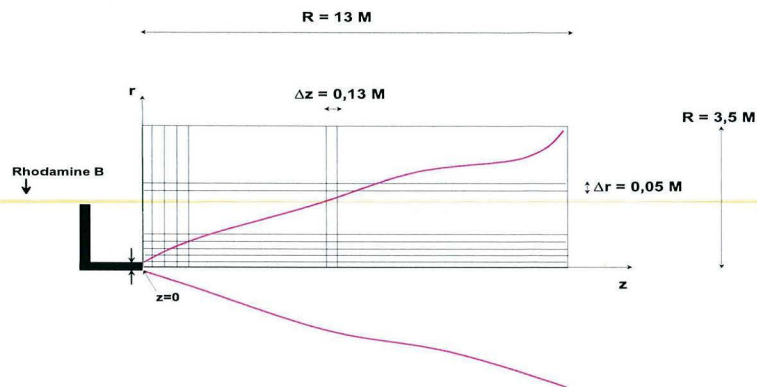


FIG. 3.10 – Maillage du domaine de calcul du panache dans la veine fluide.

dans l'annexe B.3 et ils montrent que les profils de concentration les plus proches de l'expérience sont ceux obtenus avec la valeur $C_\mu = 0,126$. Cette valeur est différente de 0,16 qui permettait de calculer une diffusivité turbulente plus proche de celle déterminée expérimentalement. Cette différence peut provenir d'un biais sur la corrélation 3.15 qui permet de déterminer la diffusivité turbulente. Les résultats obtenus avec la valeur $C_\mu = 0,126$ donnant les meilleurs résultats comparés aux résultats d'Antoine sont présentés ici :

- on vérifie que le bilan de matière est vérifié lors du calcul. Pour cela, on calcule la concentration moyenne sur le disque d'abscisse z , C_{tot} en fonction de z . Cette fonction doit en principe être une constante dont la valeur est la concentration moyenne de mélange $C_\infty = 7,92 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ (voir formule B.1 dans l'annexe B.1). La figure 3.11 représente la fonction C_{tot} en fonction de z/M .

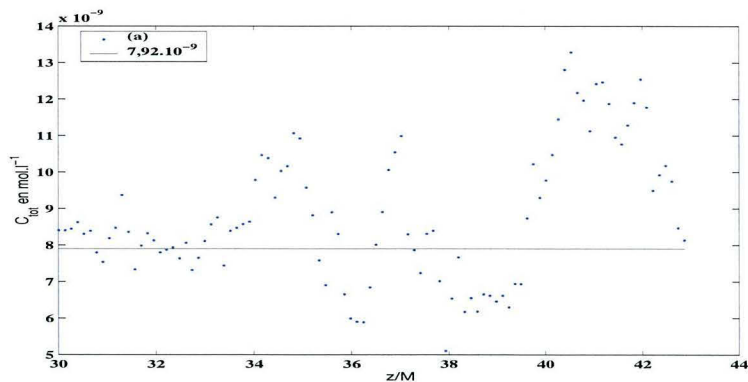


FIG. 3.11 – Concentration moyenne sur le disque de rayon R : C_{tot} en fonction de z/M . $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,126$.

- on calcule l'inverse de la concentration sur l'axe de symétrie du panache $1/\langle C_m \rangle$ et on la trace en fonction de z/M . La courbe obtenue est une droite bruitée (partie supérieure de

la figure 3.12) dont on calcule la droite de moindres carrés qui l'on compare à la droite obtenue expérimentalement par Antoine (partie inférieure de la figure 3.12).

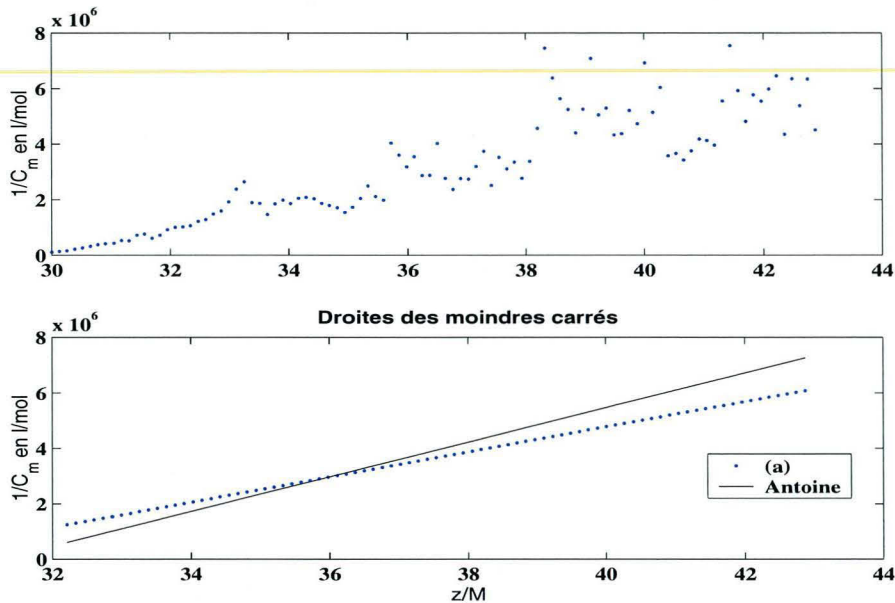


FIG. 3.12 – $1/\langle C_m \rangle$ en fonction de z/M . $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,126$.

- pour chaque abscisse normée z/M , on recherche les deux rayons du maillage r_i et r_{i+1} pour lesquels les concentrations C_i et C_{i+1} encadrent la moitié de la concentration sur l'axe $C_{i+1} \leq \frac{1}{2} \langle C_m \rangle \leq C_i$. Le rayon de demi-concentration est calculé par interpolation linéaire entre ces deux valeurs du rayon. On peut alors tracer la grandeur $r_{(C)}^2/M^2$ en fonction de l'abscisse normée z/M (partie supérieure de la figure 3.13). La courbe obtenue est une droite bruitée dont on calcule la droite de moindres carrés qui l'on compare à la droite obtenue expérimentalement par Antoine (partie inférieure de la figure 3.13).
- on trace pour toutes les valeurs de z/M , $\langle C \rangle / \langle C_m \rangle$ en fonction du rayon normé $\eta = r/r_{(C)}$. On compare ces courbes à la gaussienne 3.13 préconisée par Antoine, Comme le montre la figure qui suit.
- on peut tracer de façon analogue, les courbes pour la variance de la concentration (voir figures 3.15, 3.16, 3.17. Ce traitement permettra de quantifier la sensibilité du paramètre C_ϕ sur la forme du champ de la variance des concentrations. On peut constater que le bruit numérique est largement supérieur que bruit expérimental (7% sur la concentration).

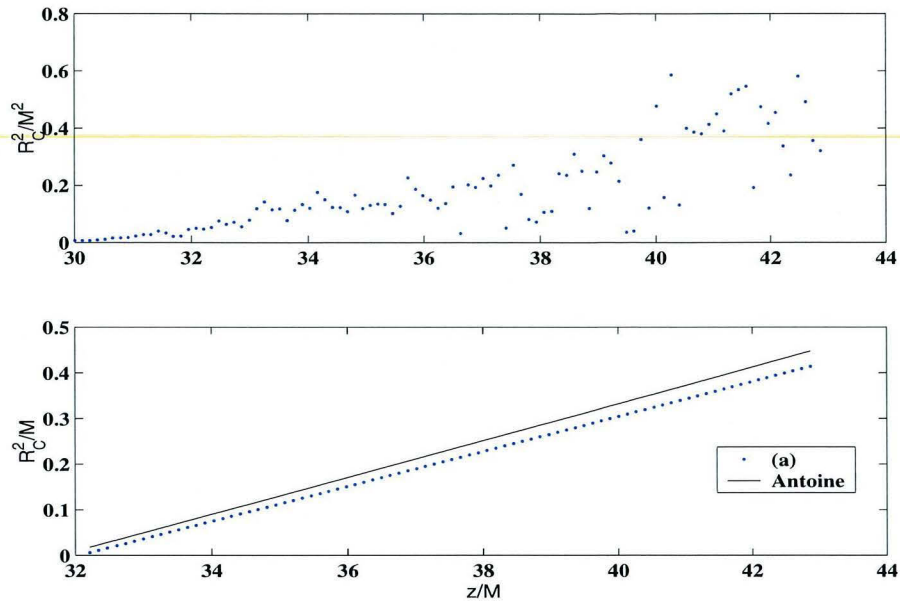


FIG. 3.13 - $r_{(C)}^2/M^2$ en fonction de z/M . $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,126$

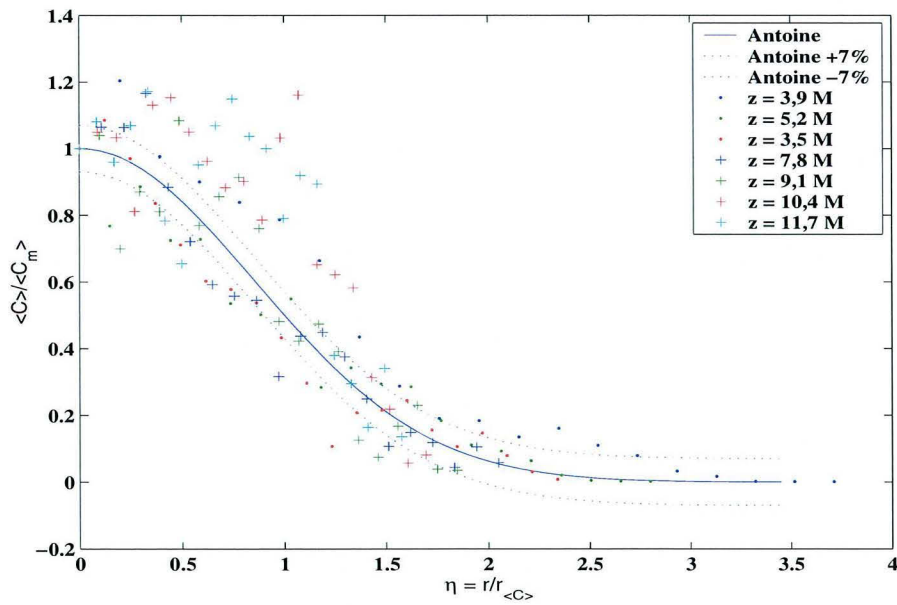


FIG. 3.14 - $\langle C \rangle / \langle C_m \rangle$ en fonction de $\eta = r/r_{(C)}$. $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,126$

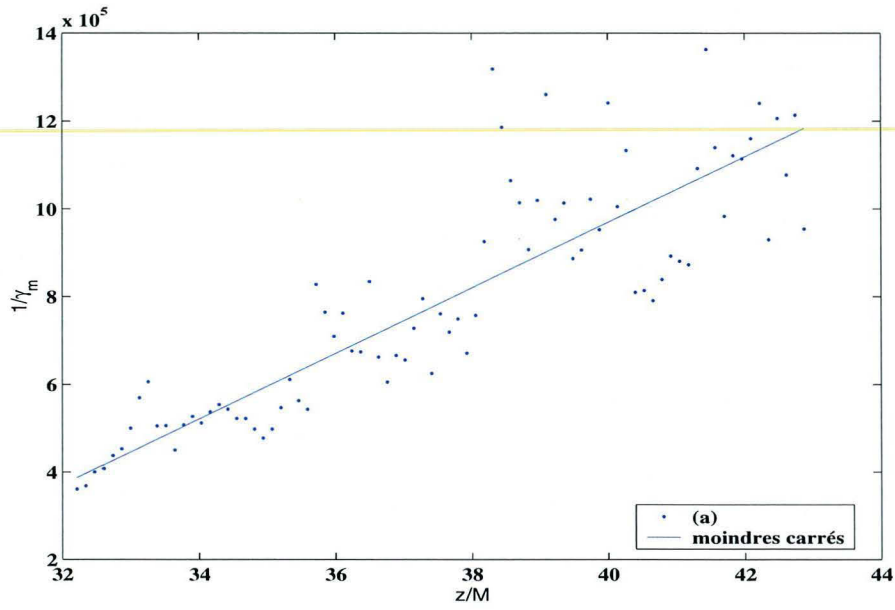


FIG. 3.15 - $1/\gamma_m$ en fonction de z/M . $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,126$

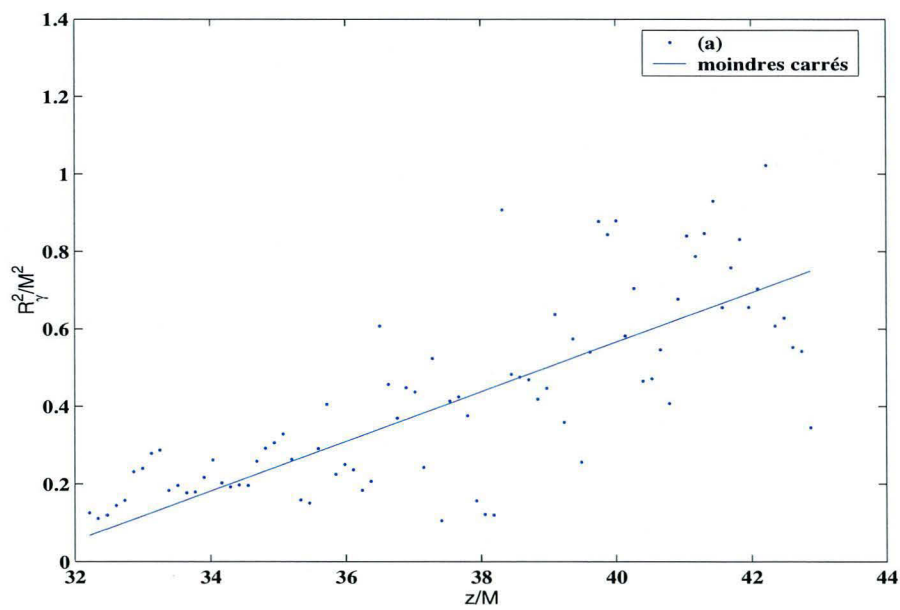


FIG. 3.16 - $r_{\gamma_2}^2/M^2$ en fonction de z/M . $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,126$

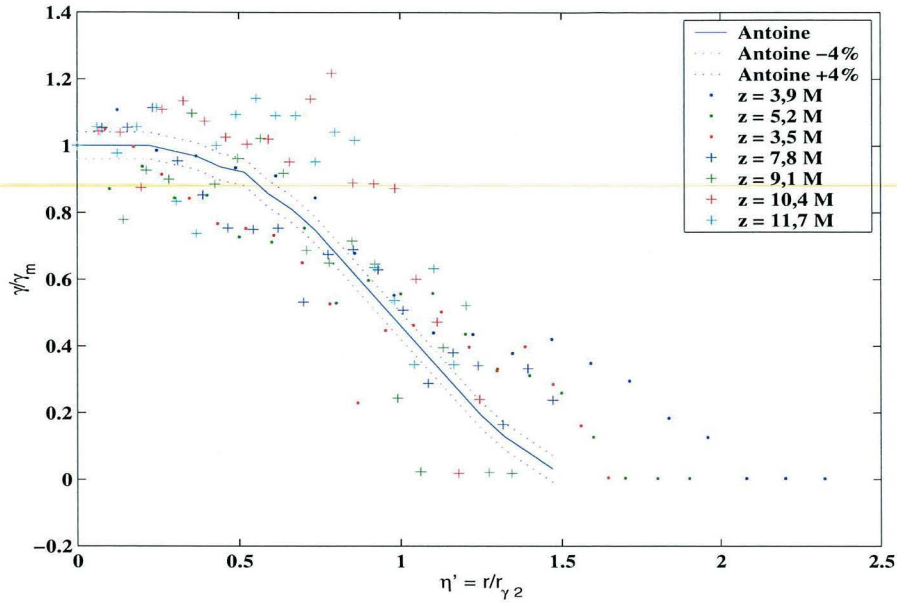


FIG. 3.17 – γ/γ_m en fonction de $\eta = r/r_{\gamma_2}$. $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,126$

3.3.2 Sensibilité du champ de la variance en fonction de C_ϕ

Quelle que soit la valeur de C_ϕ , le champ des concentrations moyennes ne change pas en théorie. En pratique, les résultats sont sensiblement différents comme le montre l'ensemble de figures 3.18. L'ensemble de figures 3.18 représentent $1/\langle C_m \rangle$ en fonction de z/M ; $r_{\langle C \rangle}^2/M^2$ en fonction de z/M . La courbe (a) représente les résultats obtenus pour $C_\phi = 1,5$. La courbe (b) représente les résultats obtenus pour $C_\phi = 2$ et la courbe (c) représente les résultats obtenus pour $C_\phi = 2,5$. En revanche, le choix de C_ϕ influe sur le champ de la variance de la concentration. Nous allons comparer le champ de la variance pour trois valeurs de ce paramètre : 1,5 ; 2 et 2,5. L'ensemble de figures 3.19 représente $1/\langle \gamma_m \rangle$ en fonction de z/M . La figure de droite de l'ensemble 3.19 représente $r_{\gamma_2}^2/M^2$ en fonction de z/M . La courbe (a) représente les résultats obtenus pour $C_\phi = 1,5$; la courbe (b) représente les résultats obtenus pour $C_\phi = 2$ et la courbe (c) représente les résultats obtenus pour $C_\phi = 2,5$.

L'ensemble de figures 3.20 représentent $\langle \gamma/\gamma_m \rangle$ en fonction de z/M pour les trois valeurs de C_ϕ : en haut $C_\phi = 1,5$; au milieu $C_\phi = 2$ et en bas $C_\phi = 2,5$. Les trois courbes ont la même allure que celle donnée par Antoine. Cependant, il est difficile de conclure sur la sensibilité du champ de la variance lorsque l'on change la valeur de la C_ϕ . Le bruit numérique est du même ordre que l'effet que produit le changement de ce paramètre sur la champ de la variance. Il est donc inutile de vouloir caler le paramètre C_ϕ que nous prendrons à partir de maintenant toujours égale à sa valeur classique : $C_\phi = 2$.

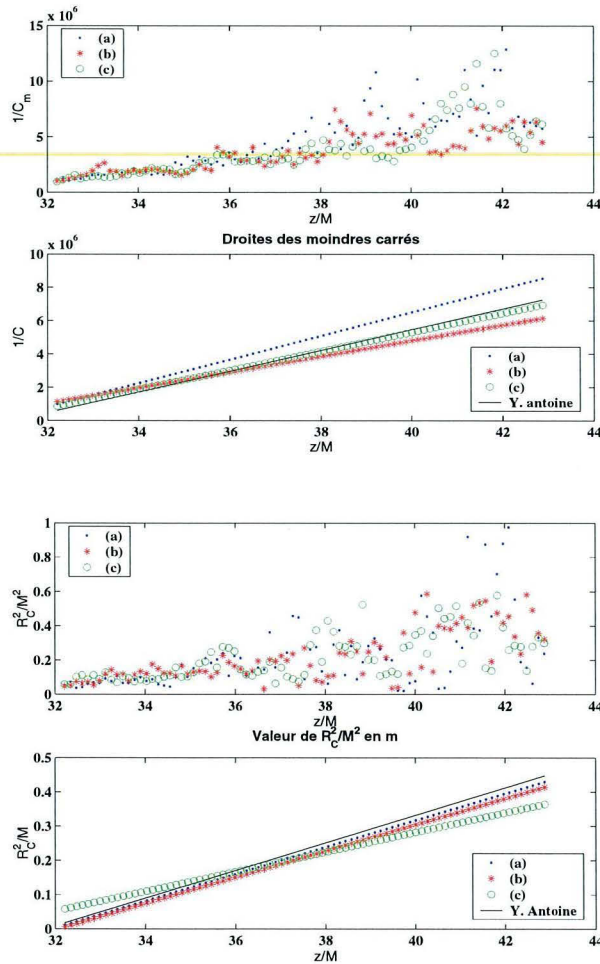


FIG. 3.18 – Effet de la valeur de C_ϕ sur le champ de la concentration moyenne. (a) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 1,5$. (b) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2$. (c) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2,5$.

3.3.3 Conclusion du chapitre

Nous avons validé le calcul du transport de la Joint-Composition PDF dans le cas de la dispersion d'un panache en turbulence de grille. Cette validation a montré que l'on obtenait un bon accord du champ des concentrations moyennes en utilisant la valeur 0,7 classique pour un nombre de Schmidt turbulent et en fixant la constante C_μ du modèle $k - \epsilon$ selon le nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor. En revanche, faute de résultats quantitatifs sur le champ de la variance de la concentration, il n'a pas été possible de déterminer la valeur adéquate de la constante C_ϕ pour cet écoulement. Nous avons néanmoins déterminé la sensibilité de la variance pour une variation de ce paramètre. La sensibilité est inférieure au bruit numérique et le calage

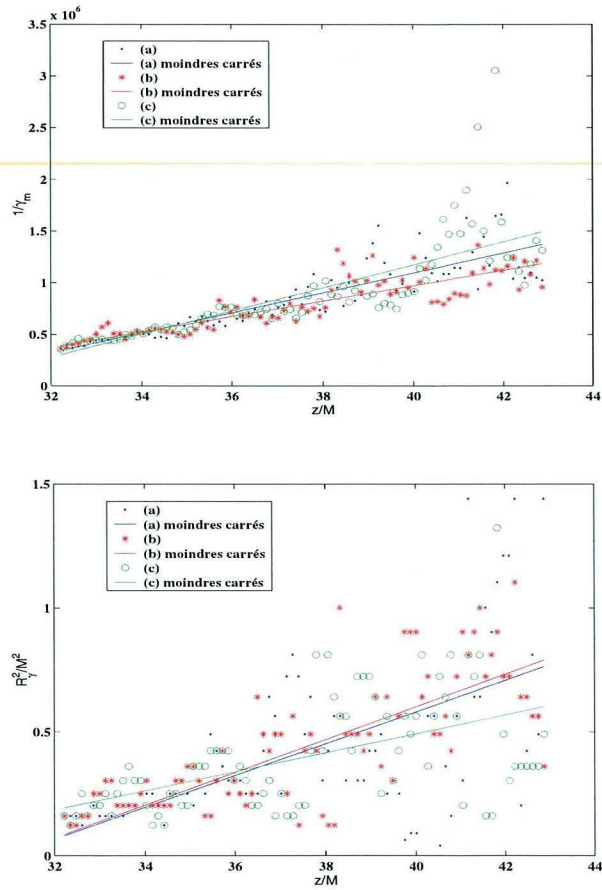


FIG. 3.19 – Effet de la valeur de C_{ϕ} sur le champ de la variance moyenne de la concentration. (a) : $Sc_T = 0,7$, $C_{\mu} = 0,126$, $C_{\phi} = 1,5$. (b) : $Sc_T = 0,7$, $C_{\mu} = 0,126$, $C_{\phi} = 2$. (c) : $Sc_T = 0,7$, $C_{\mu} = 0,126$, $C_{\phi} = 2,5$.

de ce paramètre serait de toute façon illusoire.

Après ce travail de validation sur un écoulement simple et connu, nous allons valider chaque étape du calcul d'un réacteur semi-batch de précipitation de type Taylor-Couette. Ce travail est présenté dans les chapitres 4 et 5. Le chapitre 4 présente le dispositif expérimental et les techniques de mesures utilisées ainsi que les résultats obtenus. Le chapitre 5 présente la confrontation des résultats expérimentaux avec les résultats des simulations.

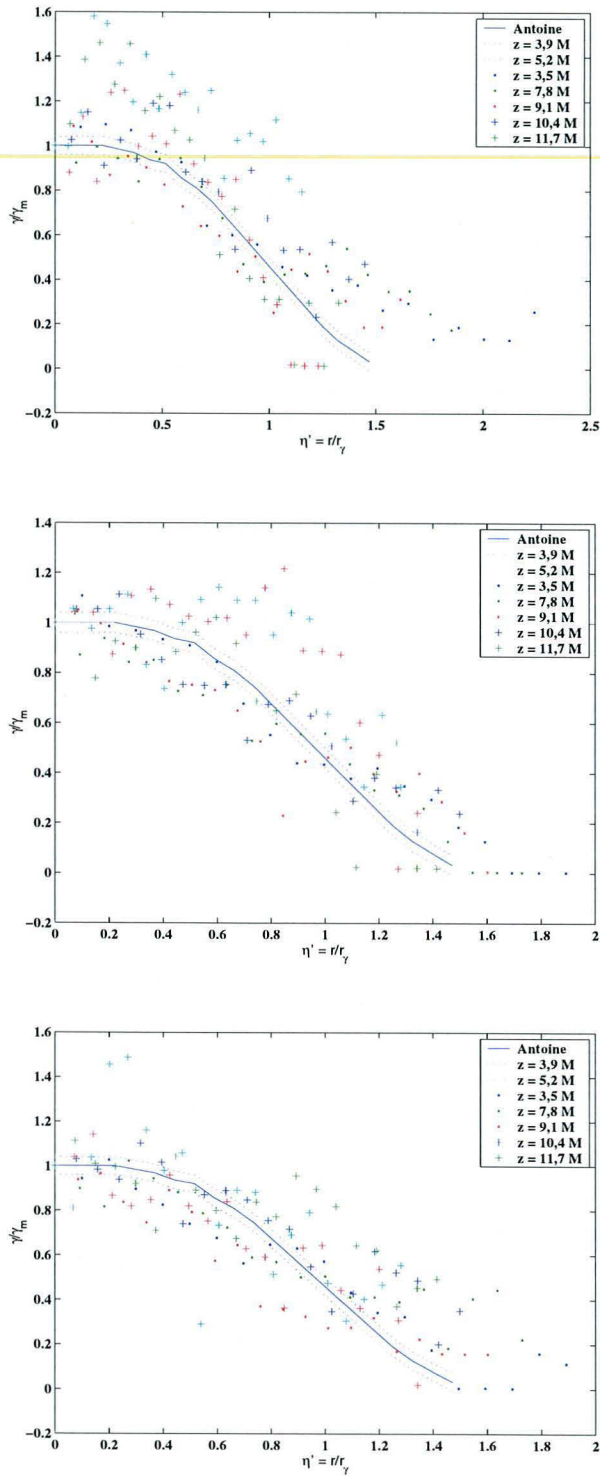


FIG. 3.20 – Effet de la valeur de C_ϕ sur le champ de la variance de la concentration. (en haut) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 1,5$. (au centre) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2$. (en bas) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2,5$.

Chapitre 4

Etude expérimentale pour la validation du calcul d'un réacteur semi-batch de type Taylor-Couette

Sommaire

4.1	Le réacteur semi-batch de type Taylor-Couette	100
4.2	Etude hydrodynamique dans le réacteur	102
4.2.1	Les régimes d'écoulements dans une cellule circulaire de Couette	102
4.2.2	La Nappe Laser pour la visualisation	107
4.2.3	Déterminaton du champ de vitesse par Anémométrie Doppler Laser	109
4.2.4	Résultats expérimentaux	113
4.3	Mesure de la dispersion d'un traceur par Fluorescence Induite par Laser	124
4.3.1	Que veut-on mesurer ?	124
4.3.2	Mesure de la concentration par Fluorescence Induite par Laser (FIL)	124
4.3.3	Résultats	128
4.4	Utilisation du système réactif Iodure-Iodate	129
4.4.1	But des expériences	129
4.4.2	Principe des expériences	130
4.4.3	Conditions expérimentales et résultats	132
4.5	La réaction de précipitation du sulfate de baryum dans le réacteur semi-batch de Taylor-Couette	134
4.5.1	La manipulation	134
4.5.2	Remarque sur le choix de conditions opératoires	134

NOMENCLATURE DU CHAPITRE 4

C	concentration de la solution en traceur	$mol.l^{-1}$
C^*	concentration normalisée en traceur	-
C_∞	concentration après mélange total	$mol.l^{-1}$
C_{max}	concentration maximale qui peut être mesurée par FIL	$mol.l^{-1}$
d	espace annulaire	m
d_v	diamètre moyen en volume des cristaux	m
d_{43}	diamètre moyen en volume calculé à partir des moments	m
H	hauteur du réacteur de Taylor-Couette	m
h_i	profondeur immergée de l'injecteur	m
I_e	intensité lumineuse émise	$W.m^{-2}$
I_i	position de l'injecteur ($i = 1, 2, 3, 4$)	m
I_{2bis}	position de l'injecteur	m
k	énergie cinétique turbulente	$J.kg^{-1}$
K_3	constante de l'équilibre de formation de l'ion tri-iodure	$l^{-1}.mol$
K	constante de proportionnalité	$V.J^{-2}.m^2$
m	entier	#
N	vitesse de rotation	$tr.min^{-1}$
r	rayon	m
r_1	rayon du cylindre intérieur du réacteur Taylor-Couette	m
r_2	rayon du cylindre extérieur du réacteur Taylor-Couette	m
Re	nombre de Reynlods	-
Re_C	nombre de Reynlods de transition	-
Re_ω	nombre de Reynlods de transition	-
Re_q	nombre de Reynlods de transition	-
Re_t	nombre de Reynlods de transition	-
Re_f	nombre de Reynlods de transition	-
t_{inj}	temps d'injection	s
Ta	nombre de Taylor	-
T	température du fluide	K
u_θ	vitesse azimutale du fluide	$m.s^{-1}$
u_z	vitesse axiale du fluide	$m.s^{-1}$
u_r	vitesse radiale du fluide	$m.s^{-1}$
V	volume de mesure	m^3
X_S	indice de ségrégation	-
Y	sélectivité en iode	-
Y_{ST}	sélectivité en iode à ségrégation totale	-
z	cote	m

Symboles grecs

δ	diamètre de l'injecteur	m
ϵ_1	coefficient d'extinction à la longueur d'onde λ_1	$mol^{-1}.l^{-1}$
ϵ_2	coefficient d'extinction à la longueur d'onde λ_2	$mol^{-1}.l^{-1}$
η	rapport des rayons des cylindres du réacteur	-
θ	angle azimutal	rad
λ	longueur d'onde	m
λ_1	longueur d'onde	m
λ_2	longueur d'onde	m
σ_{max}	sursaturation maximale	-
$\tau_{\phi,2}$	temps caractéristique de décroissance de la ségrégation	s
ϕ	rendement quantique	-
Ω	vitesse angulaire	$rad.s^{-1}$

Opérateurs sur A

$\langle A \rangle$	opérateur moyenne statistique
A'	fluctuation de la valeur A autour de la moyenne $\langle A \rangle$

Nombres adimensionnels

$$Re = \frac{vD}{\nu} \quad \text{nombre de Reynolds}$$

Notations

ALD	Anémométrie Laser Doppler
CF	Couette Flow
FIL	Fluorescence induite par Laser
LDA	Laser Doppler Anemometer
LIF	Laser Induced Fluorescence
TVF	Taylor Vortex Flow
TF	Turbulent Flow
VF	Vortex Flow

La validation de la résolution de l'équation de transport de la Joint-Composition PDF vient d'être faite au **chapitre 3** dans le cas du transport d'une espèce non réactive dans un écoulement de turbulence de grille. Cette validation permet de s'assurer que le code de calcul écrit en langage FORTRAN ne comporte pas d'erreurs informatiques. L'écoulement en turbulence de grille s'éloigne des écoulements ayant lieu dans des réacteurs industriels beaucoup plus complexes où la turbulence est souvent anisotrope. La validation complète du calcul concerne dans notre cas un réacteur industriel, le réacteur Taylor-Couette, constitué de deux cylindres coaxiaux dont le cylindre interne tourne pour assurer l'agitation créant le mélange. La validation complète du calcul d'un tel réacteur de précipitation engendrant un écoulement complexe permettra entre autre de savoir quels sont les modèles ou étapes de calcul qui doivent être le mieux calés pour obtenir une bonne prédiction de la distribution en taille. En effet, plusieurs hypothèses sont formulées pour résoudre numériquement les équations de Reynolds et de transport de la Joint-Composition PDF et chacune doit être validée séparément. Ce chapitre présente les différentes mesures réalisées qui permettent la validation de chaque hypothèse. Il débute par la présentation du réacteur étudié. Puis, une section présente les mesures de champs de vitesse par anémométrie Doppler-Laser qui permettront de valider le calcul de l'écoulement par une méthode RANS. Des mesures de concentration par LIF dans lesquelles on suit l'évolution de la concentration après injection d'un traceur sans réaction chimique sont également présentées et permettront de valider le calcul de la PDF sans réaction chimique. Enfin, les résultats obtenus avec le système de deux réaction compétitives parallèles iodure-iodate et en précipitation du sulfate de baryum seront utilisées pour la validation du calcul de PDF avec réaction chimique.

4.1 Le réacteur semi-batch de type Taylor-Couette

Le réacteur semi-batch de Taylor-Couette a été choisi pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ce réacteur est utilisé pour des applications industrielles et notamment dans le domaine de la fabrication de solides divisés par précipitation [27]. Il a pour avantage de mélanger correctement tout en générant de faibles cisaillements. Ce réacteur est bien adapté pour des applications de précipitation lorsqu'on veut agglomérer tout en limitant la brisure. Plus généralement, il est destiné à des applications où la suspension pourrait être altérée par des contraintes mécaniques comme dans le cas d'applications biomédicales [1]. De plus, ce réacteur a l'avantage de s'approcher conceptuellement (l'agitateur est un cylindre) de la cuve agitée bien plus utilisée pour des applications de précipitation. Dans une cuve agitée, les écoulements sont parfois calculés avec des modèles axisymétriques (la géométrie de l'agitateur n'est pas prise en compte). Le calcul correct ne peut se faire qu'en trois dimensions avec des maillages très fins pour tenir compte de la géométrie exacte de l'agitateur. Le réacteur de type Taylor-Couette a l'avantage d'être le siège d'écoulements axisymétriques et permanents dans certaines conditions qui peuvent être calculés par notre code PDF.

Le réacteur Taylor-Couette, dont un schéma est donné sur la figure 4.1, est constitué de deux cylindres concentriques : un cylindre intérieur rotatif en téflon et un cylindre extérieur fixe en verre de rayons respectifs $r_1 = 41 \text{ mm}$ et $r_2 = 55 \text{ mm}$. La hauteur des deux cylindres : $H = 205 \text{ mm}$ confère au dispositif un rapport de forme $H/d = 14/205 \simeq 14,64$. Le cylindre intérieur est entraîné par un moteur à vitesse variable Ω . Les vitesses de rotation disponibles

vont de 35 tr.min^{-1} à 1000 tr.min^{-1} avec une précision de 5 tr.min^{-1} . Un injecteur est plongé

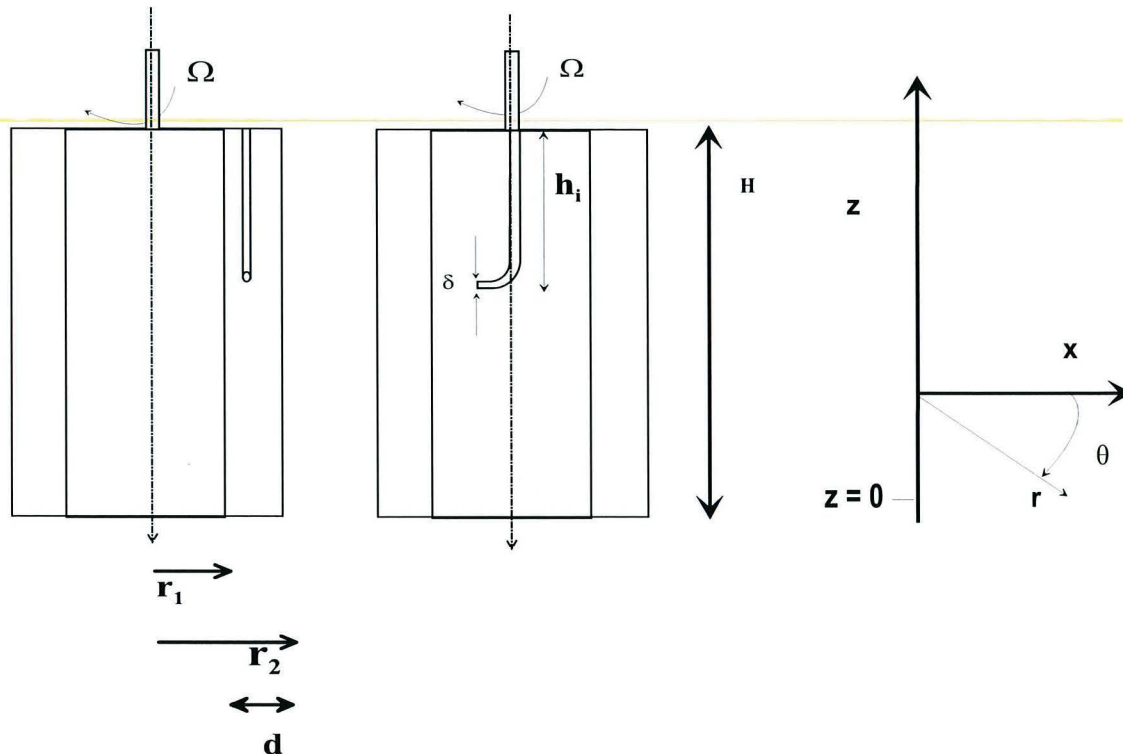


FIG. 4.1 – Schéma du réacteur de type Couette

à une profondeur variable h_i dans l'espace annulaire. La présence d'un injecteur est nécessaire à l'introduction d'un des réactifs de précipitation, l'autre étant déjà dans le réacteur (mode semi-batch ou semi-continu). Quatre positions de l'injecteur seront étudiées. Leur position sont représentées sur la figure 4.2 et leur côte sont données dans le tableau 4.6.

Position de l'injecteur	Hauteur d'immersion h_i	Côte de l'injecteur z_i
I_1	$h_1 = 0 \text{ mm}$	$z_1 = 205 \text{ mm}$
I_2	$h_2 = 70 \text{ mm}$	$z_2 = 135 \text{ mm}$
I_3	$h_3 = 92 \text{ mm}$	$z_3 = 113 \text{ mm}$
I_4	$h_4 = 102,5 \text{ mm}$	$z_4 = 102,5 \text{ mm}$

TAB. 4.6 – Les 4 positions étudiées de l'injecteur.

Un autre injecteur diamétralement opposé est aussi disponible. L'écoulement sera observé dans un plan méridien unique situé $3/4$ de tour après le premier injecteur puis $1/4$ de tours après le deuxième diamétralement opposé au premier. On pourra vérifier ainsi l'axisymétrie. Les injecteurs sont des tubes d'acier inoxydable de diamètre intérieur δ de 1 mm dont l'extrémité

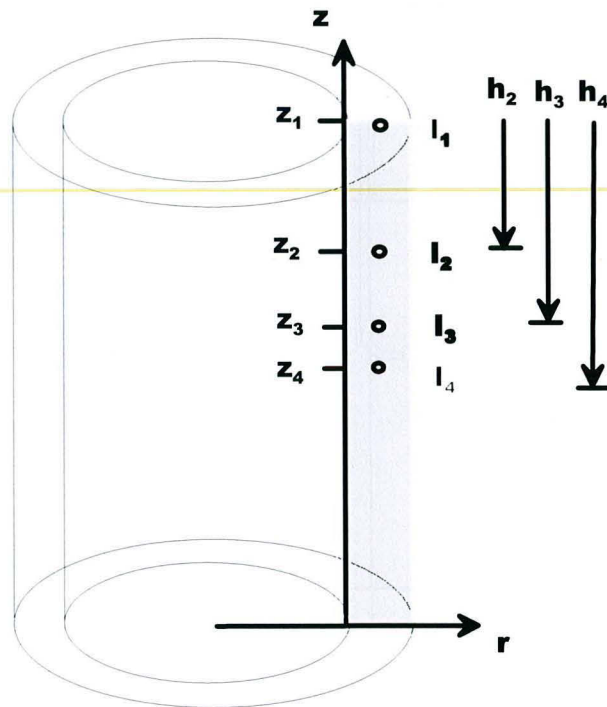


FIG. 4.2 – Les 4 positions de l’injecteur étudiées.

plongante est courbée pour que l’injecteur suive l’écoulement azimuthal (direction selon θ). Le réacteur est placé dans une boîte de *plexiglass* carrée remplie d’eau comme le montre la photo 4.3. Ce dispositif limite les phénomènes de distorsions optiques pour l’Anémométrie Laser Doppler (ALD) et la Fluorescence Induite par Laser (FIL) décrites aux paragraphes 4.2.3 et 4.3 . De plus, une fenêtre en quartz est placée en dessous du réacteur qui permet d’illuminer un plan méridien du réacteur par une nappe laser.

4.2 Etude hydrodynamique dans le réacteur

Avant la présentation des résultats expérimentaux, nous ferons une rapide revue des différents régimes d’écoulement décrits dans la littérature. Ensuite, les moyens d’investigation de l’écoulement (visualisation par nappes laser et Anémométrie Laser Doppler) seront présentés avant de fournir les principaux résultats expérimentaux.

4.2.1 Les régimes d’écoulements dans une cellule circulaire de Couette

Les écoulements dans les cellules de Couette ont largement été étudiés [11, 13, 14, 16, 19, 24, 54–56, 61] dans le passé et de nombreux travaux ont permis d’identifier différents régimes et

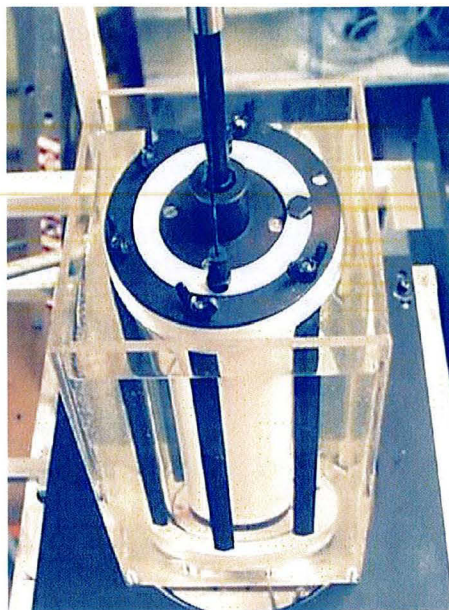


FIG. 4.3 – Réacteur de type Couette et sa boîte à eau.

d'en étudier les transitions. Pour débiter ce chapitre, une brève description des différents régimes d'écoulements habituellement observés est donnée. Les écoulements de Couette sont générés dans l'espace annulaire formé par deux cylindres coaxiaux pouvant être animés d'un mouvement de rotation. De nombreuses études [11, 13, 14, 16, 19, 24, 54–56, 61] ont permis de décrire les différents régimes pouvant s'établir en fonction des vitesses de rotation du cylindre intérieur et de la géométrie du réacteur. Cette bibliographie très riche est synthétisée dans un article de référence de Kataoka [28]. Notre étude se limite aux écoulements créés par le mouvement du cylindre intérieur, le second restant immobile et sans flux axial de matière (i.e. pas d'alimentation à l'une des deux extrémités). Les différents régimes d'écoulements rencontrés dans les réacteurs circulaires de Couette sont recensés par ordre croissant de vitesse de rotation pour lesquelles ils sont observés.

- Écoulement de Couette (Couette Flow : CF)

Pour de faibles vitesses de rotation restant en dessous d'une valeur critique, l'écoulement axisymétrique laminaire est constitué d'une succession de couches de fluide concentriques ayant une vitesse décroissante lorsque l'on se déplace radialement du cylindre intérieur vers le cylindre extérieur. Ce régime d'écoulement est appelé écoulement de Couette (Couette Flow : CF). Cette gamme de vitesse de rotation est celle utilisée par les rhéomètres.

- Régime de Taylor (Taylor Vortex Flow : VF)

À partir d'une vitesse de rotation critique, cet écoulement devient instable. Cette transition conduit à un écoulement laminaire constitué de boucles de recirculation toroïdales comme la montre la figure 4.4. Ce régime d'écoulement est appelé régime de Taylor en mémoire du fameux physicien qui, le premier, a étudié cette transition, appelée : Taylor Vortex Flow

(VF). Lorsque la vitesse de rotation augmente, cet écoulement devient instable et laisse place à d'autres types d'écoulement.

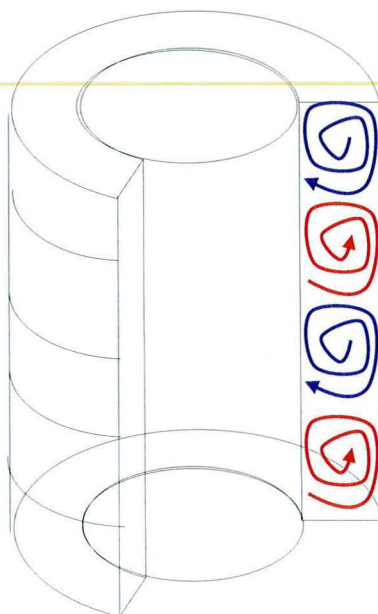


FIG. 4.4 – Tourbillons de l'écoulement de Taylor laminaire (VF).

- Wavy Vortex Flow (WVF)

L'instabilité du régime de Taylor conduit à un écoulement dépendant du temps où l'écoulement de Taylor est déformé par des vagues se propageant azimuthalement. Cet écoulement périodique est connu sous le nom de : Wavy Vortex Flow (WVF). Les transitions supérieures conduisent à des écoulements dont les vagues se propagent avec une ou plusieurs fréquences.

- Turbulent Vortex Flow (TVF)

Lorsque la vitesse augmente, l'écoulement évolue vers un écoulement stationnaire turbulent constitué de tourbillons analogues à ceux observés en régime de Taylor (VF). Les tourbillons sont analogues à ceux observés en régime de Taylor (VF) avec de fortes fluctuations de vitesse caractéristiques du régime turbulent. Cet écoulement est appelé : Turbulent Vortex Flow (TVF).

- Turbulent Flow (TF)

Enfin, la vitesse atteint une dernière transition au delà de laquelle la turbulence est totalement développée et engendre la destruction de toute structure tourbillonnaire. Ce régime est appelé : Turbulent Flow (TF)

Pour chaque transition de régime d'écoulement brièvement décrit ci-dessus, il existe une valeur caractéristique adimensionnelle de Taylor et de Reynolds. Ces différentes transitions sont détaillées dans le paragraphe suivant.

Transition : Couette - Taylor et nombre de Taylor

En 1923, Taylor [56] développe une approche, basée sur l'analyse linéaire, qui permet de déterminer la transition de l'écoulement de Couette vers l'écoulement de Taylor. Elle repose sur la résolution analytique de l'écoulement de Couette qui met en évidence que les forces centrifuges sont plus importantes près du cylindre intérieur que vers le cylindre extérieur. Ce gradient est l'origine de l'instabilité puisque le fluide a tendance à être éjecté radialement du cylindre intérieur vers le cylindre extérieur. Lorsque la vitesse de rotation est suffisamment faible, les forces visqueuses sont plus importantes que les forces centrifuges et l'écoulement de Couette est stable. Au delà de cette transition, l'écoulement résulte de la superposition de l'écoulement de Couette et d'un mouvement hélicoïdal tournant autour des axes des tourbillons. Trois nombres adimensionnels sont utilisés pour caractériser la transition :

- le nombre de Reynolds : $Re = \frac{r_1 \Omega d}{\nu}$
- le nombre de Taylor : $Ta = \frac{r_1 \Omega^2 d^3}{\nu^2}$
- le nombre de Reynolds modifié : $Re_m = \sqrt{Ta} = Re \left(\frac{d}{r_1} \right)^{1/2}$

Taylor détermina le nombre de Taylor de transition Ta_C pour des cylindres infiniment longs ($d \ll H$) : il vaut $Ta_C = 1,708$ pour des espaces annulaires infiniment fins ($d/r - 1 \ll 1$) et sa valeur tend à croître lorsque le rapport $\frac{d}{r_1}$ augmente. Une bonne approximation du nombre de Ta_C [56] en fonction du rapport des rayons $\eta = \frac{r_1}{r_2}$ pour un rapport $\frac{d}{r_1}$ fini est donné par la relation (4.1) :

$$Ta_C = \frac{d}{r_1} \left(\frac{\pi^4 (1 + d/2r_1)}{0,0571 (1 - 0,652d/r_1) + 0,00056 (1 - 0,652d/r_1)^{-1}} \right)^2 \quad (4.1)$$

Ce qui équivaut, en terme de nombre de Reynolds, à un Re_C qui vérifie :

$$Re_C = \frac{\pi^4 (1 + d/2r_1)}{0,0571 (1 - 0,652d/r_1) + 0,00056 (1 - 0,652d/r_1)^{-1}} \quad (4.2)$$

Transitions supérieures

La théorie développée par Taylor permet de déterminer correctement le nombre de Taylor critique Ta_c et par déduction le nombre de Reynolds critique Re_C mais ne permet pas de prédire les transitions supérieures. Stuart, Watson [61] et Davey [13] ont calculé l'écoulement de Taylor en tenant compte des effets de non linéarités dues aux perturbations. L'écoulement axisymétrique de Taylor devient instable lorsqu'on augmente la vitesse de rotation, conduisant à un écoulement instationnaire. Les limites des tourbillons de Taylor forment des courbes en S qui se déplacent comme des vagues se déplaçant azimutalement. Le second nombre de Reynolds critique Re_w dépend du rapport des rayons $\eta = \frac{r_1}{r_2}$. Coles [11] étudia l'écoulement ondulatoire tourbillonnaire par visualisation pour un rapport $\eta = 0,874$. Il a prouvé qu'il existe plusieurs solutions stables pour un nombre de Reynolds donné selon l'historique du nombre de Reynolds (i.e. selon les conditions initiales de mises en régime) ressemblant à un phénomène d'hystérèse. Il classa les écoulements par leur nombre de tourbillons (N) et le nombre de vagues (m). Davey [14] étudia théoriquement l'instabilité de l'écoulement de Taylor pour $\eta \simeq 1$. Ils montrèrent

	Valeur de Re	N en $trs.min^{-1}$
Re_c	86	1,43
$Re_\omega \simeq 1,2Re_C$	103,2	1,71
$Re_q \simeq 10Re_C$	860	14,27
$Re_t \simeq 22Re_C$	1892	31,4
$Re_f \simeq 700Re_C$	60200	999

TAB. 4.7 – Vitesse de rotation correspondant aux transition pour le réacteur Taylor-Couette

qu'il existe un nombre de Taylor critique pour chaque écoulement comportant (m) vagues dans la direction azimutale. De plus, ils mirent en évidence que cet écoulement était périodique et ne comportait qu'une fréquence fondamentale et ses harmoniques. Cet écoulement est dénommé : **Singly Periodic Wavy Vortex Flow (SPWF)**.

Lorsque le nombre de Reynolds augmente au delà d'une valeur critique notée Re_q , l'écoulement périodique devient plus complexe et l'amplitude des vagues varie périodiquement avec le temps. Cet écoulement ondulatoire et modulé admet deux fréquences fondamentales. L'écoulement est donc appelé **Doubly Periodic Wavy Vortex flow (DPWF)**. Pour des nombres de Taylor plus importants, cet écoulement se transforme en un écoulement tourbillonnaire ondulatoire faiblement turbulent. Une turbulence chaotique se superpose à une structure ondulatoire tourbillonnaire. Pour des nombres de Reynolds supérieurs à une valeur critique notée Re_t , les vagues disparaissent mais les cellules tourbillonnaires sont préservées. Cet écoulement s'appelle écoulement de **Taylor turbulent ou Turbulent Vortex Flow (TVF)**. Pour des nombres de Reynolds supérieurs à une dernière valeur critique notée Re_f , la turbulence a cassé les tourbillons. Cet écoulement s'appelle écoulement de **Turbulent Flow (TF)**. Pour déterminer toutes ces transitions, de nombreux auteurs ont utilisés l'analyse spectrale des vitesses. Fenstermacher [19] estima les transitions et trouva que :

$$Re_\omega \simeq 1,2Re_C \quad (4.3)$$

$$Re_q \simeq 10Re_C \quad (4.4)$$

$$Re_t \simeq 22Re_C \quad (4.5)$$

$$Re_f \simeq 700Re_C \quad (4.6)$$

En réalité, il s'avère que pour de petits rapports de rayons $\eta = \frac{r_1}{r_2} < 0,714$, les transitions amenant aux écoulement périodiques sont absentes et que l'écoulement de Taylor (VF) laisse place à l'écoulement de Taylor Turbulent (TVF). La figure 4.5 fait un rappel de tous les régimes et transitions rencontrées dans une cellule de Couette appelée Taylor-Couette lorsqu'on l'utilise en régime de Taylor.

Le tableau 4.7 qui donne les valeurs des Reynolds de transition des différents régimes et les vitesses de rotation correspondantes montre que dans cette gamme de vitesse correspondant à nos conditions acpérimentales, le régime attendu est le régime turbulent de Taylor (TVF).

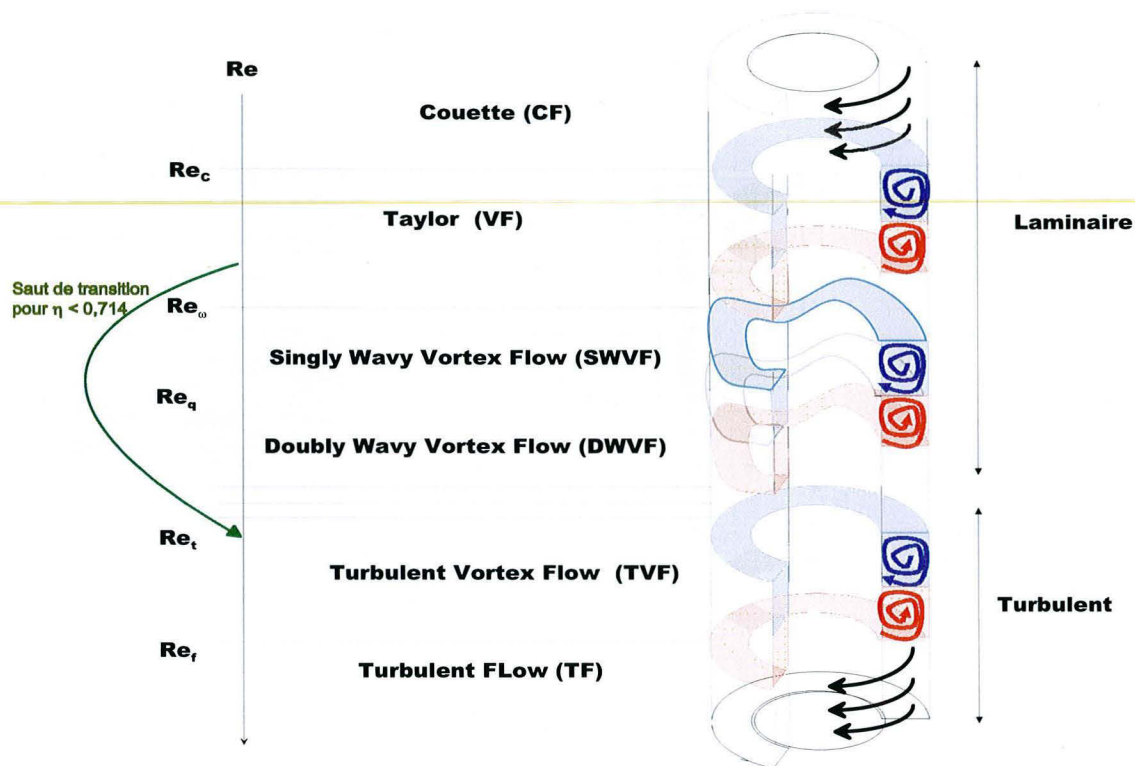


FIG. 4.5 – Régimes d'écoulement et transitions dans une cellule de Couette

4.2.2 La Nappe Laser pour la visualisation

On génère une nappe laser pour observer et dénombrer les structures tourbillonnaires qui se créent dans le réacteur. Le réacteur estensemencé par des particules d'Irodine 101¹ ayant un fort pouvoir réfléchissant. Un rayon laser horizontal généré par un laser à Hélium-Néon d'une puissance de 10 mW est dévié verticalement par un miroir faisant un angle à 45° avec l'horizontale. Ce rayon traverse ensuite deux lentilles collimatantes et forme ainsi une nappe laser comme le montre le schéma sur la figure 4.6. Le réglage des distances des deux lentilles permet d'obtenir une nappe de largeur légèrement supérieure à l'espace annulaire d et d'une épaisseur d'environ 1 cm. Le fond du réacteur admet une fenêtre de quartz qui laisse passer la nappe laser venant illuminer un plan méridien. Les particules d'Irodine qui traversent la nappe sont visibles à l'oeil nu. En se plaçant perpendiculairement au plan méridien illuminé, on observe la projection de leur trajectoire dans la nappe (voir figure 4.7). Ces observations permettent de compter les tourbillons en régime Turbulent de Taylor (TVF). Cette méthode visuelle est limitée à de faibles vitesses de rotation. Les tourbillons ne sont visibles que lorsque la projection de la trajectoire d'une particule dans la nappe est suffisamment longue pour être distinguée. On visualise la projection de la trajectoire qui est d'autant plus grande que la nappe laser est large

¹Pigment pour peintures métallisées Commercialisé par MERCK

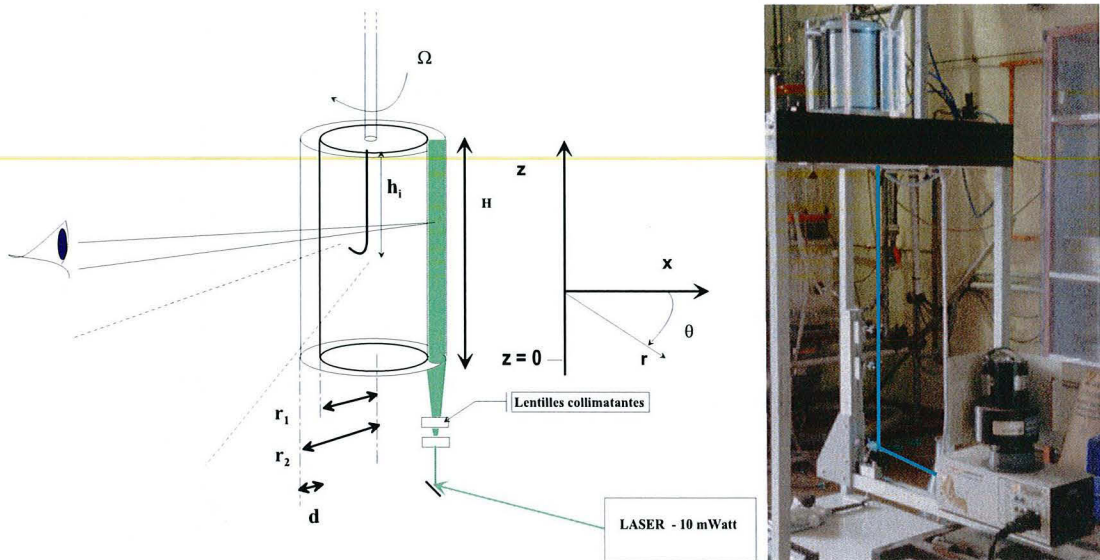


FIG. 4.6 – La nappe laser illuminant un plan méridien du réacteur. A gauche : schéma ; à droite : photo.

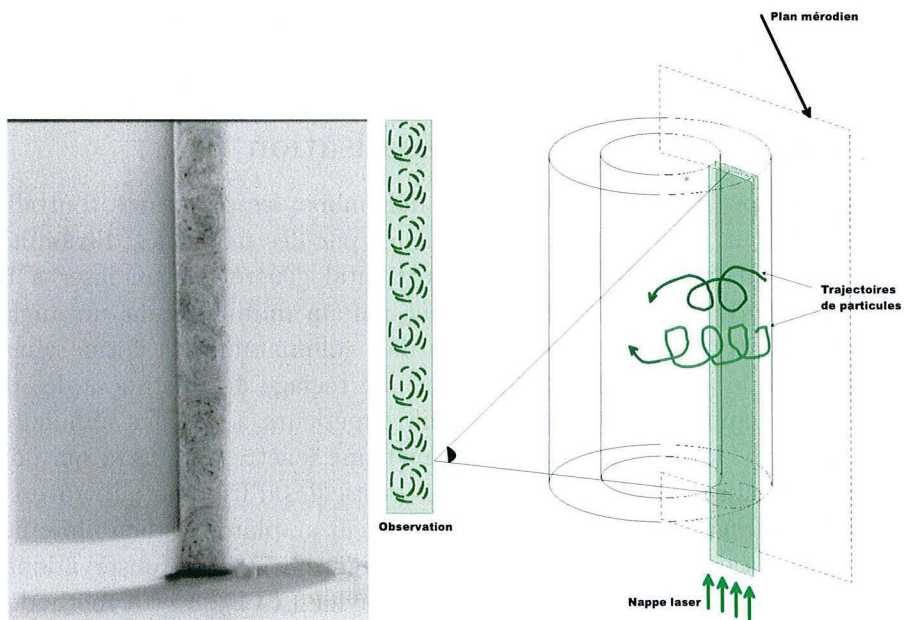


FIG. 4.7 – Visualisation des tourbillons. A gauche : photo ; à droite : schéma de principe.

et que la vitesse de rotation est faible. Les tourbillons sont clairement observés pour les vitesses de rotation 35, 100 et 200 tr.min^{-1} . Il est possible de compter les tourbillons et de repérer leur sens de rotation. Pour pouvoir observer l'écoulement à de plus grandes vitesses de rotation, la nappe laser utilisée a ainsi été épaissie jusqu'à 1 cm environ. Malgré ces dispositions, il n'est pas possible d'observer les tourbillons pour les vitesses de rotation de 300, 400 et 500 tr.min^{-1} . Les observations qualitatives obtenues par visualisation sont complétées par une mesure quantitative du champ de vitesse.

4.2.3 Détermination du champ de vitesse par Anémométrie Doppler Laser

Que veut-on mesurer ?

On utilise cette méthode pour compter les tourbillons et pour établir les cartographies des vitesses moyennes et certaines caractéristiques de la turbulence que possible. De plus, pour savoir si la présence d'un injecteur perturbe l'écoulement ou non, nous avons mesuré le champ des vitesses sans présence de l'injecteur (position de l'injecteur en I_1) puis avec l'injecteur dans trois autres positions I_2 , I_3 et I_4 . Ces quatre positions de l'injecteur sont représentées sur la figure 4.2 et leurs côtes sont données dans le tableau 4.6.

Résumé du principe

Nous travaillons avec un système géométrique particulier (petit rayon de courbure, faibles distances intercylindre,...) qui impose un certain nombre de contraintes. Avant de présenter les limites expérimentales rencontrées, nous rappelons le principe de l'Anémométrie Laser Doppler qui va aider à comprendre les limitations que nous avons rencontrées.

L'Anémométrie Laser Doppler (ALD) est une technique optique très employée en Mécanique des Fluides Expérimentale pour la mesure locale des vitesses de fluides (gaz et liquides) en régime laminaire ou turbulent. Deux rayons lasers incidents de même longueur d'onde formant deux sources lumineuses cohérentes (sans déphasage) se coupent en un volume où se fait la mesure de vitesse. De très petites particules (supposées traceurs du fluide) capables de réfléchir la lumière sont dispersées dans l'écoulement. Nous utilisons de l'Iridine 101² dont le diamètre moyen est de $10 \mu\text{m}$. Lorsque ces particules traversent le volume de mesure, elles réémettent dans toutes les directions un signal lumineux de fréquence différente de celle des rayons lasers incidents. Ce phénomène est apparenté au phénomène Doppler rappelé dans l'annexe C.1. La différence de fréquence est proportionnelle à la composante de la vitesse de la particule dans la direction contenue dans le plan formé par les deux rayons et normale à la bissectrice des deux rayons. La lumière réémise par les particules est collectée par un dispositif optique. La fréquence de ce flux lumineux est mesurée, ce qui permet de déduire la vitesse de chaque particule. On obtient ainsi la vitesse du fluide en fonction du temps en assimilant la vitesse des particules à la vitesse du fluide. Le nombre de particules étant élevé, on obtient la vitesse à une fréquence d'acquisition (dont le pas de temps aléatoire) de l'ordre de 30 à 300 Hz . Le principe de cette méthode de mesure

²Pigment pour peintures métallisée commercialisé par MERCK. Diamètre plus petit que l'Iridine 110. Diamètre moyen proche de $10 \mu\text{m}$.

est rappelée dans l'annexe C.1 et le matériel utilisé est décrit dans l'annexe C.3. Nous disposons d'un anémomètre à bi-composantes couplé à un détecteur de Fluorescence Induite par Laser. Cet appareil peut mesurer simultanément deux composantes de vitesse. Le volume de mesure est ici l'intersection de quatre rayons lasers : deux rayons verts de longueurs d'onde $514,5 \text{ nm}$; deux rayons bleus de longueur d'onde 488 nm dans le plan perpendiculaire à celui formé par les deux premiers rayons comme le montre la figure 4.8. On mesure les composantes de vitesse u_1 et u_2 indiquée sur la même figure. La mesure des deux composantes de vitesses u_1 et u_2 se fait sur un

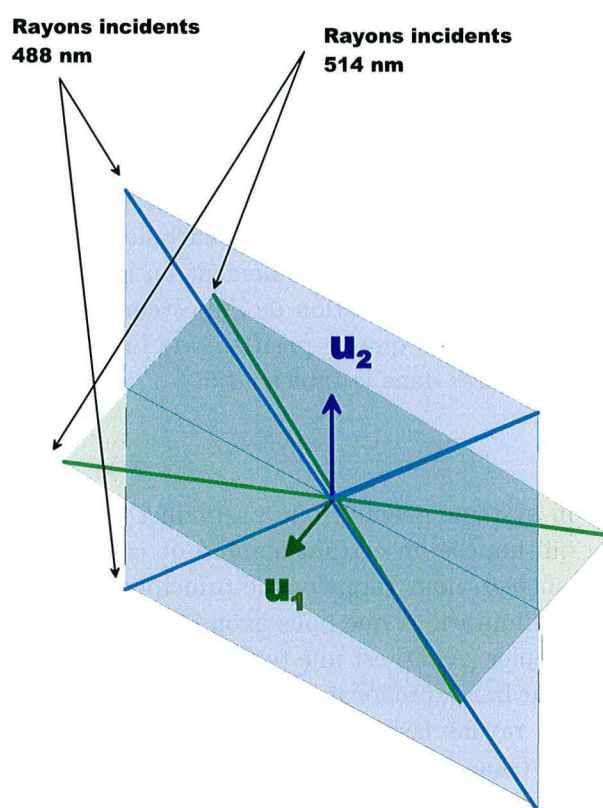


FIG. 4.8 – Directions des composantes de vitesses mesurées en fonction de la direction des rayons lasers incidents.

laps de temps suffisamment long pour pouvoir faire des calculs statistiques. Dans notre cas, elle dure 30 s . Un traitement statistique adapté³ permet de calculer les composantes moyennes de la vitesse : $\langle u_1 \rangle$, $\langle u_2 \rangle$; les variances des vitesses : $\langle u_1'^2 \rangle$, $\langle u_2'^2 \rangle$; et la corrélation croisée des deux composantes : $\langle u_1' u_2' \rangle$. Cette analyse statistique n'est valable que si pendant le laps de temps que dure l'acquisition, la vitesse moyenne ne varie pas. La mesure peut être faite à n'importe quel point de l'écoulement et la tête optique d'où sortent les rayons laser peut être déplacée par

³La moyenne est calculée en pondérant chaque vitesse de particule par le temps de détection de la particule dans le volume de mesure sur le temps total de l'acquisition.

l'intermédiaire d'un banc de déplacement. Il est donc possible de mesurer la vitesse en plusieurs points de l'écoulement afin de constituer une cartographie des vitesses.

Limites de la mesure

Les premières limitations sont inhérentes à la nature de cette technique qui impose certaines restrictions sur le dispositif expérimental :

- La paroi du réacteur doit être translucide pour la raison évidente que la méthode est une méthode optique. De plus, les parois du réacteur doivent être régulières.
- Pour atténuer les problèmes de distorsion optique, on place le réacteur dans un récipient à paroi plane contenant le même fluide que celui contenu dans le réacteur, ici de l'eau. Le fait de traverser une paroi cylindrique sans changer de milieu (même indice de réfraction) permet une plus faible déviation des faisceaux optiques.

Malgré ces dispositions, la nature de la technique de mesure et la géométrie du réacteur occasionnent des restrictions sur ce que l'on peut mesurer. En particulier :

- Pour obtenir une cartographie de l'écoulement, l'écoulement étudié doit être permanent. En effet, tout d'abord, l'écoulement doit être invariant pendant le temps d'acquisition pour que le calcul statistique des vitesses moyennes et des variances soit valable. De plus, la mesure se fait en différents points de l'écoulement pour déterminer une cartographie du champ des vitesses. Cela suppose que l'écoulement soit permanent dans le laps de temps que dure l'acquisition de tous les points de la cartographie. Dans notre cas, la totalité de l'acquisition prend plusieurs heures voire une journée complète. Il faut donc être certain de se trouver en régime permanent.

- La mesure de vitesse n'est pas tout à fait locale.

En effet, la mesure de vitesse est en fait une moyenne sur le volume de mesure dimension finie. Ce volume est un ellipsoïde de révolution (intersection de deux cylindres). Etant donné l'épaisseur des faisceaux lasers dont nous disposons (3 mm), de la distance focale de notre système optique ($f = 250\text{ mm}$), les dimensions du volume de mesure correspondantes à chaque longueur d'onde sont données dans le tableau 4.8. Le volume de mesure est l'intersection des deux volumes (vert et bleu) donc il correspond au plus petit des deux. Les mesures de vitesses effectuées ont donc une résolution spatiale de l'ordre de $0,6\text{ mm}$ dans la direction x (bissectrice des deux rayons) et de $0,05\text{ mm}$ dans les autres directions.

	$\lambda = 488\text{ nm}$	$\lambda = 514,5\text{ nm}$
$\delta x (\mu\text{m})$	588,9	558,6
$\delta y (\mu\text{m})$	46,9	44,5

TAB. 4.8 – Dimensions des volumes de mesures.

- Que peut-on mesurer ?

La géométrie du réacteur impose les composantes de vitesse que l'on peut mesurer. On souhaiterait mesurer simultanément la vitesse radiale et la vitesse axiale. Le problème se pose pour la vitesse radiale. Il existe deux manières de disposer l'optique pour la mesurer :

- En regardant tangentiellement aux cylindres comme le montre la partie gauche de la figure 4.9. Dans cette configuration, les 2 rayons verts ne parcourent pas un chemin optique identique, le rayon placé à gauche parcourant un chemin optique plus important que celui de droite. Les deux rayons ne forment plus une source cohérente et la mesure est impossible car il ne se forme plus de réseau d'interférence dans le volume de mesure.
- En regardant par dessous le réacteur, les rayons traversent une paroi plane et la mesure de la vitesse radiale est possible en même temps que la vitesse axiale. Pourtant, compte tenu de la largeur de l'espace annulaire, le volume de mesure ne peut se déplacer que dans une zone limitée au fond du réacteur (plus haut, les rayons ont un écartement supérieur à l'espace annulaire).

Il est donc impossible de mesurer la vitesse radiale dans tout le réacteur. Nous avons donc fait la mesure simultanée de la vitesse axiale et azimutale en plaçant la tête optique de l'anémomètre alignée avec un rayon des deux cylindres comme le montre la figure droite de l'ensemble 4.9. Grâce à cette mesure suivi du traitement statistique, on accède à : $\langle u_\theta \rangle$, $\langle u_z \rangle$, $\langle u'_\theta{}^2 \rangle$, $\langle u'_z{}^2 \rangle$ et $\langle u'_z u'_\theta \rangle$. Ces valeurs peuvent être mesurées dans tout le réacteur (sauf près des parois comme cela va être discuté dans le prochain paragraphe). En revanche, les deux grandeurs k et ϵ restent inconnues.

- k ne peut pas être rigoureusement reconstitué car on ne connaît pas $\langle u'_r{}^2 \rangle$ au même instant. En revanche, on peut supposer que les fluctuations de vitesse axiales et radiales sont équivalentes : $\langle u'_r{}^2 \rangle \simeq \langle u'_z{}^2 \rangle$ car les vitesses axiales et radiales ont le même ordre de grandeur. Dans ce cas, l'énergie cinétique turbulente peut être approchée par la relation 4.7.

$$k \simeq \frac{1}{2} (\langle u'_\theta{}^2 \rangle + 2 \langle u'_z{}^2 \rangle) \quad (4.7)$$

- ϵ ne peut ni être déterminé avec les données obtenues par ALD ni approché. La mesure de ϵ est difficile et nécessite la mesure simultanée des vitesses dans deux volumes de mesure très proches comme l'a fait Michelet [39].
- Etendue du Domaine de mesure.

Etant donné la dimension du volume de mesure, la mesure ne peut pas se faire pour une distance inférieure à δx des parois du récipient. Si on se rapproche trop de la paroi, une partie de l'intensité lumineuse du volume de mesure est réfléchié ou absorbée par la paroi. Les phénomènes de réflexion faussent la mesure de la vitesse en interprétant que le volume est traversé par des particules de vitesses nulles. En réalité, le domaine dans lequel la mesure de vitesse est possible est encore plus petit à cause de la géométrie cylindrique de notre système que si la paroi en verre était plane. En effet, la mesure de vitesse de particule ne se fait que si la même particule traverse les deux volumes de mesure. Ceci est toujours vrai lorsque les volumes de mesure sont confondus. Or comme le montre la figure de droite de l'ensemble 4.9, les deux rayons bleus traversent deux parois planes alors que les deux rayons verts traversent une paroi plane puis une paroi cylindrique. Les deux volumes de mesures ne sont pas strictement confondus. En pratique, les deux volumes peuvent être considérés comme confondus sauf près de la paroi de verre. Les limites géométriques de mesure de vitesse ont été déterminées expérimentalement en éliminant les zones où le taux de particules validées est faible (volume de mesure non coïncidant) et pour lesquelles la vitesse mesurée est aberrante (proche des parois). Au final, le domaine dans lequel la mesure de vitesses est valide est le

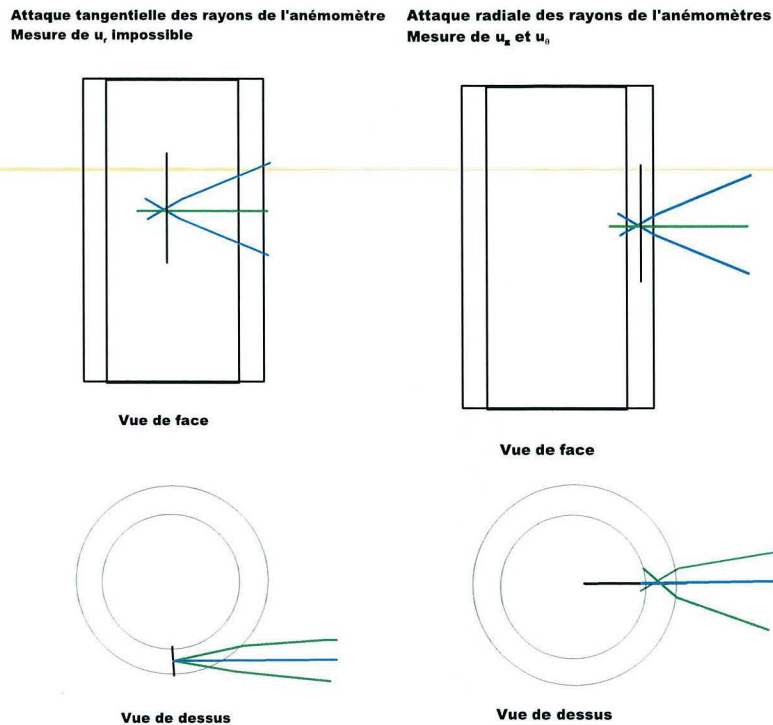


FIG. 4.9 – Direction de la composante de vitesse mesurée par rapport à la position des rayons incidents.

rectangle limité par les coordonnées : $42 \leq r \leq 54 \text{ mm}$ et $2 \leq z \leq 202 \text{ mm}$.

4.2.4 Résultats expérimentaux

La mesure des vitesses azimutale et axiale dans un plan méridien permettra de valider le calcul de l'écoulement par l'approche RANS et de choisir le modèle de turbulence permettant d'approcher au mieux les résultats expérimentaux. La validation se fera en deux temps. Tout d'abord, on comparera le nombre de tourbillons obtenus dans l'écoulement puis, on comparera les cartographies des vitesses axiales et azimutales moyennes ainsi que les tensions de Reynolds.

Nombre de tourbillons et choix de la vitesse de rotation pour l'étude

Deux outils sont à notre disposition pour compter les tourbillons :

- La nappe laser pour des vitesses de rotation inférieures à 200 tr.min^{-1} .
- L'Anémométrie Laser Doppler permet de compter les tourbillons quel que soit la vitesse de rotation du cylindre intérieur. Il suffit de mesurer la vitesse axiale le long d'une ligne horizontale située au $3/4$ de l'espace annulaire. Le volume de mesure est placé dans un plan méridien à une position radiale $r = r_1 + 3/4d$. La mesure des vitesses axiale et azimutale

se fait par ALD durant un laps de temps assez long (1 *min*). Puis le volume de mesure se déplace verticalement. La vitesse est ainsi mesurée pour une centaine de points situés sur cette droite verticale. Comme le montre la figure 4.10, la vitesse axiale change de signe à chaque fois que le volume de mesure change de tourbillon. Par conséquent, le nombre de tourbillons correspond au nombre de changement de signe de la vitesse axiale le long de cette ligne verticale.

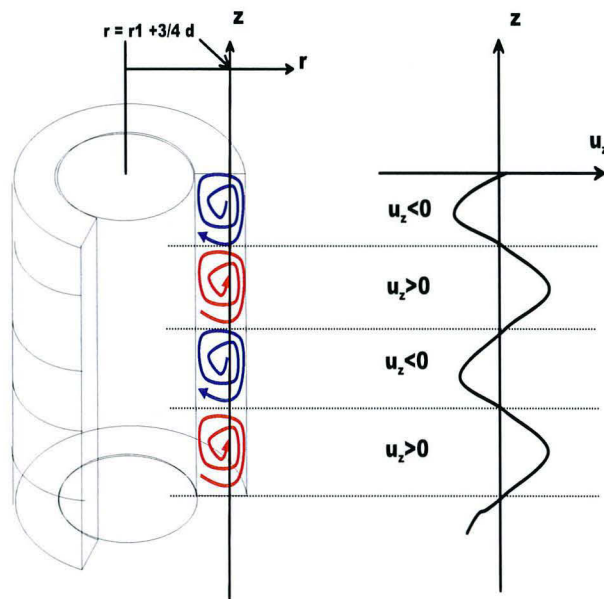


FIG. 4.10 – Comptage des tourbillons par la mesure de la vitesse axiale le long d’une ligne verticale située à $r = r_1 + 3/4d$.

Les vitesses de rotation étudiées sont respectivement 35, 100, 200, 300, 400 et 500 $tr.min^{-1}$. Les vitesses de rotations de 35, 100, 200 $tr.min^{-1}$ ont été étudiées par les deux méthodes d’analyses décrites ci-dessus alors que les vitesses de rotations supérieures 300, 400 et 500 $tr.min^{-1}$ n’ont seulement été étudiées que par la deuxième méthode. Cette étude dont les résultats sont détaillés dans l’annexe C.4 a conduit à des conclusions importantes résumées ici :

- Nous avons rencontré des problèmes de reproductibilité et de sensibilité aux conditions initiales. Le nombre de tourbillons n’est pas unique pour une vitesse de rotation donnée. En répétant de nombreuses fois les manipulations et en observant ce qui se passe aux faibles vitesses de rotation avec la nappe laser, on a pu conclure que le nombre de tourbillons dépend de la manière dont la vitesse de rotation a été établie (historique du nombre de Reynolds). Le tableau 4.9 récapitule le nombre de tourbillons obtenus en fonction de la vitesse de rotation et de la manière dont cette vitesse a été établie. Trois types d’historique de mise en route ont été étudiés :
 - la vitesse finale de rotation est atteinte en augmentant progressivement la vitesse en partant de 0 en laissant le temps à l’écoulement de s’établir à chaque étape,
 - la vitesse de rotation finale est atteinte subitement le fluide étant initialement au repos,

- la vitesse de rotation finale est atteinte en partant d'une vitesse de rotation élevée ($\approx 400 \text{ tr.min}^{-1}$) et en laissant le temps à l'écoulement de s'établir.

Vitesse de rotation établie	Augmentation progressive depuis 35 tr.min^{-1}	Augmentation brusque en partant du repos	Ralentissement brusque depuis 400 tr.min^{-1}
35 tr.min^{-1}	14	14	12
100 tr.min^{-1}	14	12	10
200 tr.min^{-1}	14	12	10
300 tr.min^{-1}	-	10	8
400 tr.min^{-1}	instable	instable	instable
500 tr.min^{-1}	instable	instable	instable

TAB. 4.9 – Nombre de tourbillons en fonction de la vitesse de rotation établie et de la manière dont la vitesse de rotation a été établie.

Le nombre de tourbillons est d'autant plus petit que la vitesse de rotation est grande. La turbulence a tendance à détruire les tourbillons (à les dissiper). Les observations détaillées dans l'annexe C.4 montrent que le nombre de tourbillons n'est pas unique pour une vitesse de rotation donnée. L'écoulement garde en mémoire l'écoulement établi précédemment de façon analogue à un phénomène d'hystérèse en fonction de la vitesse de rotation. Les seuls écoulements stables ont un sens de rotation des tourbillons extrêmes bien précis. Ces phénomènes bien que complexes sont prévisibles et l'on sait à l'avance quel écoulement est obtenu en fonction du mode de mise en route l'agitation.

- Au delà de la vitesse de rotation de 300 tr.min^{-1} , les structures tourbillonnaires ne sont plus stables. A la vitesse de rotation de 400 tr.min^{-1} , les tourbillons ne peuvent pas être comptés comme le montre la figure 4.11. Ils doivent certainement se déplacer et se détruisent pour renaître à un endroit différent. Lorsqu'on mesure la vitesse au même point sur une période très importante (5 min), on s'aperçoit que la valeur de la vitesse moyenne fluctue. Nous ne pouvons donc pas étudier les vitesses de rotations supérieures ou égale à 400 tr.min^{-1} . Pour cela, il faudrait utiliser une technique de mesure plus adaptée comme la Particule Image Velocimetry (PIV) comme l'a fait Wereley [63] pour étudier l'influence d'un flux axial de matière.
- La vitesse d'étude est fixée à 300 tr.min^{-1} . La vitesse d'étude est choisie la plus grande possible pour être le plus proche possible d'une turbulence développée et assurer le mélange le plus efficace que possible. La vitesse de rotation $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$ est la vitesse la plus élevée à laquelle on a observé un écoulement tourbillonnaire stable. De plus, nous avons choisi de toujours nous placer dans la configuration d'écoulement obtenue lorsque la vitesse de rotation du cylindre est subitement élevée à 300 tr.min^{-1} , le fluide étant initialement au repos. Cette configuration admet 10 tourbillons comme le montre la figure 4.12.

En conclusion, cette première étude a permis de choisir la vitesse de rotation à laquelle l'étude de la dispersion de scalaire et de précipitation va se faire. De plus, l'étude a montré qu'il fallait particulièrement veiller à la manière dont la vitesse de rotation est atteinte pour fixer l'écoulement dans le réacteur. A présent, il est important de savoir si l'introduction d'un injecteur perturbe

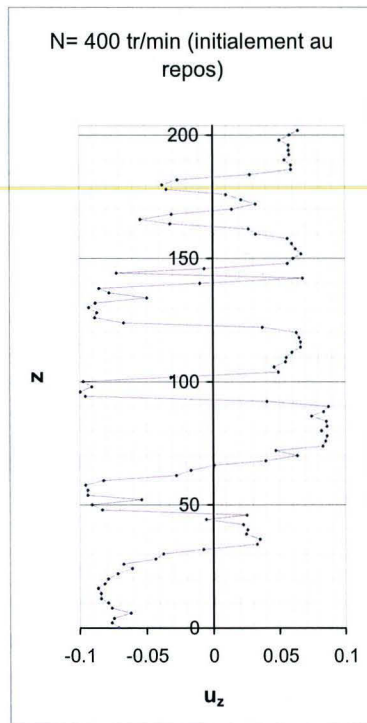


FIG. 4.11 – $N = 400 \text{tr}/\text{min}$. Comptage des tourbillons par la mesure de la vitesse axiale le long d'une ligne verticale.

de façon notable l'écoulement. Cela se fait en établissant une cartographie de l'écoulement sans injecteur puis en présence d'un injecteur.

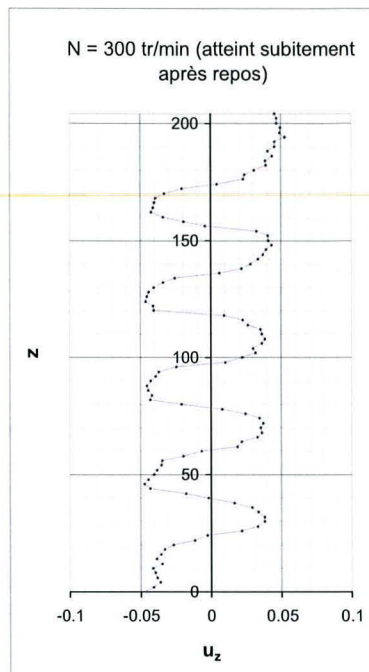


FIG. 4.12 – $N = 300 \text{tr}/\text{min}^{-1}$. Comptage des tourbillons par la mesure de la vitesse axiale le long d'une ligne verticale.

Cartographie de l'écoulement pour $N = 300 \text{tr}.\text{min}^{-1}$

La mesure des composantes de vitesses azimutale et axiale est réalisée dans un plan méridien situé $3/4$ de tour en aval de l'injecteur qui se trouve tour à tour immergé dans l'écoulement à la position I_1 , I_2 , I_3 et I_4 (voir figure 4.13). Les cartographies obtenues sans présence de l'injecteur (position I_1) permettront de déterminer le modèle de turbulence qui décrit le mieux l'écoulement. Ensuite, les cartographies obtenues avec un injecteur immergé à la position I_2 , I_3 et I_4 permettent de quantifier l'influence de l'injecteur sur l'écoulement moyen et sur les fluctuations de vitesse. Enfin, il faut vérifier l'hypothèse d'axisymétrie de l'écoulement en présence d'injecteur. Pour cela, le deuxième injecteur diamétralement opposé au premier et situé $1/4$ de tour en amont du plan de mesure est placé en position I_2 . On teste ici l'influence d'un injecteur placé plus près du plan de mesure. La position de l'injecteur est notée I_{2bis} . Les cartographies des vitesses azimutale (figure 4.14), axiale (figure 4.16), et les corrélations $\langle u'_\theta{}^2 \rangle$ (figure 4.15), $\langle u'_\theta{}^2 \rangle$ (figure 4.17), $\langle u'_\theta u'_z \rangle$ (figure 4.18) sont obtenues par ALD en des points régulièrement espacés tous les 2mm dans la direction z et tous les 1mm selon l'axe r . Les points sont répartis dans le triangle $(z, r) = \{2 \leq z \leq 202 \text{mm}, 43 \leq r \leq 53 \text{mm}\}$ pour les positions de l'injecteur I_1 , I_2 et I_{2bis} . Pour les positions de l'injecteur I_3 et I_4 , la cartographie est établie sur la partie supérieure du rectangle.

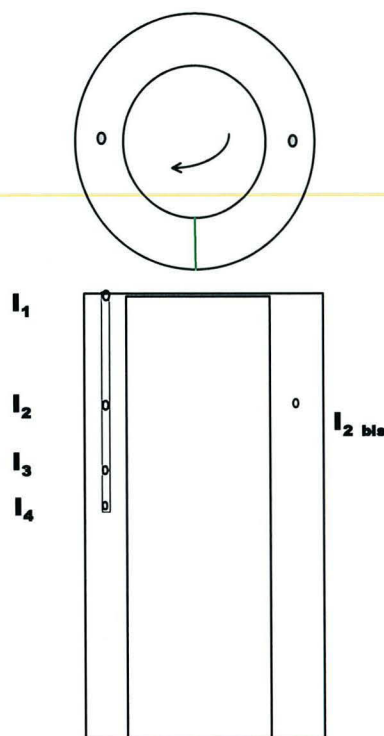


FIG. 4.13 – Positions de l’injecteur pour lesquelles on établit une cartographie des vitesses.

Aux vues des cartographies (figures 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 et 4.18, une brève discussion peut être donnée :

- La vitesse azimutale

Quelque soit la position de l’injecteur, la cartographie de la vitesse moyenne (figure 4.14) du réacteur est similaire. La présence de l’injecteur ne semble pas modifier la vitesse azimutale moyenne. La quasi-totalité des vitesses sont comprises entre $0,5$ et $0,6 m.s^{-1}$. Pour le rayon $r = 43 mm$ ($y = -5 mm$), la valeur de la vitesse est très élevée ($\sim 1,1 - 1,4 m.s^{-1}$) et s’approche de la vitesse de la paroi du cylindre intérieur ($1,33 m.s^{-1}$). Cette valeur est anormalement élevée. En ces points, la distribution de la vitesse admet deux pics : un avec une vitesse proche de $0,6 m.s^{-1}$ et l’autre avec une vitesse de $1,4 m.s^{-1}$. Le deuxième pic provient certainement de la réflexion optique du cylindre intérieur mobile. De même, la variance de la vitesse azimutale (figure 4.15) n’est pas affectée par la présence de l’injecteur. Elle a une valeur comprise entre $0,002$ et $0,01 m^2.s^{-2}$ sauf pour le rayon $r = 0,043 mm$ où elle est sur-estimée.

- La vitesse axiale

La cartographie de la vitesse moyenne (figure 4.16) avec l’injecteur dans les positions I_1 , I_2 et I_{2bis} permet de compter les tourbillons. On compte 10 tourbillons pour les deux hauteurs d’injecteur I_1 et I_2 . Le nombre de tourbillons avec l’injecteur dans la position I_3 et I_4 semble aussi être 10. Il semble donc que la présence d’un injecteur ne modifie pas le nombre de

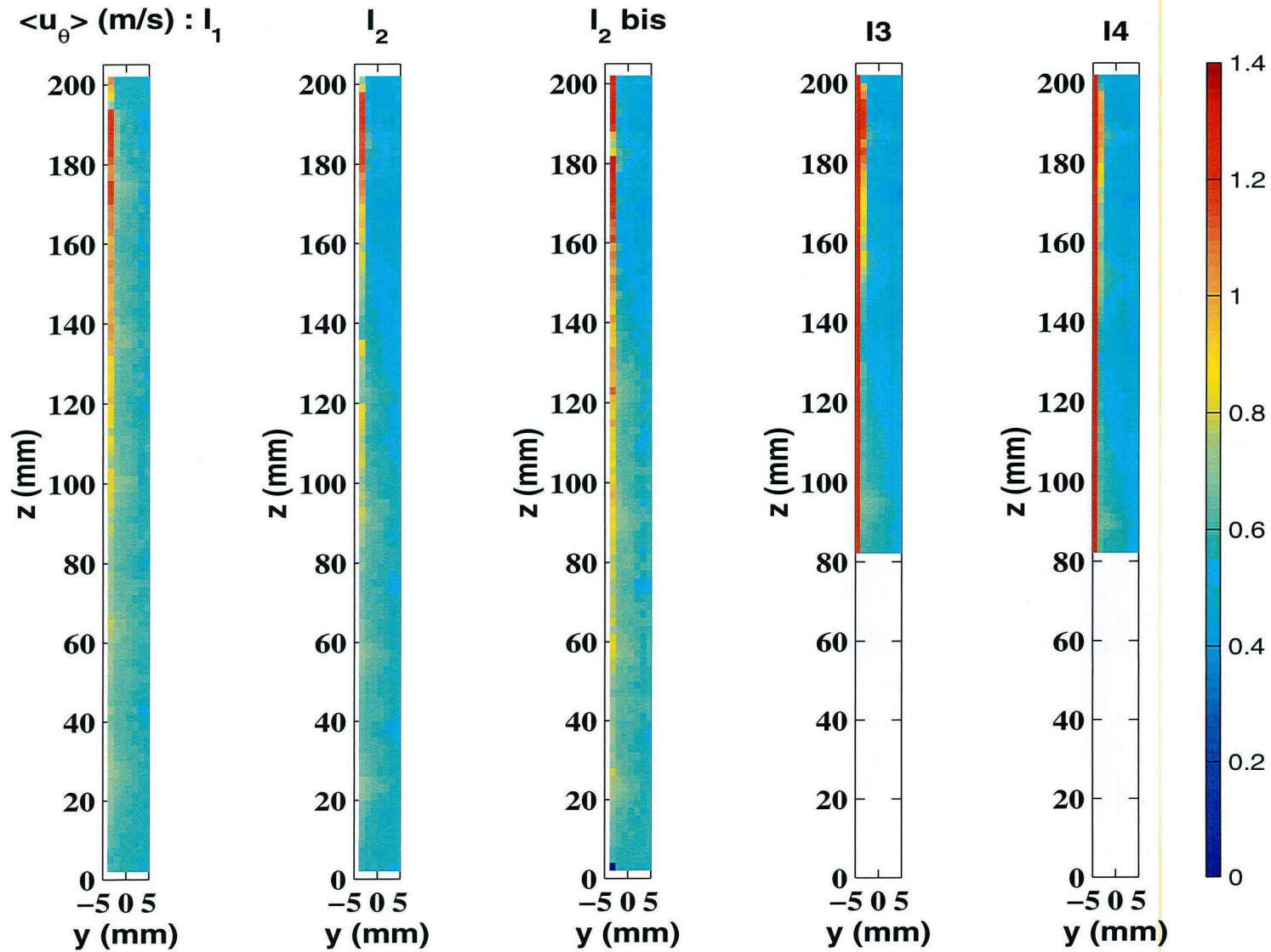


FIG. 4.14 – $N = 300 \text{tr}/\text{min}$. Vitesse azimutale moyenne $\langle u_\theta \rangle$ en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. $y = r - 48(\text{mm})$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7 \text{mm}$.

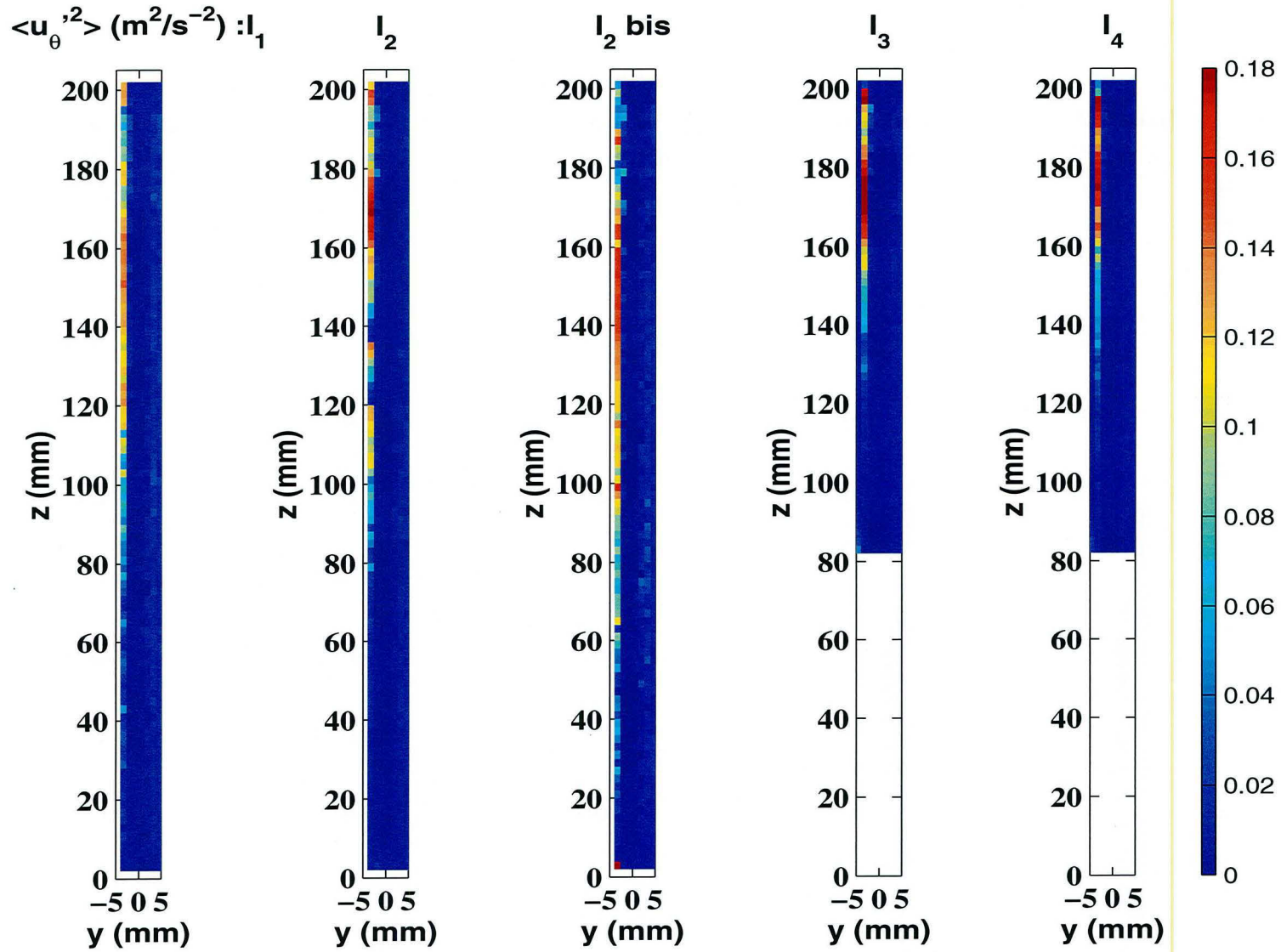


FIG. 4.15 – $N = 300 \text{tr}/\text{min}$. $\langle u_\theta' r \rangle$ en $W.kg^{-1}$. $y = r - 48(\text{mm})$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7 \text{mm}$.

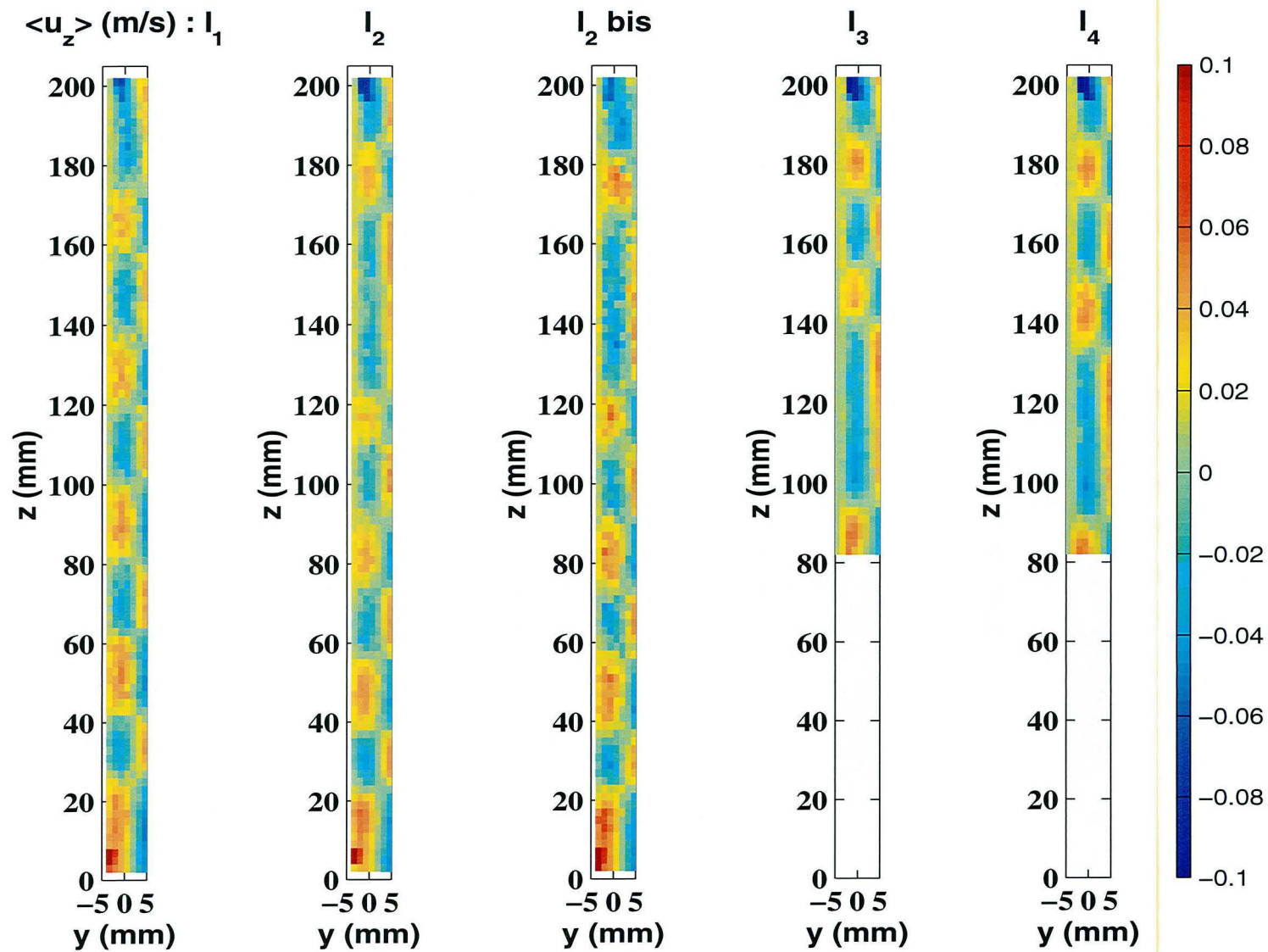


FIG. 4.16 - $N = 300tr/min$. Vitesse axiale $\langle u_z \rangle$ en $m.s^{-1}$. $y = r - 48(mm)$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7mm$.

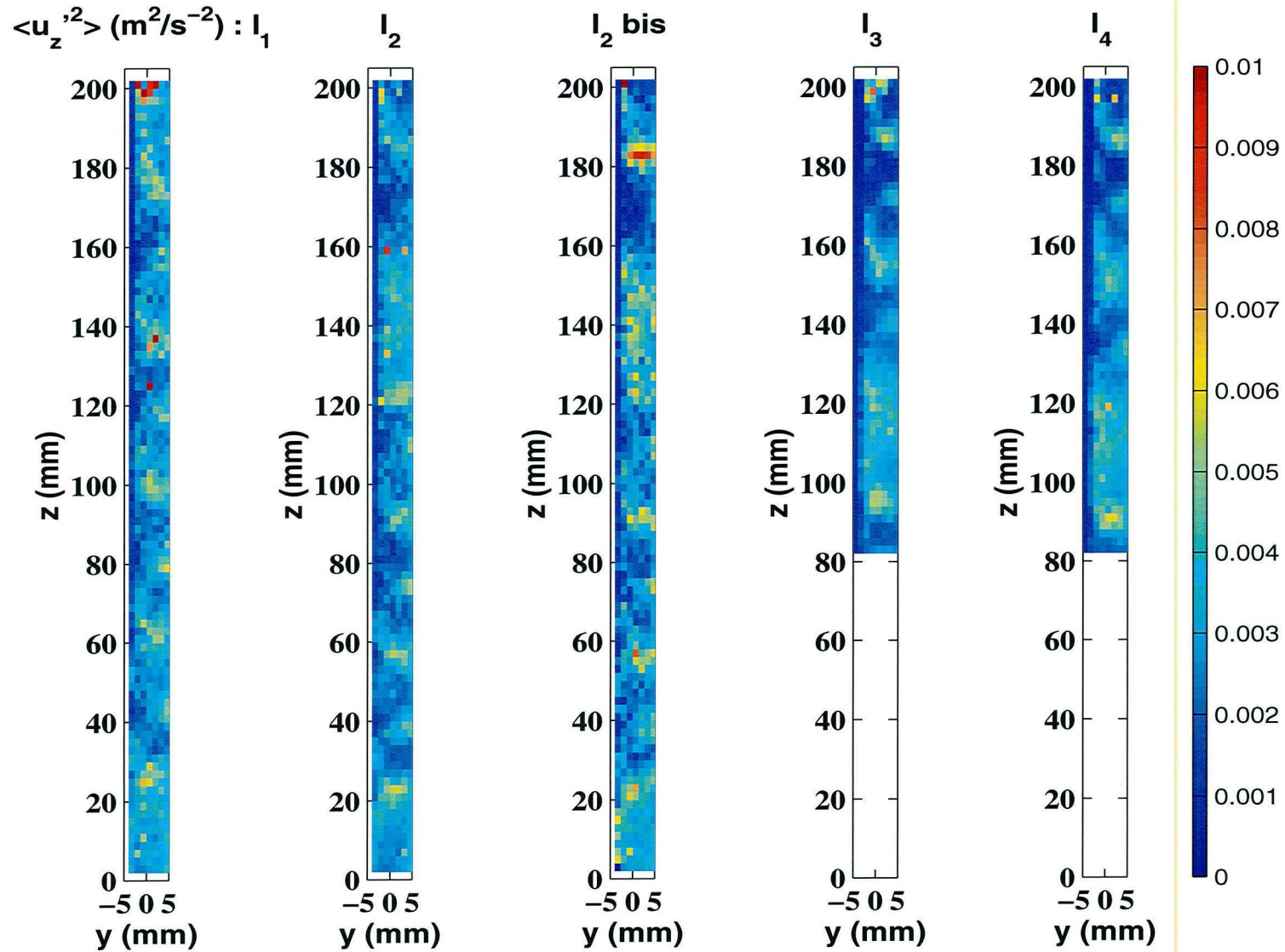


FIG. 4.17 – $N = 300 \text{ tr/min}$. $\langle u_z' r \rangle$ en $W.kg^{-1}$. $y = r - 48(\text{mm})$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7 \text{ mm}$.

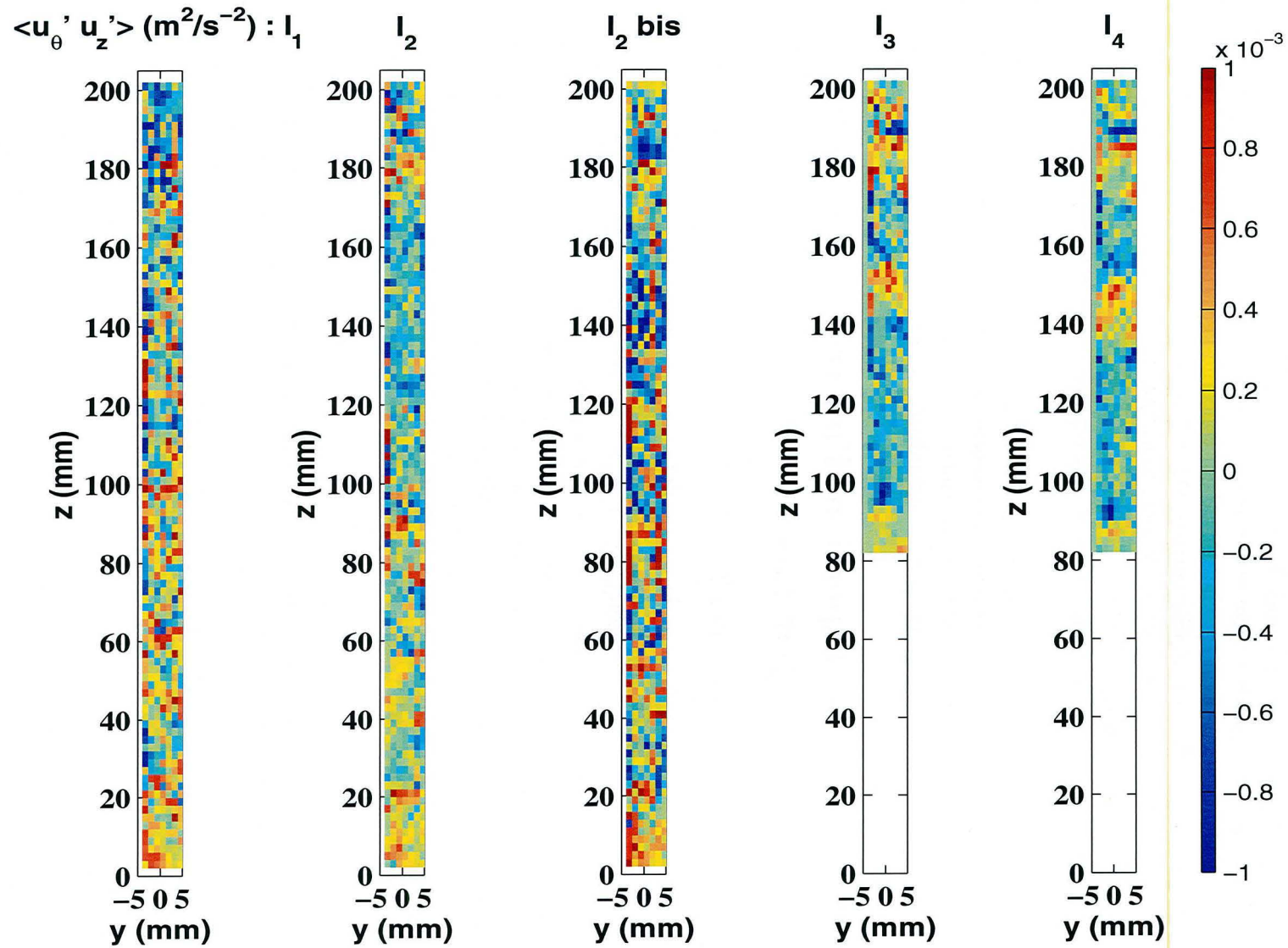


FIG. 4.18 - $N = 300 \text{tr}/\text{min}$. $\langle u_\theta' u_z' \rangle$ en $W.kg^{-1}$. $y = r - 48(\text{mm})$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7 \text{mm}$.

tourbillons. En revanche, l'injecteur modifie l'écoulement. En effet, le tourbillon se trouvant le plus près de l'injecteur est plus grand les autres et ceci quelque soit la position de l'injecteur. Enfin, l'hypothèse d'axisymétrie peut être supposée car la cartographie pour l'injecteur en I_2 et I_{2bis} sont identiques à première vue. En ce qui concerne la variance de la variance de la vitesse (figure 4.17), elle est comprise entre 0,002 et 0,004 $m^2.s^{-2}$. Les valeurs de la variance sont un peu plus élevée à l'intersection de deux tourbillons et proche de l'injection.

- La corrélation croisée $\langle u'_\theta u'_z \rangle$

La corrélation croisée varie et change de signe très rapidement. L'influence de la présence de l'injecteur paraît négligeable.

Pour résumer, on peut retenir que la présence d'un injecteur ne modifie pas le nombre de tourbillons pour la vitesse de rotation étudiée. En revanche, le tourbillon se trouvant en périphérie de l'injecteur est plus grand. Cela résulte certainement d'une variation de la position moyenne du tourbillon qui se traduit en moyenne par un agrandissement du tourbillon.

4.3 Mesure de la dispersion d'un traceur par Fluorescence Induite par Laser

4.3.1 Que veut-on mesurer ?

Le but de cette étude expérimentale est de déterminer la dynamique de dispersion d'un traceur passif au sein du réacteur à la vitesse d'agitation fixée à $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$. Les quatre positions de l'injection I_1, I_2, I_3 et I_4 définies par la figure 4.2 et le tableau 4.6 sont étudiées. Pour chacune de ces positions de l'injection, on réalise la manipulation suivante. A l'aide d'un pousse seringue, on injecte 4 ml d'une solution aqueuse de Rhodamine B pendant 11 s (débit volumique d'injection $\simeq 3,64.10^{-7} \text{ m}^3.s^{-1}$) à une concentration précisée ultérieurement. On enregistre en fonction du temps, le signal de concentration en différent points M_i . Les points M_i sont situés aux centres des 10 tourbillons observés sans injecteur pour la vitesse de rotation de $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$. La figure 4.19 illustre la position des points M_i dont les cotes, déterminées à partir de la mesure de la vitesse axiale (figure 4.12), sont regroupées dans le tableau 4.10. A chaque position M_i correspond une nouvelle expérience.

4.3.2 Mesure de la concentration par Fluorescence Induite par Laser (FIL)

La Fluorescence Induite par Laser (FIL) est un phénomène utilisé pour mesurer la concentration [2,9] locale d'une espèce chimique fluorescente. L'utilisation de la FIL pour la mesure de la concentration a été motivée par le fait que cette technique a l'avantage d'être une méthode non intrusive. Cela signifie qu'aucune sonde n'a besoin d'être introduite comme c'est le cas d'une mesure par conductimétrie. La mesure de la concentration peut donc se faire en n'importe quel point de l'écoulement sans occasionner de perturbation.

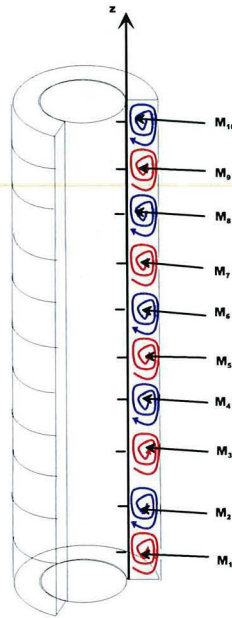


FIG. 4.19 – Les 10 positions de mesures de concentration.

Positions des points de mesure M_i	Côtes des points de mesure z_{M_i}
M_1	$z_{M_1} = 6 \text{ mm}$
M_2	$z_{M_2} = 34 \text{ mm}$
M_3	$z_{M_3} = 51 \text{ mm}$
M_4	$z_{M_4} = 71 \text{ mm}$
M_5	$z_{M_5} = 91 \text{ mm}$
M_6	$z_{M_6} = 111 \text{ mm}$
M_7	$z_{M_7} = 128 \text{ mm}$
M_8	$z_{M_8} = 148 \text{ mm}$
M_9	$z_{M_9} = 166 \text{ mm}$
M_{10}	$z_{M_{10}} = 196 \text{ mm}$

TAB. 4.10 – Cotes des positions de mesures de concentration.

Phénomène de Fluorescence Induite par Laser

Le phénomène de FIL, détaillé dans l'annexe C.2, est brièvement résumé ici. L'énergie lumineuse fournie par un laser de longueur d'onde λ_1 peut exciter des molécules, c'est à dire les faire passer d'un niveau énergétique fondamental à un niveau d'énergie plus élevé. Les longueurs d'ondes capables d'exciter les molécules d'une espèce chimique sont comprises dans son spectre d'absorption. Spontanément, les molécules excitées retournent à leur état fondamental en évacuant leur énergie par différents phénomènes plus ou moins prépondérants selon les espèces. Les

espèces dites fluorescentes retournent à leur état fondamental en évacuant majoritairement leur énergie en émettant des photons. On définit le rendement quantique Φ comme le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. La lumière émise I_e par les molécules excitées se fait selon le spectre d'émission de l'espèce considérée. L'intensité lumineuse émise par un volume V de solution de concentration C éclairée par une source lumineuse de densité lumineuse F_0 est proportionnelle à V , F_0 , C et le coefficient d'extinction ϵ_1 de la solution pour la longueur d'onde λ_1 d'excitation comme le montre la relation 4.8.

$$I_e = \phi V C \epsilon_1 F_0 \quad (4.8)$$

La technique de mesure

L'appareil utilisé est le même que celui utilisé pour la mesure des vitesses. Il est décrit dans l'annexe C.3. Les deux rayons laser de longueur d'onde $514,5 \text{ nm}$ initialement parallèles se coupent après le passage dans une lentille de focale 250 mm . L'intersection des deux rayons constitue le volume de mesure de la concentration de l'espèce fluorescente. Cette dernière est la Rhodamine B⁴ que l'on a choisi pour son grand rendement quantique. La longueur d'onde d'excitation se trouve bien dans le spectre d'absorption de cette espèce centrée sur la longueur d'onde 550 nm comme le montre le spectre présenté par la figure C.8. La somme de la lumière émise par le volume de mesure est collectée par une lentille de focale 250 mm . Ce flux lumineux est renvoyé par une fibre optique jusqu'à un filtre passe bande à 590 nm à $\pm 5 \text{ nm}$ qui laissant passer la longueur d'onde centrale du spectre d'émission de la Rhodamine. L'intensité de la lumière filtrée est transformée en tension électrique par un amplificateur de gain K . La mesure de la tension au photomultiplicateur est donc proportionnelle à la concentration mais le coefficient de multiplication doit être déterminé expérimentalement car à la fois ϕ et le coefficient K sont inconnus. Le coefficient de proportionnalité entre tension et concentration est déterminée par étalonnage. D'autre part, il faut noter que le rendement quantique de la Rhodamine B dépend beaucoup de la température. Dans notre cas, nous veillerons à travailler toujours avec des solutions à 25°C en plongeant les solutions utilisées dans un bac thermostaté à 25°C avant utilisation.

Limites de validité de la mesure

Le signal de fluorescence émis par les molécules soumises à un rayonnement laser dépend principalement de la concentration locale en espèce fluorescente C . La relation de linéarité entre la concentration et l'intensité d'émission n'est en réalité valable que dans une certaine gamme de concentration. En effet, une partie des rayons laser incidents de longueur d'onde λ_1 sont absorbés par la Rhodamine présente sur le chemin optique de longueur L menant au volume de mesure. D'après la loi de Beer-Lambert, la lumière arrivant au volume de mesure a donc pour densité $F_0 e^{-\epsilon_1 \int_0^L C(x) dx}$. De même, la lumière émise de longueur d'onde λ_2 par le volume de mesure est absorbée par la solution de Rhodamine qui se trouve sur le chemin de longueur L inverse pour atteindre le récepteur. L'intensité de lumière reçue par l'appareil est l'intensité atténuée par

⁴Espèce fluorescente commercialisée par Fluka Chemica de formule chimique $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ de masse molaire $M = 479,02 \text{ g.mol}^{-1}$.

l'absorption à la longueur d'onde d'émission $\lambda_2 = 590 \text{ nm}$: $e^{-\epsilon_2 \int_0^L C(x) dx}$. Au total, la relation entre le signal électrique donné par l'appareil et la concentration est donnée par la relation 4.9.

$$I_e = K\phi F_0 V \epsilon_1 C e^{-(\epsilon_1 + \epsilon_2) \int_0^L C(x) dx} \quad (4.9)$$

Examinons les conditions pour lesquelles la tension au photomultiplicateur est proportionnelle à la concentration (relation 4.8). Plaçons nous dans le cas d'une solution fluorescente faiblement concentrée et à des chemins optiques L modérés. L'influence de l'absorption de Beer-Lambert du milieu environnant peut alors être négligée, c'est à dire que l'on peut supposer que les termes dans l'exponentielle sont presque nuls (relation 4.10).

$$-\epsilon_1 \int_0^L C(x) dx - \epsilon_2 \int_0^L C(x) dx \simeq 0 \quad (4.10)$$

Pour quantifier la limite de linéarité, on peut chercher les conditions limites pour lesquelles l'atténuation est inférieure à 5%. La relation 4.11 traduit cette condition.

$$0,95 \leq e^{-\epsilon_1 \int_0^L C(x) dx - \epsilon_2 \int_0^L C(x) dx} \leq 1 \quad (4.11)$$

En utilisant un développement limité de 1^{er} ordre⁵, on obtient :

$$0,95 \leq 1 - \epsilon_1 \int_0^L C(x) dx - \epsilon_2 \int_0^L C(x) dx \leq 1 \quad (4.12)$$

Soit

$$0 \leq (\epsilon_1 + \epsilon_2) \int_0^L C(x) dx \leq 0,05 \quad (4.13)$$

En 1996, Lemoine [30] a déterminé expérimentalement les valeurs du coefficient d'extinction ϵ_1 de la lumière de longueur d'onde $\lambda_1 = 514,5 \text{ nm}$ et du coefficient d'extinction ϵ_2 de la lumière de longueur d'onde $\lambda_2 = 590 \text{ nm}$ dans des solutions aqueuses de Rhodamine. Ces coefficients ont été calculés à partir de l'évolution du signal de fluorescence en fonction du chemin optique L parcourue par la radiation laser incidente verte du laser à Argon Ionisé pour une solution de Rhodamine B à 20°C . Il donne :

$$\epsilon_1 = 8,6 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-1} \quad (4.14)$$

$$\epsilon_2 = 3,1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{m}^{-1} \quad (4.15)$$

En prenant $L = 14 \text{ mm}$ qui correspond à la valeur maximale du chemin optique dans le réacteur de Couette, la valeur de la concentration qui vérifie 4.13 vaut :

$$(\epsilon_1 + \epsilon_2) C_{max} L \simeq 0,05 \quad (4.16)$$

Soit

$$C_{max} \simeq \frac{0,05}{(\epsilon_1 + \epsilon_2) L} \simeq \frac{0,05}{11,7 \cdot 10^6 \times 14 \cdot 10^{-3}} \simeq 3,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad (4.17)$$

Soit

$$C_{max} \simeq 146 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \quad (4.18)$$

En conclusion, la concentration maximale que l'on peut mesurer par Fluorescence induite par Laser est $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

⁵Si $x \ll 1$, alors $e^x = 1 + x + o(x)$

4.3.3 Résultats

Nous avons procédé à un étalonnage pour obtenir la relation de linéarité entre la tension au photomultiplicateur et la concentration en Rhodamine B. L'étalonnage est présenté en annexe C.5

Chaque manipulation se fait comme il a été décrit à la page 124. Les résultats illustrés sur la figure 4.21 représentent la concentration normée C^* par rapport à la concentration à dilution totale C_∞ . Le choix de normer les résultats est justifié ci-après.

- Normalisation des résultats

La répétabilité de l'injection n'est pas très bonne. Il est difficile d'injecter toujours exactement la même quantité. Ainsi la concentration de dilution totale n'est pas exactement la même. En revanche quelque soit la quantité de Rhodamine injectée, on suppose que la dynamique de mélange est la même. On compare donc la concentration normée C^* par rapport à la concentration de dilution totale C_∞ .

- Choix de la concentration d'injection

On a vu que la concentration maximale pour assurer la linéarité entre concentration et tension doit être telle que $C_{max} = 3,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} = 146 \mu\text{g.l}^{-1}$. Compte tenu des volumes injectés la concentration après mélange est :

$$C_\infty = \frac{4}{865,6} C_{max} \simeq 0,68 \mu\text{g.l}^{-1} \quad (4.19)$$

Cette valeur est très faible et s'approche de la concentration de l'étalon le moins concentré. La mesure à ce niveau de concentration est alors peu précise. Nous allons donc injecter une solution beaucoup plus concentrée à $C_{inj} = 12,17 \text{ mg.l}^{-1} = 12170 \mu\text{g.l}^{-1}$. La concentration à dilution totale est donc égale à $C_\infty = \frac{4}{856,6} 12170 \simeq 59,3 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pour être certain de ne pas dépasser la limite de linéarité, on s'assure que la concentration n'excède pas la valeur $150 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pour toutes les manipulations effectuées, on reste bien dans ce cadre sauf une seule : lorsqu'on injecte en I_1 et que l'on mesure en M_{10} . Pour cette manipulation, on a changé la concentration à l'injection que l'on a prise 10 fois moins concentrée.

- Résultats

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les figures figure 4.20 et 4.21. La figure en haut à droit représente les concentrations aux points M_1 , M_5 , M_6 et M_{10} pour une injection située en I_1 . La figure en haut à droite représente les concentrations aux points M_1 , M_5 , M_6 , M_7 et M_{10} pour une injection située en I_2 . La figure en bas à gauche représente la concentration aux mêmes points pour une injection située en I_3 . La figure en bas à droite représente la concentration aux mêmes points pour une injection située en I_4 .

Les résultats présentés dans ce paragraphe permettrons de valider le calcul du transport de la PDF sans réaction chimique. Les courbes obtenues apportent une information sur la dynamique du mélange dans le réacteur utilisé en mode semi-batch. Intuitivement, il est sensé de considérer que le réacteur se comporte comme une cascade de 10 réacteurs parfaitement agités qui échangent de la matière entre-eux. Les résultats expérimentaux permettrait de valider cette hypothèse et de déterminer des constantes de mélange.

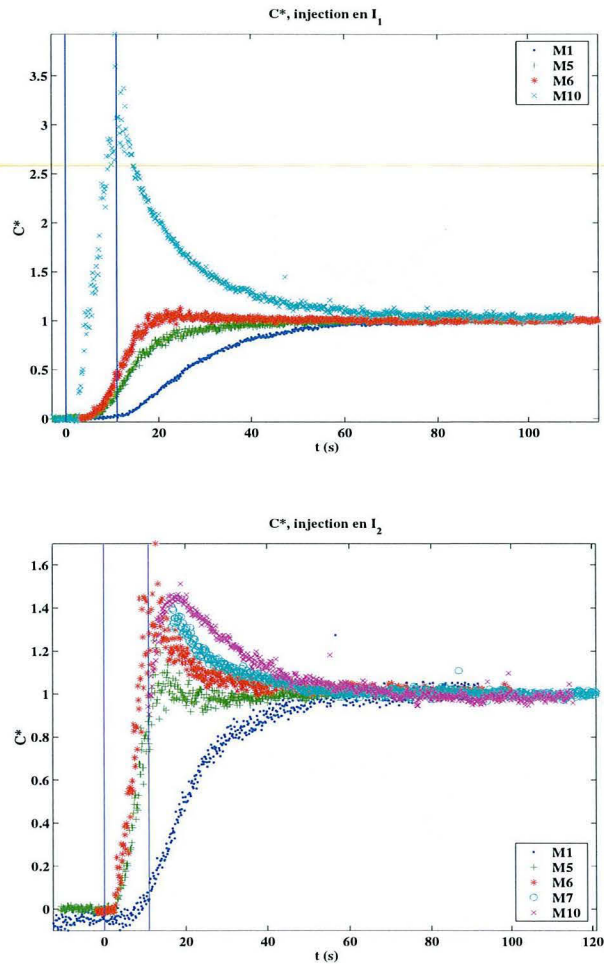


FIG. 4.20 – Concentration normalisée $C^* = C/C_\infty$ en fonction du temps. Injection en I_1 et I_2 .

4.4 Utilisation du système réactif Iodure-Iodate

4.4.1 But des expériences

Le but de cette expérience est de mettre en œuvre dans le réacteur de Taylor-Couette un système réactif dont la sélectivité dépend des processus de mélange. Les résultats ont pour objectif de servir de base pour la validation du code PDF en présence de réaction chimique. L'avantage de cette étape de validation par rapport à celle de la précipitation est que les cinétiques du système réactionnel sont parfaitement connues. Dans le cas des précipitations, la validation est toujours quelque peu sujette à caution car il n'est pas rare de rencontrer des écarts d'un facteur 100 entre les cinétiques de la littérature [3].

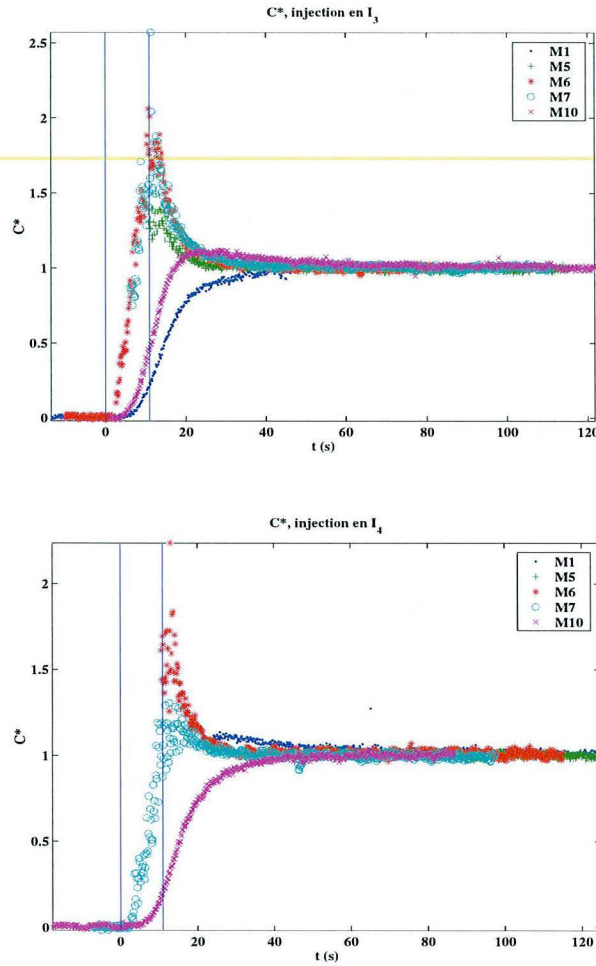


FIG. 4.21 – Concentration normalisée $C^* = C/C_\infty$ en fonction du temps. Injection en I_1 et I_2

4.4.2 Principe des expériences

Le système réactionnel iodure-iodate repose sur l'utilisation de deux réactions parallèles et compétitives. La sélectivité des produits formés dépend de la façon dont les réactifs se sont mélangés au cours du temps. Ce système réactif a l'avantage d'avoir des cinétiques de réactions précisément connues [26]. De plus, leurs cinétiques sont très rapides et la compétition des deux réactions dépend des processus de mélange à toutes les échelles et en particulier à des échelles proches de l'échelle de Batchelor. Le système réactif est constitué d'une réaction acido-basique (4.20) et d'une réaction d'oxydo-réduction (4.21) qui consomment toutes deux des protons H^+ .





La réaction acido-basique (4.20) est la neutralisation de l'ion borate $H_2BO_3^-$ par de l'acide fort H^+ . Cette réaction est totale et sa cinétique r_1 est si rapide qu'elle peut être considérée comme instantanée. La réaction d'oxydo-réduction (4.21) est la réduction de l'ion iodate IO_3^- par l'ion iode I^- en présence d'acide H^+ . Cette réaction est totale et a une cinétique r_2 très rapide mais toutefois lente devant la cinétique de la première réaction ($r_2 \ll r_1$). Les cinétiques sont données dans l'annexe C.6.1. Les protons H^+ présents dans la solution par ajout d'acide sulfurique en large défaut stoechiométrique par rapport aux ions borates peuvent réagir pour neutraliser l'ion borate ou bien former de l'iode selon l'état du mélange dans leur environnement proche. Deux cas extrêmes peuvent se présenter :

- Le mélange est parfaitement réalisé. L'acide injecté disséminé au sein du mélange réactif est totalement consommé par la réaction de neutralisation au cours de l'homogénéisation alors que la réaction d'oxydo-réduction beaucoup plus lente n'a pu avoir lieu. La quantité d'iode produite est alors nulle.
- Le temps caractéristique de dissipation des agrégats d'acide est du même ordre ou supérieur au temps caractéristique de la réaction d'oxydo-réduction. L'acide injecté disséminé au sein du mélange réactif est partiellement consommé par la réaction de neutralisation jusqu'à disparition des ions borates à son voisinage. La réaction d'oxydo-réduction étant aussi rapide que le mélange, l'excès local en acide permet de faire réagir ensemble les ions iodures I^- et iodates IO_3^- réagissent pour former de l'iode. La concentration d'iode formé est un indice de la mauvaise qualité du mélange.

La quantité d'iode formée donne ainsi une information sur la qualité du mélange.

Détermination de la quantité d'iode formée par la réaction d'oxydo-réduction

La quantité d'iode formée ne peut pas se mesurer directement car celle-ci réagit instantanément avec les ions iodures I^- pour former des ions tri-iodures I_3^- (réaction C.18) jusqu'à atteindre un équilibre tel que les concentrations finales soient données par la relation C.19.



$$K_3 = \frac{[I_3^-]}{[I_2] [I^-]} \quad (4.23)$$

K_3 est la constante thermodynamique de cet équilibre dont la relation en fonction de la température est donnée en annexe C.6.1.

$[I_3^-]$ est l'activité en ions tri-iodures assimilée à la concentration en tri-iodures.

$[IO_3^-]$ est l'activité en ions iodates assimilée à la concentration en iodates.

$[I^-]$ est l'activité en ions iodures assimilée à la concentration en iodures.

La concentration en ions tri-iodures I_3^- se mesure facilement par spectrophotométrie à 353 nm. La concentration en iode I_2 se déduit d'une équation de second degré provenant de l'écriture de la conservation des ions iodures et de l'équilibre thermodynamique C.19 qui donne :

$$-\frac{5}{3} [I_2]^2 + \left([I^-]_0 - \frac{8}{3} [I_3^-] \right) [I_2] - \frac{[I_3^-]}{K_3} = 0 \quad (4.24)$$

La quantité d'iode formée par la réaction d'oxydo-réduction peut se déduire par :

$$[I_2]_{\text{formée}} = [I_2] + [I_3^-] \quad (4.25)$$

Paramètres caractéristiques du mélange

La sélectivité en iode est donc une mesure de l'état de ségrégation du fluide, c'est à dire de la mauvaise qualité du mélange. On définit la sélectivité en iode Y comme le rapport du nombre de moles consommées par la réaction d'oxydoréduction ($2(n_{I_2} + n_{I_3^-})$) sur le nombre total d'acide injecté ($n_{H^+ \text{ injecté}}$).

$$Y = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H^+ \text{ injecté}}} = 2 \frac{[I_2] + [I_3^-]}{V_{\text{injecté}} [H^+]_{\text{injecté}}} \quad (4.26)$$

La valeur de cette sélectivité est 0 dans le cas d'un mélange parfait et a une valeur maximale qui correspond à la ségrégation totale Y_{ST} donnée par la relation 4.27.

$$Y_{ST} = \frac{6 \frac{[IO_3^-]_0}{[H_2BO_3^-]}}{6 \frac{[IO_3^-]_0}{[H_2BO_3^-]} + 1} \quad (4.27)$$

On définit l'indice de ségrégation X_S qui varie de 0 (mélange parfait) à 1 (ségrégation totale) comme le rapport de la sélectivité en iode Y sur sa valeur maximale :

$$X_S = \frac{Y}{Y_{ST}} \quad (4.28)$$

4.4.3 Conditions expérimentales et résultats

Le réacteur est rempli d'une solution (S1) qui contient les ions iodures I^- , les ions iodates IO_3^- et les ions borates $H_2BO_3^-$ en quantité égale avec sa forme acide associée l'acide orthoborique H_3BO_3 de façon à former une solution tampon de $pH = 9,14$. On se place à pH basique pour éviter que les ions iodures et iodates ne réagissent pour former de l'iode comme le prédit le diagramme potentiel-pH de l'iode (figure C.19 de l'annexe C.6.2) en dessous d'un pH de 7,4. La concentration de chaque espèce est donnée dans le tableau 4.11 et l'élaboration de la solution est donnée en annexe C.6.2. On injecte $V_{inj} = 4 \text{ ml}$ d'acide sulfurique (solution (2)) $2N$ dans le réacteur avec un temps d'injection t_{inj} variable avec une vitesse de rotation du cylindre intérieur fixée à 300 tr.min^{-1} . Deux positions de l'injecteur sont testées I_1 et I_2 . Le tableau donne les temps d'injection testés en fonction de de la position d'injection testée.

La figure 4.22 illustre les courbes donnant les indices de ségrégation $X_S(I_1)$ pour l'injection en I_1 et $X_S(I_2)$ pour l'injection en I_2 en fonction du temps d'injection. Les valeurs sont données dans le tableau C.6.3 en annexe C.6.3.

L'indice de ségrégation diminue lorsque le temps d'injection augmente et atteint un palier.

Espèce	Concentration en $mol.l^{-1}$
$[I_2]_{potentiels} = 3[IO_3^-]_0 = \frac{5}{3}[I^-]_0$	7.10^{-3}
$[IO_3^-]_0$	$3,333.10^{-3}$
$[I^-]_0$	$4,2.10^{-3}$
$[H_3BO_3]_0$	0,0909
$[H_2BO_3^-]_0$	0,0909
$[Na^+]_0$	0,0909
$[K^+]_0$	$6,5.10^{-3}$

TAB. 4.11 – Concentrations des espèces présentes dans la solution (S_1)

$t_{inj}(s)$	
I_1	I_2
6	6
14	14
20	20
33	28
67	67
120	-
160	-
240	-

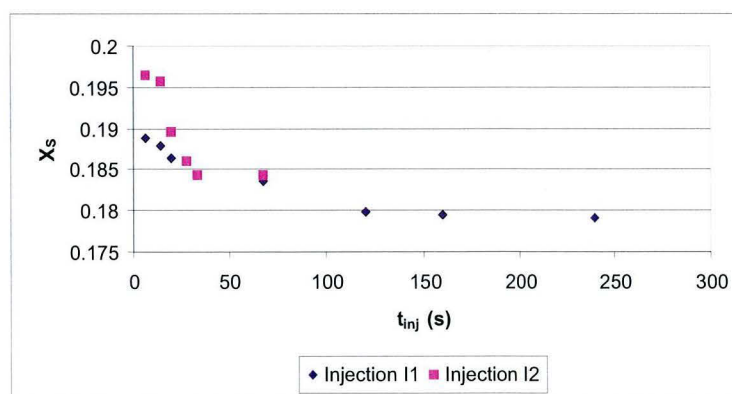


FIG. 4.22 – Indice de ségrégation X_S pour l'injection I_1 et I_2 en fonction du temps d'injection t_{inj} .

- En fait, lorsqu'on injecte très lentement, les agrégats de fluide contenant l'acide pur sortant de l'injecteur sont très petits et la sélectivité des deux réactions se joue au niveau d'une échelle de mélange proche de l'échelle de Batchelor dont l'échelle caractéristique de temps est de l'ordre du temps de Corsin $\tau_{\phi,2} = 15,31 \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right)^{1/2}$. Ce sont les conditions dans lesquelles on caractérise

le micromélange.

- Pour des temps d'injection plus faibles, les agrégats de fluides contenant l'acide pur sont beaucoup plus gros que précédemment et la sélectivité en iode fait intervenir plusieurs échelles de mélange. Ces conditions sont idéales pour mettre à l'épreuve le calcul avec la méthode PDF.

Nous allons donc valider le calcul avec les temps d'injection les plus courts où toutes les échelles de mélange participent à la sélectivité en iode. On comparera ces résultats aux calculs.

4.5 La réaction de précipitation du sulfate de baryum dans le réacteur semi-batch de Taylor-Couette

4.5.1 La manipulation

La réaction de précipitation étudiée à Turin par Marchisio est la précipitation du sulfate de baryum en raison des nombreuses études cinétiques réalisées [3, 4, 41]. L'équation de la réaction est la suivante :



Le réacteur de 865,6 ml est rempli d'une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ agitée à une vitesse d'agitation de 300 tr.min^{-1} . Une solution (4 ml) de chlorure de baryum $BaCl_2$ à $C_A = 100 \text{ mol.m}^{-3}$ est injectée pendant un temps d'injection variable (4 s, 9 s, 11 s, 41 s, 72 s). La réaction se fait pendant 5 min après la fin de l'injection pour s'assurer que tout le chlorure de baryum a bien réagi. La Distribution de Taille des Cristaux du précipité est évaluée par Granulométrie à Diffraction Laser. Les résultats bruts obtenus sont illustrés sur la figure C.20 en annexe C.7. A partir de ces résultats, il est possible de calculer le diamètre moyen en volume $d_v = d_{43}$ comme cela est expliqué en annexe C.7. Le tableau 4.12 et la figure 4.23 donnent les valeurs de $d_v = d_{43}$ en fonction du temps d'injection. Globalement,

$t_{inj}(s)$	Diamètre moyen en volume $d_v = d_{43} (\mu m)$
4	2,15
9	1,07
11	2,53
41	3,54
72	3,39

TAB. 4.12 – Diamètre moyen en volume en fonction du temps d'injection.

la taille moyenne des cristaux (agglomérats) est d'autant plus grande que le temps d'injection est long. Une injection distribuée sur un temps plus long provoque de plus faibles sursaturations locales et défavorise donc la nucléation par rapport aux autres processus de croissance.

4.5.2 Remarque sur le choix de conditions opératoires

- Nous avons choisi de travailler en injectant une très faible quantité pour éviter que l'injection ne perturbe l'écoulement général. En effet, la littérature décrit des écoulements de type Taylor-

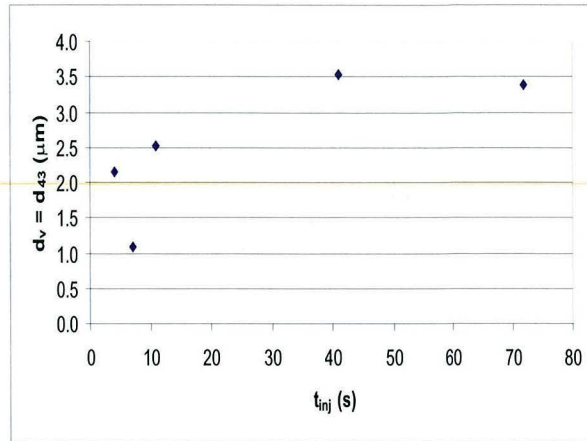


FIG. 4.23 – Diamètre moyen en volume $d_V = d_{43}$ en μm en fonction du temps d'injection $t_{i,j}$ du $BaCl_2$.

Couette dans lesquels on impose une vitesse axiale par injection [63]. Les tourbillons peuvent se transformer en une spirale non axisymétrique ou même, les tourbillons peuvent se déplacer axialement sans être déformés (écoulement non permanent).

- Nous avons choisi d'injecter le chlorure de baryum rapidement pour qu'il se mélange à l'aide de toute la gamme des processus de mélange (explication dans le paragraphe 4.4). Le choix des concentrations s'est fait pour imposer de fortes sursaturations locales. La sursaturation locale maximale est :

$$\sigma_{max} = \sqrt{\frac{C_A C_B}{K_S}} = \sqrt{\frac{0,1 \times 0,1}{10^{-10}}} = 10^4 \quad (4.30)$$

K_S est le produit de solubilité du sulfate de baryum dans l'eau à 25°C qui vaut $10^{-10} mol^2.l^{-2}$.

La valeur de la sursaturation est très importante. La nucléation est donc très importante près de l'injecteur et l'agglomération de particules est certaine. De plus, il peut y avoir des effets de gels qui ont une tout autre cinétique inconnue. Pour de telles conditions, il faut prendre les cinétiques déterminées par Nielsen [41] données dans l'annexe C.7 qui ont été déterminées pour de fortes sursaturations. Expérimentalement, Marchisio a observé de l'agrégation comme le montre la photographie 4.24 des cristaux obtenue par Microscopie à Balayage. Les agglomérats ont une taille supérieure au micron alors que les cristallites que l'on devine sont de taille inférieure au nanomètre. La présence du phénomène d'agrégation rendra la validation difficile car les phénomènes d'agrégation sont difficiles à modéliser par le calcul des premiers moments de la Distribution en Taille des Cristaux.

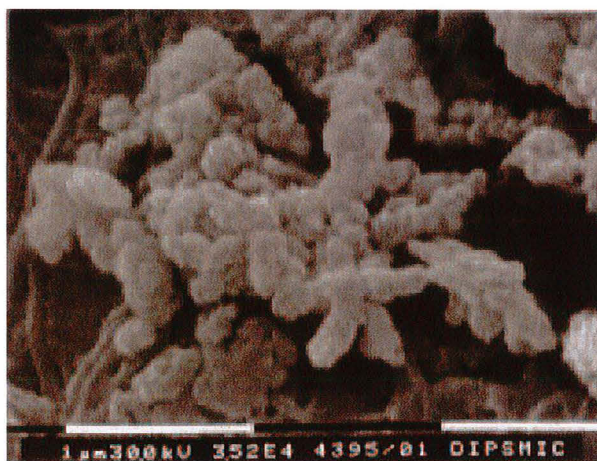


FIG. 4.24 – Photographie d'une Microscopie à balayage d'agglomérats de Sulfate de baryum

Chapitre 5

Validation du calcul du réacteur de Type Taylor-Couette

Sommaire

5.1	Validation du calcul de l'écoulement	140
5.1.1	Les simulations	140
5.1.2	Détermination du modèle de turbulence	141
5.1.3	Calage du modèle sur les points expérimentaux	143
5.1.4	Simulation de l'injection	154
5.1.5	Conclusions partielles	154
5.2	Validation du calcul de la dispersion d'un scalaire passif	159
5.2.1	Description de la simulation	159
5.2.2	Calage de la diffusivité turbulente	159
5.2.3	Conclusions partielles	162
5.3	Validation du calcul d'un système de réactions parallèles (système iodure-iodate)	164
5.3.1	Dimension de la PDF jointe de la composition	164
5.3.2	Algorithme de calcul	165
5.3.3	Résultats	168
5.4	Validation du calcul de précipitation du sulphate de Barium	173
5.4.1	Description du calcul	174
5.4.2	Résultats	174
5.5	Conclusion partielle	175

NOMENCLATURE DU CHAPITRE 5

C	concentration de la solution en traceur	$mol.l^{-1}$
C^*	concentration normalisée en traceur	-
C_∞	concentration après mélange total	$mol.l^{-1}$
C_{max}	concentration maximale qui peut être mesurée par FIL	$mol.l^{-1}$
C_ϕ	constante intervenant dans l'expression de temps caractéristique de micromélange	-
C_μ	constante intervenant dans l'expression de la diffusivité turbulente	-
d	espace annulaire	m
d_v	diamètre moyen en volume des cristaux	m
d_{43}	diamètre moyen en volume calculé à partir des moments	m
Er	erreur	-
k	énergie cinétique turbulente	$J.kg^{-1}$
K_3	constante de l'équilibre de formation de l'ion tri-iodure	$l^{-1}.mol$
n_r	nombre de points de la grille dans la direction radiale	
r		
r_2	vitesse de la réduction des ions iodates par les ions iodures en milieu acide	$mol.s^{-1}.l^{-1}$
k_2	constante cinétique de la réduction des ions iodates par les ions iodures en milieu acide	$l^4.mol^{-4}.s$
n_z	nombre de points de la grille dans la direction radiale	
z		
N	vitesse de rotation	$tr.min^{-1}$
r	rayon	m
t	temps	s
t_{inj}	temps d'injection	s
u_θ	vitesse azimutale du fluide	$m.s^{-1}$
u_z	vitesse axiale du fluide	$m.s^{-1}$
u_r	vitesse radiale du fluide	$m.s^{-1}$
X_S	indice de ségrégation	-
z	cote	m

Symboles grecs

Δt	pas de temps de la simulation	s
ϵ	puissance dissipée par unité de masse	$W.kg^{-1}$
λ_T	échelle de Taylor	m
Υ	force ionique	$mol.l^{-1}$
ξ	temps	s

Opérateurs sur A

$\langle A \rangle$	opérateur moyenne statistique
A'	fluctuation de la valeur A autour de la moyenne $\langle A \rangle$

Nombres adimensionnels

$$Re = \frac{vD}{\nu} \quad \text{nombre de Reynolds}$$

Notations

ALD	Anémométrie Laser Doppler
CF	Couette Flow
FIL	Fluorescence induite par Laser
LDA	Laser Doppler Anemometer
LIF	Laser Induced Fluorescence

Indices

0	valeur à l'instant initial
<i>exp.</i>	valeur expérimentale
<i>cal.</i>	valeur calculée

Le but de ce chapitre est de valider le calcul de l'écoulement réactif dans le réacteur semi-batch de Taylor-Couette d'après les résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent. Dans un premier temps, le calcul de l'écoulement moyen est validé par comparaison avec les données expérimentales obtenues par Anémométrie Laser Doppler. Nous choisirons le modèle de turbulence donnant les résultats les plus proches de l'expérience et nous ajusterons si nécessaires les constantes empiriques de ce modèle. Dans un deuxième temps, le calcul du transport d'un scalaire passif dans l'écoulement validé précédemment est validé par comparaison avec les résultats obtenus par Fluorescence Induite par Laser. La diffusivité turbulente sera ajustée s'il existe un écart entre calcul et expérience. Dans un troisième temps, le calcul de l'écoulement réactif à proprement parlé sera validé dans le cas du système réactif dit "iodure-iodate" constitué de deux réactions parallèles et compétitives dont la cinétique est bien connue. Enfin, le calcul de l'écoulement réactif avec la réaction de précipitation du sulfate de baryum sera comparé avec les résultats expérimentaux. Ce calcul s'effectue par la résolution du bilan de matière sur les réactifs et de l'évolution des premiers moments de la distribution en taille des cristaux.

5.1 Validation du calcul de l'écoulement

Nous avons choisi de valider le calcul de l'écoulement dans le réacteur Taylor-Couette pour la vitesse de rotation $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$. Les résultats expérimentaux servant à la comparaison sont ceux décrits au paragraphe 4.2.3.

5.1.1 Les simulations

Les simulations de l'écoulement sont obtenues par l'approche *RANS*. Les équations de Reynolds peuvent être fermées par différents modèles de turbulence. Nous avons résolu les équations de Navier-Stokes par la méthode numérique des volumes finis à l'aide du logiciel commercial FLUENT. L'écoulement réel tridimensionnel est simulé sur deux maillages différents :

- soit sur un maillage 3D sur lequel on résout les équations de Reynolds fermées par un modèle de turbulence. Le maillage régulier utilisé admet 53070 mailles et le pas est de 4 mm selon z , de 1 mm selon r et 6° selon θ .
- soit en faisant l'hypothèse d'une géométrie axisymétrique cylindrique. Les équations de Reynolds fermées par un modèle de turbulence sont, dans ce cas, résolues sur un maillage 2D. FLUENT offre une option de calcul qui permet de calculer la vitesse asimutale qui nous avons sélectionné. Nous résolvons donc simultanément l'équation supplémentaire de la vitesse azimutale ("Swirling velocity"). Le maillage admet un pas de 1 mm dans les directions z et r . Au total, la grille comporte 3090 points.

Les maillages sont générés par l'utilitaire GAMBIT. A ce stade rappelons que le code de calcul PDF que nous avons écrit ne prévoit le transport de la PDF que sur deux dimensions. Ainsi, le calcul de l'écoulement sur la grille 2D sera de toute façon sélectionné pour le calcul du transport de la PDF. Le calcul sur la grille 3D servira à valider l'hypothèse d'axisymétrie. Qu'il s'agisse d'un calcul à 2 dimensions axisymétrique ou d'un calcul à 3 dimensions, nous pouvons résoudre les équations de Reynolds avec différents modèles de turbulence dont : 3 modèles apparentés au modèles $k - \epsilon$ (standard, RNG et realizable), un modèle *RSM*. Dans ce paragraphe, nous

aurons l'occasion de comparer la validité de ces différents modèles dans le cas du réacteur Taylor-Couette. D'autre part, le modèle de turbulence doit être complété par un modèle de raccordement à la paroi. Nous avons utilisé le modèle "Standard Wall Fonction" qui suppose que la vitesse suit la loi normale près des parois. Ce modèle est valable tant que l'écoulement n'est pas orthogonal à la paroi, tel un jet d'impact sur une paroi. Dans le réacteur étudié, l'écoulement principal est tangentiel aux parois et la loi normale est supposée valable. Enfin, nous avons la possibilité d'utiliser différents schémas numériques pour résoudre les équations. En général, les schémas numériques disponibles par défaut dans FLUENT sont utilisés et si tel n'est pas le cas, ce sera précisé. L'initialisation de toutes les variables est fixée à 0.

5.1.2 Détermination du modèle de turbulence

La combinaison du modèle de turbulence, du modèle de raccordement à la paroi et des schémas numériques qui modélise le mieux l'écoulement sera déterminée en respectant 2 critères. Premièrement, elle doit permettre de prédire le nombre correct de tourbillons. Deuxièmement, les moyennes des vitesses et l'énergie cinétique turbulente doivent être les plus proches possible des résultats expérimentaux.

Expérimentalement, le nombre de tourbillons est égal à 10 pour $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$. Numériquement, le nombre de tourbillons obtenu dépend à la fois du modèle de turbulence utilisé et du schéma numérique de résolution. Le tableau 5.7 donne, en fonction du modèle de turbulence, le nombre de tourbillons obtenus par le calcul avec la grille à 2 dimensions, le nombre d'itérations à la fin du calcul, la valeur du résidu le plus important et les erreurs commises sur les valeurs des champs de vitesses azimutale, axiale et des corrélations croisées. L'erreur $Er(A)$ de calcul sur un champ A est obtenue par la relation 5.1.

$$Er(A) = \frac{\sum_{i=1}^{n_z} \sum_{j=1}^{n_r} |A_{i,j}^{cal} - A_{i,j}^{exp}|}{n_z n_r} \quad (5.1)$$

Er désigne l'erreur entre les résultats de calcul et les résultats expérimentaux.

$A_{i,j}^{cal}$ est la valeur calculée du champ A ($\langle u_\theta \rangle$, $\langle u_z \rangle$, k , $\langle u_\theta'^2 \rangle$, $\langle u_z'^2 \rangle$ et $\langle u_\theta' u_z' \rangle$) au point expérimental (i, j) ;

$A_{i,j}^{exp}$ est la valeur expérimentale du champ A au point (i, j) ;

n_z est le nombre de points de mesure selon l'axe z ;

n_r est le nombre de points de mesure selon l'axe r .

D'après le tableau 5.7, plusieurs modèles prévoient le nombre correct de tourbillons : $k - \epsilon$ standard, $k - \epsilon$ RNG sans l'option Swirl Dominated Flow et RSM avec un schéma numérique Second Order Upwind. Les résultats obtenus avec les modèles $k - \epsilon$ sont éloignées des résultats expérimentaux tel qu'en témoignent les valeurs des erreurs. D'ailleurs, la convergence des calculs n'était pas atteinte comme le montrent les valeurs constantes et élevées du résidu le plus grand. Le modèle RSM conduit aux résultats les plus proches.

Toutefois, il faut noter que le choix du schéma numérique est crucial. L'utilisation d'un schéma numérique First Order Upwind ne permet pas d'obtenir le nombre correct de tourbillons. Il faut utiliser un schéma numérique plus fin (Second Order Upwind).

Pour confirmer le fait que le modèle RSM donne les meilleurs résultats, nous avons comparé les valeurs expérimentales aux résultats calculés des vitesses moyennes, de l'énergie cinétique

Modèle	Option	Nombre d'itérations	Résidu	Nombre d'tourbillons	$Er(\langle u_\theta \rangle)$	$Er(\langle u_z \rangle)$	$Er(k)$	$Er(\langle u'_\theta{}^2 \rangle)$	$Er(\langle u'_r{}^2 \rangle)$	$Er(\langle u'_\theta u'_z \rangle)$
$k - \epsilon$	-	2500	continuité 10^{-2}	10	1,10	0,63	0,85	—	—	—
$k - \epsilon$ RNG	S. D. F.	3600	continuité 10^{-8}	12	1,14	0,64	0,90	—	—	—
$k - \epsilon$ RNG	-	10000	continuité 8.10^{-1}	10	1,21	0,64	0,90	—	—	—
$k - \epsilon$ realizable	-	6000	continuité 5	14	1,11	0,3	0,93	—	—	—
<i>RSM</i>	F. O. U.	4500	ϵ 10^{-10}	8	1,49	0,20	0,64	0,63	0,64	0,99
<i>RSM</i>	S. O. U.	9500	ϵ 10^{-8}	10	0,73	0,21	0,46	0,45	0,47	1,01

TAB. 5.7 – Nombre de tourbillons obtenus par simulation à la vitesse de $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$ avec la grille 2D. La colonne "itérations" désigne de nombre d'itérations atteint pour le calcul. La colonne résidu désigne le résidu le plus élevé (et sa valeur). Enfin, les erreurs commises sur le calcul des champs est donné. S. D. F : RNG "Swirl Dominated Flow" (option du modèles $k - \epsilon$). F. O. U. : First Order Upwind. S. O. U. : Second Order Upwind.

turbulente (figure 5.1) obtenues avec ces trois derniers modèles le long de la droite verticale située au rayon $r = 51,5 \text{ mm}$ (3/4 de l'espace annulaire). La figure 5.1 illustre de haut en bas, les vitesses azimutales moyennes $\langle u_\theta \rangle$, les vitesses axiales moyennes $\langle u_z \rangle$ et l'énergie cinétique turbulente k . En ce qui concerne les vitesses azimutales moyennes $\langle u_\theta \rangle$, les valeurs calculées quelque soit le modèle ont à peu près le même profil que les résultats expérimentaux. En revanche, les résultats des simulations sont très inférieurs aux valeurs expérimentales. Le modèle RSM semble toutefois donner les résultats les moins éloignées. En ce qui concerne les vitesses axiales moyennes $\langle u_z \rangle$, les valeurs simulées sont bien approchées quelque soit le modèle utilisé. Pour finir, les valeurs de l'énergie cinétique turbulente k calculées sont plus petites que les valeurs expérimentales. Les valeurs obtenues avec le modèle RSM se rapprochent des valeurs expérimentales. Ceci pouvait être prévisible dans la mesure où l'écoulement moyen est fortement orienté dans la direction azimutale et que proche de la paroi mobile, la turbulence est anisotrope ($\langle u_z'^2 \rangle \leq \langle u_r'^2 \rangle$). Le modèle RSM est mieux à même de tenir compte de l'effet de l'anisotropie sur l'écoulement moyen. En revanche, même avec ces précautions, la vitesse azimutale est largement sous-estimée quel que soit le modèle de turbulence. Le paragraphe suivant explique l'origine de cet écart.

5.1.3 Calage du modèle sur les points expérimentaux

Pour expliquer l'écart constaté entre le calcul de la vitesse azimutale, quatre explications peuvent être avancées :

- La vitesse de rotation expérimentale réelle est plus élevée que les 300 tr.min^{-1} relevés expérimentalement.
- La position de la mesure expérimentale est en réalité plus proche de la paroi mobile que ce que l'on supposait. Dans ce cas, $\langle u_\theta \rangle$ mesurée est plus importante que celle de la position à $r = 51,5 \text{ mm}$.
- L'écoulement est tridimensionnel et ne peut pas être correctement décrit par une description bi-dimensionnelle axisymétrique. Un calcul en 3 dimensions s'impose.
- La rugosité de la paroi mobile en TEFLON pourrait significativement augmenter l'entraînement du fluide dans la direction azimutale.

Nous allons étudier une à une ces possibilités pour identifier l'origine de cet écart.

Sensibilité de la vitesse de rotation

Pour vérifier la validité de l'indication de la vitesse de rotation indiquée sur le moteur, nous avons mesuré la vitesse de rotation à l'aide d'un tachymètre. On conclut que la vitesse de rotation indiquée est juste à $\pm 5 \text{ tr.min}^{-1}$. D'autre part, nous avons constaté que lorsqu'on fixait la vitesse de rotation à 300 tr.min^{-1} , au bout d'une dizaine de minutes, la vitesse de rotation atteignait une valeur stable de 310 tr.min^{-1} . Cette augmentation de vitesse est classiquement attribuée à la baisse de viscosité par augmentation de température de l'huile de lubrification du moteur. La mesure du champ de vitesses se déroulant sur plusieurs heures, nous pouvons supposer que la vitesse de rotation étudiée était en réalité 310 tr.min^{-1} . Pour vérifier que cet écart de vitesse peut expliquer l'erreur sur $\langle u_\theta \rangle$, on compare les résultats obtenus avec les vitesses de rotation $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$, $N = 310 \text{ tr.min}^{-1}$ et $N = 360 \text{ tr.min}^{-1}$ le long de la ligne verticale située à $r = 51,5 \text{ mm}$ (figures 5.2 et 5.3). En ce qui concerne la vitesse azimutale moyenne et k , les

résultats obtenus à la vitesse de rotation $N = 360 \text{ tr.min}^{-1}$ sont encore légèrement inférieurs aux résultats expérimentaux. Or, cette vitesse de rotation est physiquement trop éloignée de la vitesse de rotation supposée. On peut conclure qu'une incertitude sur la vitesse de rotation ne peut pas expliquer l'erreur commise sur $\langle u_\theta \rangle$.

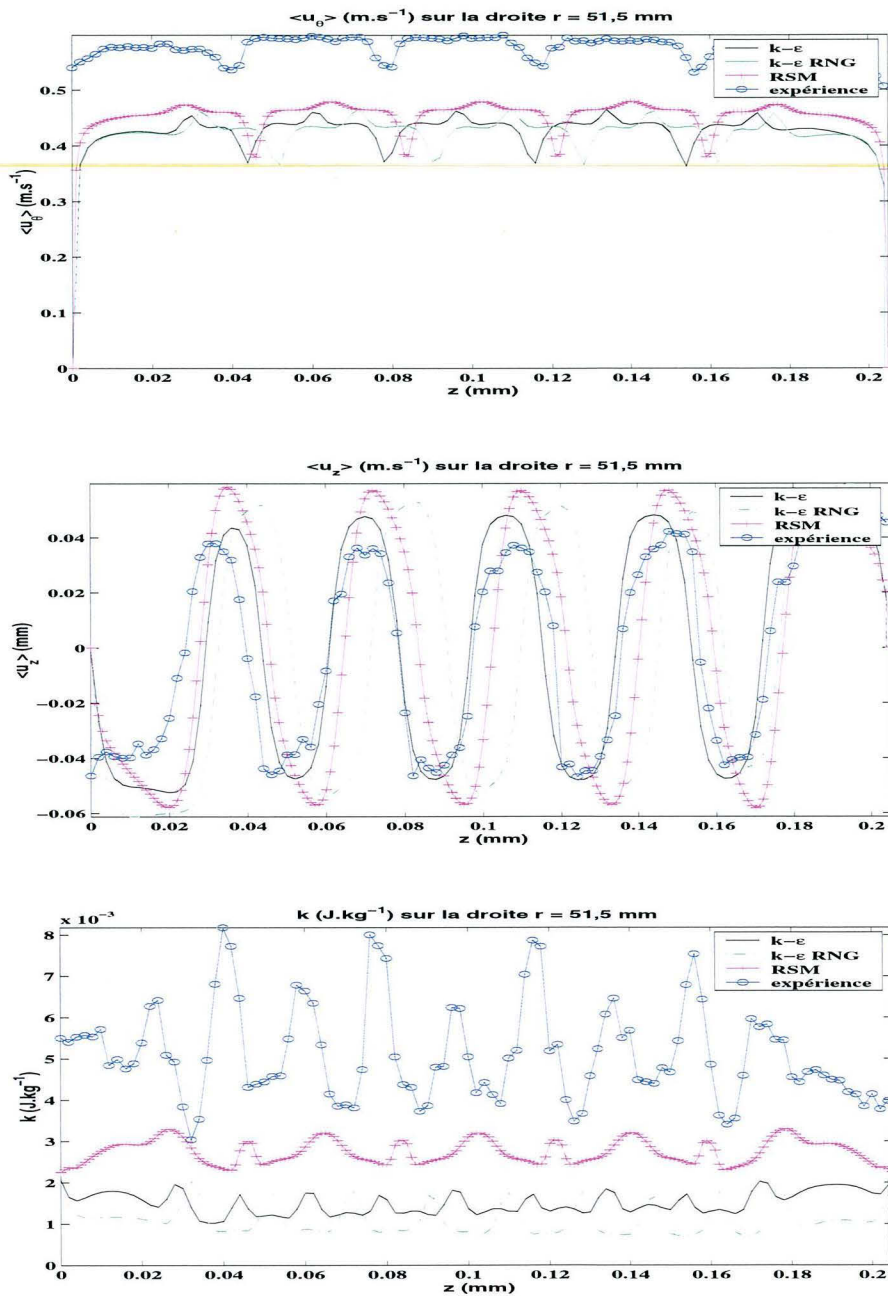


FIG. 5.1 – $\langle u_\theta \rangle$, $\langle u_z \rangle$ et k le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5$ mm. Comparaison des points expérimentaux, et des modèles $k - \epsilon$ standard et RNG et du modèle RSM.

Influence du positionnement du volume de mesure

Il est plausible que la position supposée de la mesure soit légèrement différente en réalité. Si on mesurait la vitesse en des points décalés de quelques mm vers le cylindre mobile, la vitesse

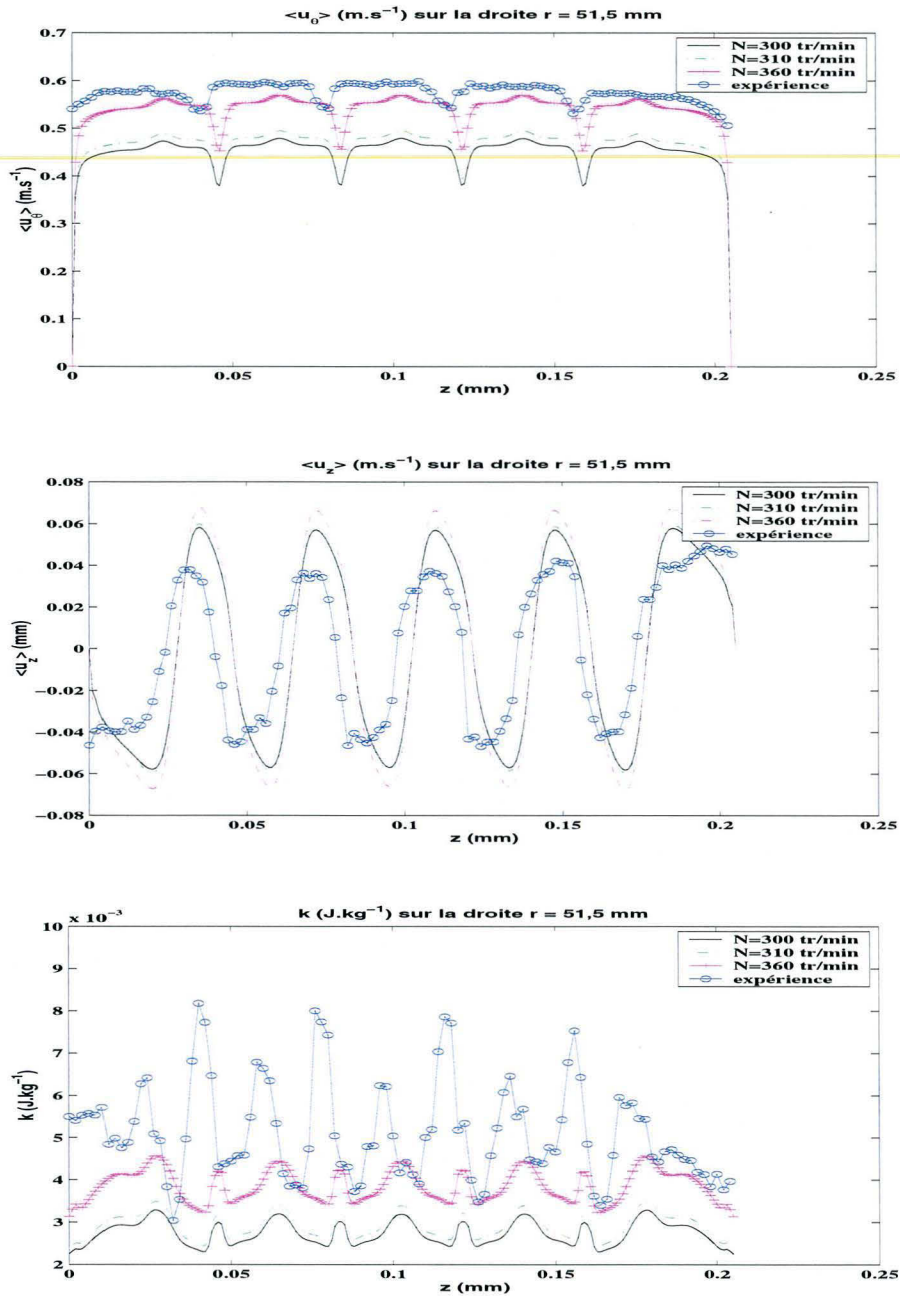


FIG. 5.2 - $\langle u_\theta \rangle$, $\langle u_z \rangle$ et énergie cinétique turbulente k le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5 \text{ mm}$. Avec le modèle RSM : $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$, $N = 310 \text{ tr.min}^{-1}$, $N = 360 \text{ tr.min}^{-1}$.

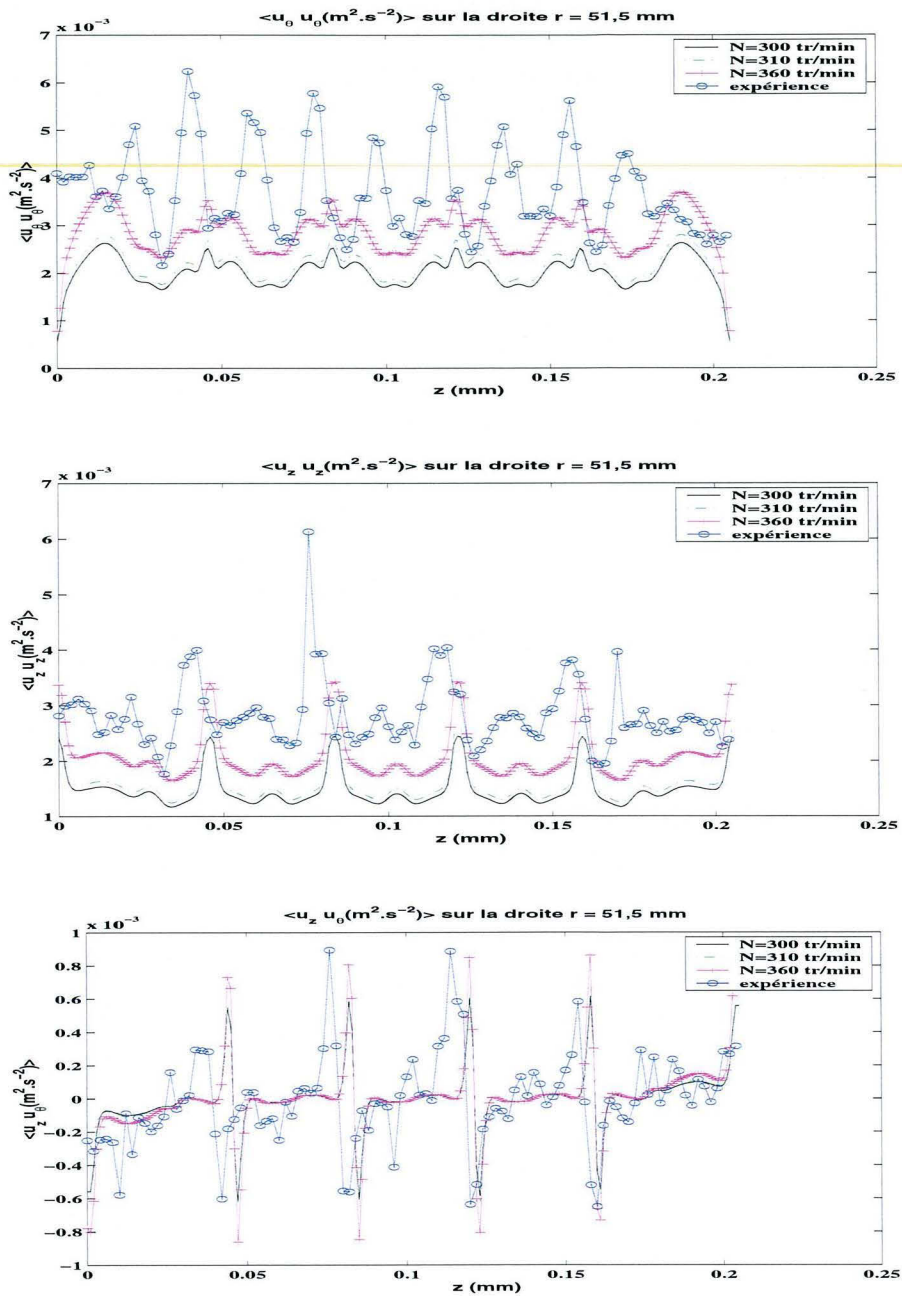


FIG. 5.3 – $\langle u_\theta'^2 \rangle$ et $\langle u_z'^2 \rangle$ et $\langle u_\theta' u_z' \rangle$ le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5 \text{ mm}$. Comparaison des points expérimentaux, et des modèles $k - \epsilon$ standard et RNG et du modèle RSM.

mesurée effectivement devrait être plus importante, car plus proche du mobile. Afin de vérifier s'il existe une telle erreur sur le positionnement du volume de mesure, on trace le profil radial ($z = 58 \text{ mm}$) de $\langle u_z \rangle$ (figure 5.4). La vitesse axiale doit s'annuler en $r = 48 \text{ mm}$ (milieu de l'espace annulaire) comme le fait le modèle. Or, les points expérimentaux indiquent que la vitesse axiale moyenne s'annule à la position $r = 49,5 \text{ mm}$ au lieu de $r = 48 \text{ mm}$. La position réelle du volume de mesure se trouve décalé de $1,5 \text{ mm}$ vers le cylindre mobile. On translate donc les résultats expérimentaux de $-1,5 \text{ mm}$ sur l'axe r . Les points expérimentaux ont la même allure que le résultat de la simulation (RSM, Second Order Upwind, $N = 310 \text{ tr.min}^{-1}$).

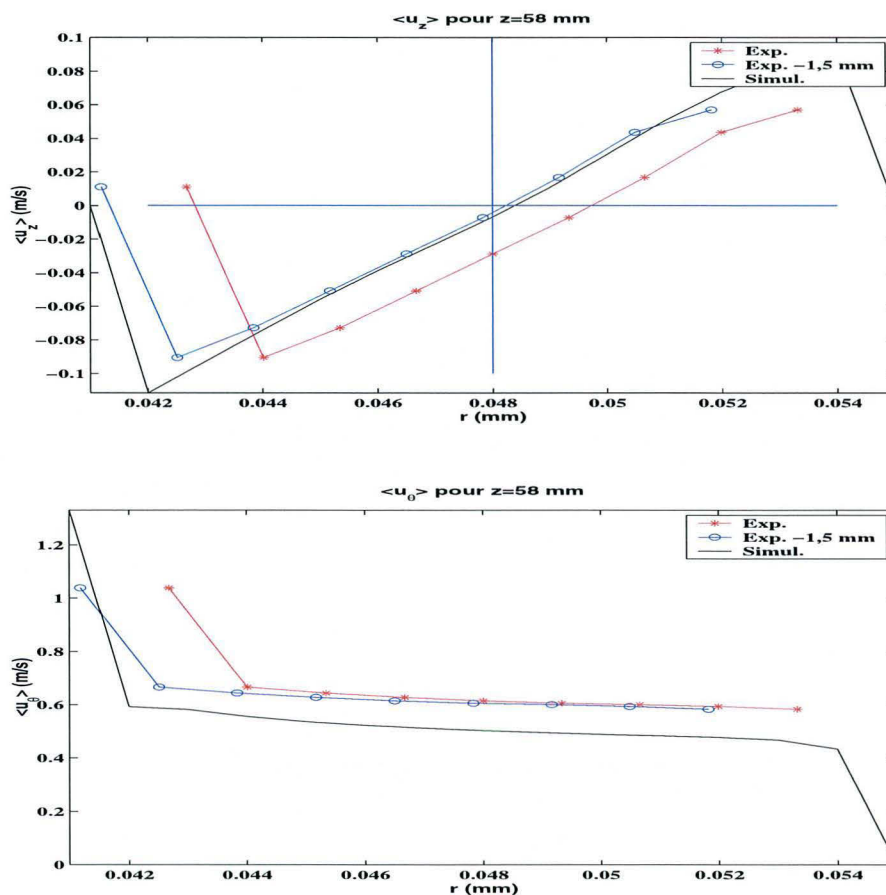


FIG. 5.4 – Profils radiaux de $\langle u_z \rangle$ et $\langle u_0 \rangle$ à la cote $z = 58 \text{ mm}$. Comparaison des résultats expérimentaux, des résultats expérimentaux translatés de $-1,5 \text{ mm}$ radialement et des résultats de simulation.

La partie basse de la figure 5.4 représente le profil radial ($z = 58 \text{ mm}$) de la vitesse azimutale après translation. Dans la zone de mesure, le profil de la vitesse azimutale est plat aussi bien pour le modèle que l'expérience. L'erreur de positionnement du volume de mesure n'explique

donc pas l'écart observé entre simulation et expérience. Même après recalage des positions des points expérimentaux, le profil de la vitesse azimutale calculée est toujours en dessous de celui des résultats expérimentaux.

Calcul en trois dimensions

On peut penser que l'effet de la turbulence sur l'écoulement moyen n'est pas bien décrit par la description axisymétrique. Sur la figure 5.5, on compare les profils axiaux à $r = 51,5 \text{ mm}$ obtenus avec une simulation 3D et 2D axisymétrique résolus avec le modèle de turbulence RSM. La vitesse azimutale moyenne calculée avec la description 3D est encore plus faible que celle obtenue par la description 2D. Le profil de la vitesse moyenne axiale obtenu par la simulation 3D est saccadé et montre que le nombre de tourbillons n'est pas en accord avec l'expérience (12 au lieu de 10). On peut penser que cela vient du fait que la grille n'est pas assez fine. Ainsi, le choix de simuler le problème en 2D avec une meilleure résolution est plus adaptée et surtout beaucoup plus rapide.

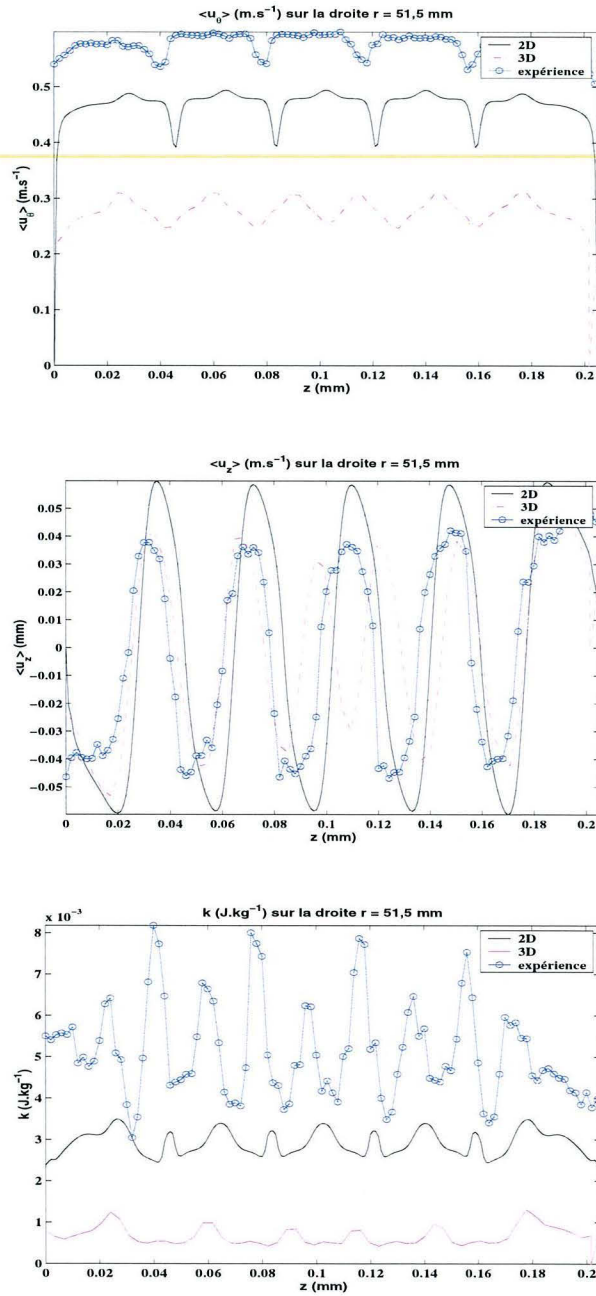


FIG. 5.5 – $\langle u_\theta \rangle$, $\langle u_z \rangle$ et k le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5$ mm . Calcul avec la grille 2D, 3D.

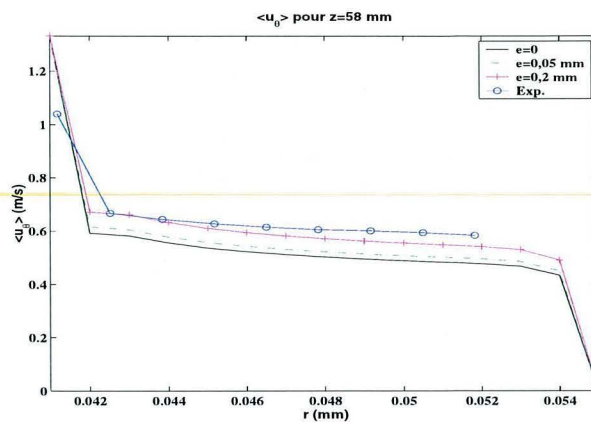


FIG. 5.6 – Profils radiaux de $\langle u_z \rangle$ à la cote $z = 58 \text{ mm}$. Avec le modèle RSM : $e = 0 \text{ mm}$, $e = 0,05 \text{ mm}$, $e = 0,2 \text{ mm}$.

Effet de la rugosité des parois

Le cylindre tournant met en mouvement les couches de fluides tangentielles par frottements visqueux. Le mouvement se transmet à tout l'écoulement de proche en proche. La rugosité du matériaux en partie responsable des frottements doit avoir un effet sur la capacité du cylindre mobile à transmettre sa vitesse au reste du fluide. Le logiciel FLUENT donne la possibilité de fixer la rugosité d'une paroi. La rugosité est déterminée par deux paramètres : la hauteur de rugosité e (mm) et une constante de rugosité K_r qui est généralement égale à 0,5. La rugosité du verre est connue et très faible. Pour le verre, $e = 0,001 \text{ mm}$. En revanche, la rugosité du Teflon est inconnue et doit très certainement être très variable car ce matériaux est facilement rayé et strié. Le calcul est effectué avec trois hauteurs de rugosité différentes : $e = 0,001 \text{ mm}$ (verre, cuivre, laiton) ; $e = 0,05$ (acier du commerce) et $e = 0,2$ (acier galvanisé). Les figures 5.6, 5.2.2 et 5.8 permettent la comparaison entre les simulations avec ces trois hauteurs de rugosité et les valeurs expérimentales.

Les profils de vitesse moyenne axiale varient très peu en fonction de la rugosité imposée dans le calcul. En revanche, les profils de la vitesse moyenne azimutale et de l'énergie cinétique turbulente varient notablement avec la hauteur de rugosité. Les résultats des calculs sont d'autant plus proches des points expérimentaux que la hauteur de rugosité est grande. Les résultats s'approchant le mieux des valeurs expérimentales sont obtenus avec une rugosité de la paroi mobile égale à $e = 0,2 \text{ mm}$ qui est une rugosité très importante mais encore plausible étant donné le mauvais état de surface de notre cylindre.

Pour résumer, on vient d'expliquer que pour obtenir une vitesse moyenne azimutale comparable aux valeurs expérimentales, il faut tenir compte de la rugosité des parois du cylindre mobile. Ce paramètre, très sensible, semble être le facteur principal dans le fait qu'en première approche, la vitesse azimutale était sous-estimée. Pour bien décrire l'écoulement, on peut considérer que le teflon du mobile agitation (de surface altérée) a une hauteur de rugosité de $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

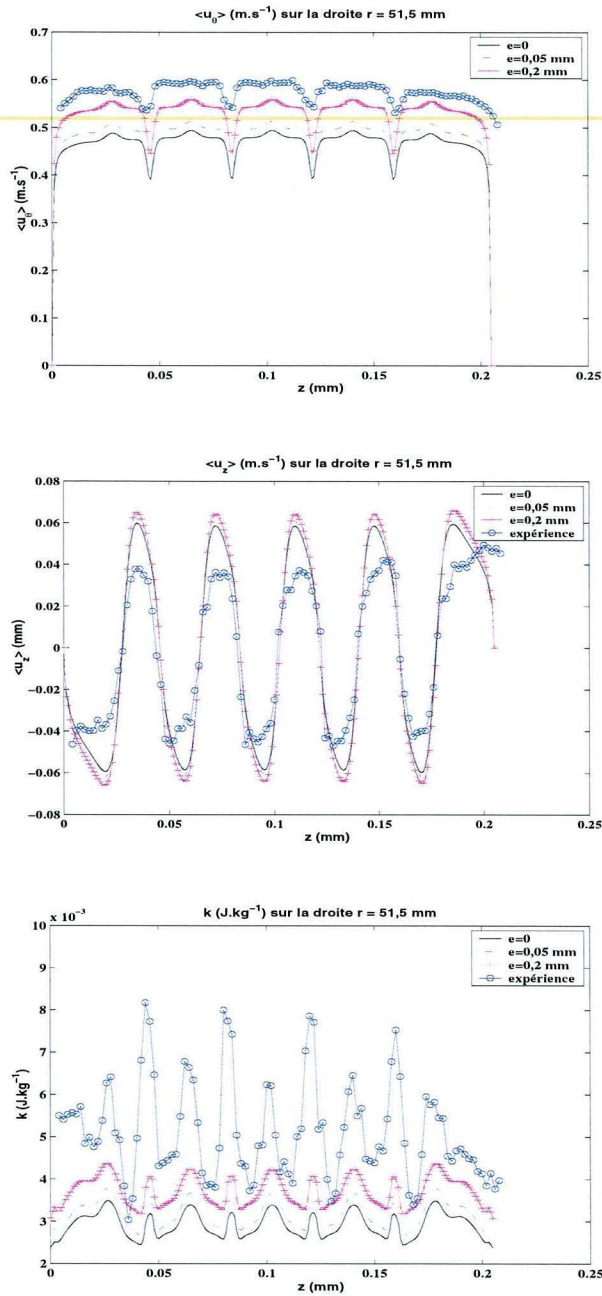


FIG. 5.7 – Vitesse moyennes $\langle u_\theta \rangle$ et $\langle u_z \rangle$ et énergie cinétique turbulente k le long de la droite au rayon $r = 51,5 \text{ mm}$. Avec le modèle RSM : $e = 0 \text{ mm}$, $e = 0,05 \text{ mm}$, $e = 0,2 \text{ mm}$.

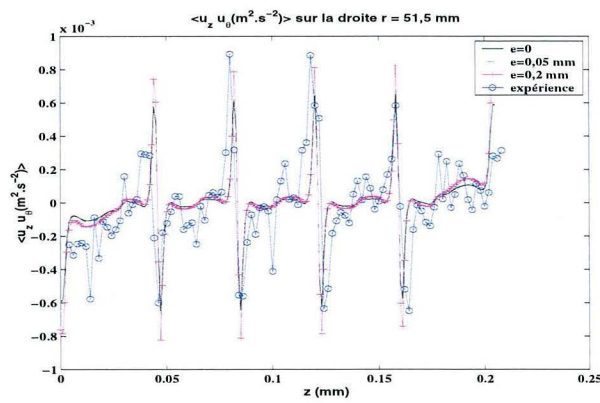
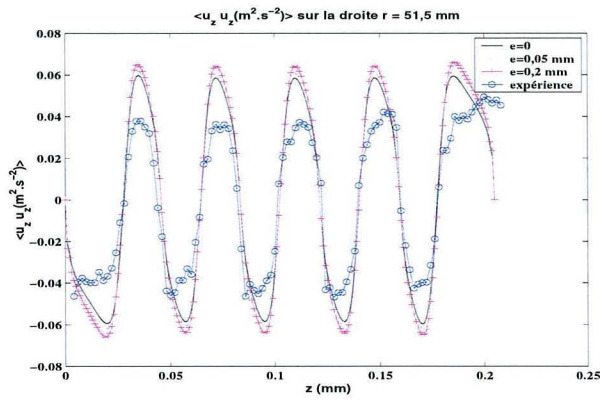
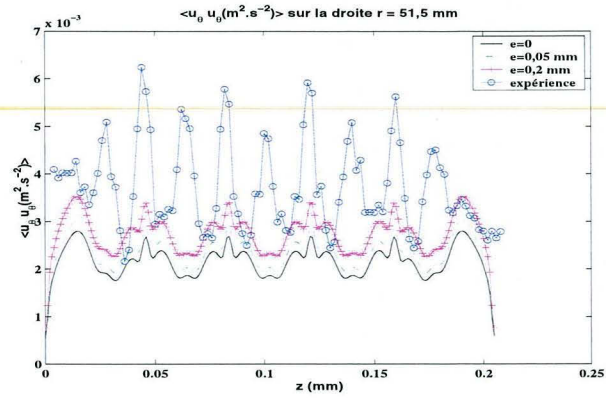


FIG. 5.8 - $\langle u_\theta'^2 \rangle$ et $\langle u_z'^2 \rangle$ et $\langle u_\theta' u_z' \rangle$ le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5 \text{ mm}$. Avec le modèle RSM : $e = 0 \text{ mm}$, $e = 0,05 \text{ mm}$, $e = 0,2 \text{ mm}$

5.1.4 Simulation de l'injection

Afin de vérifier la pertinence de l'hypothèse d'axisymétrie de l'écoulement en présence d'injecteur, on a effectué le calcul en 3D avec l'injecteur dans les positions I_1 et I_2 . Le calcul pour la position I_1 a déjà été présenté précédemment pour le comparer à la simulation avec la grille à 2 dimensions. Le calcul avec l'injecteur en position I_2 a montré plusieurs points :

- L'écoulement est pratiquement axisymétrique dès que l'on s'éloigne légèrement de l'injecteur.
- L'écoulement n'est pas tout à fait permanent (calcul en transitoire). La vitesse axiale admet quelques fluctuations mais elles seront négligées.

On a conclu que l'on pouvait toujours supposer l'axisymétrie malgré les restrictions citées.

Pour l'injection I_2 , la grille à deux dimensions est construite de la manière suivante : l'injection se fait sur une surface carrée située à la position I_2 . Le réacteur admet une sortie fictive placée en bas au centre de l'espace annulaire. On constate que l'écoulement est modifié par l'injection mais reste comparable aux résultats expérimentaux comme le montre les figures 5.9, 5.10 et 5.11, 5.12.

5.1.5 Conclusions partielles

Le modèle de turbulence qui permet de mieux simuler numériquement l'écoulement dans le réacteur Taylor-Couette est le modèle RSM. Il faut cependant l'utiliser avec un schéma numérique précis (Second Order Upwind) et tenir compte de la rugosité de la paroi mobile en teflon. L'écoulement est relativement bien décrit par une approche 2D axisymétrique même en présence d'injecteur.

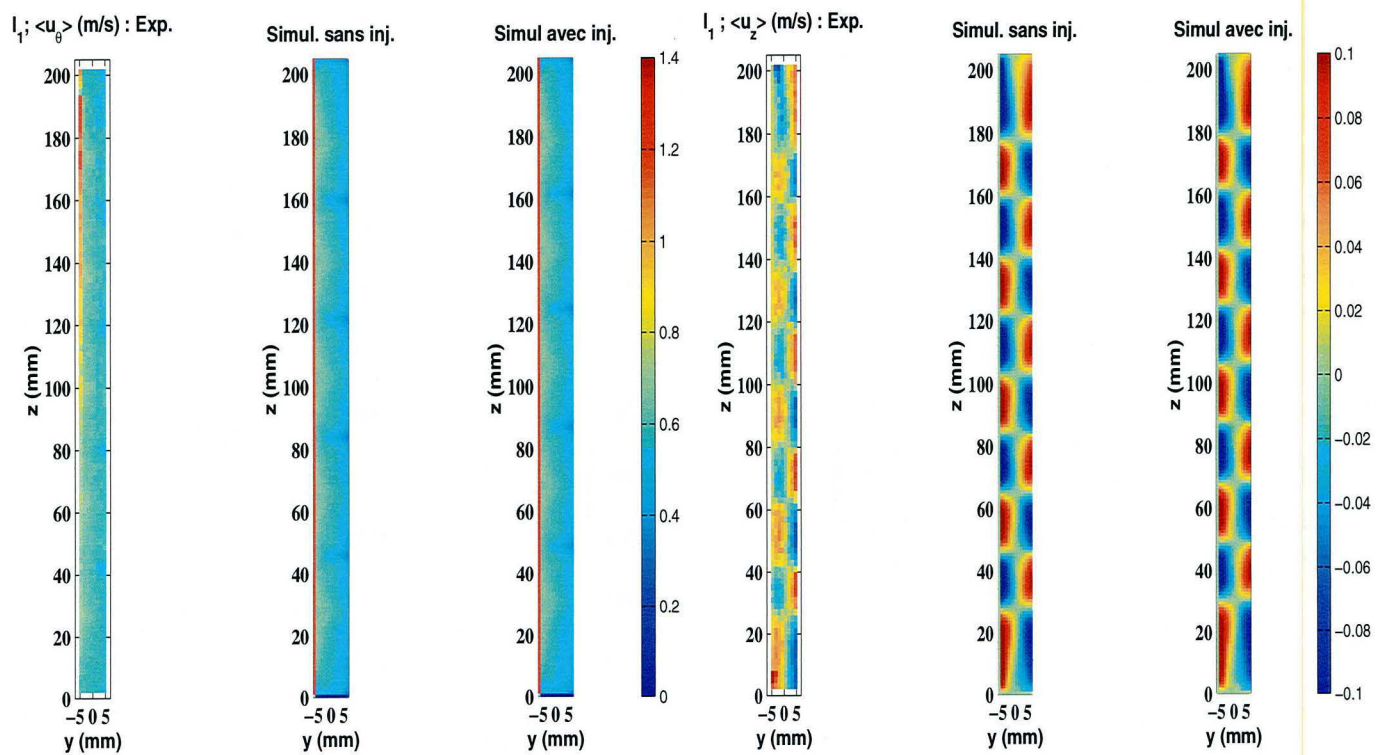
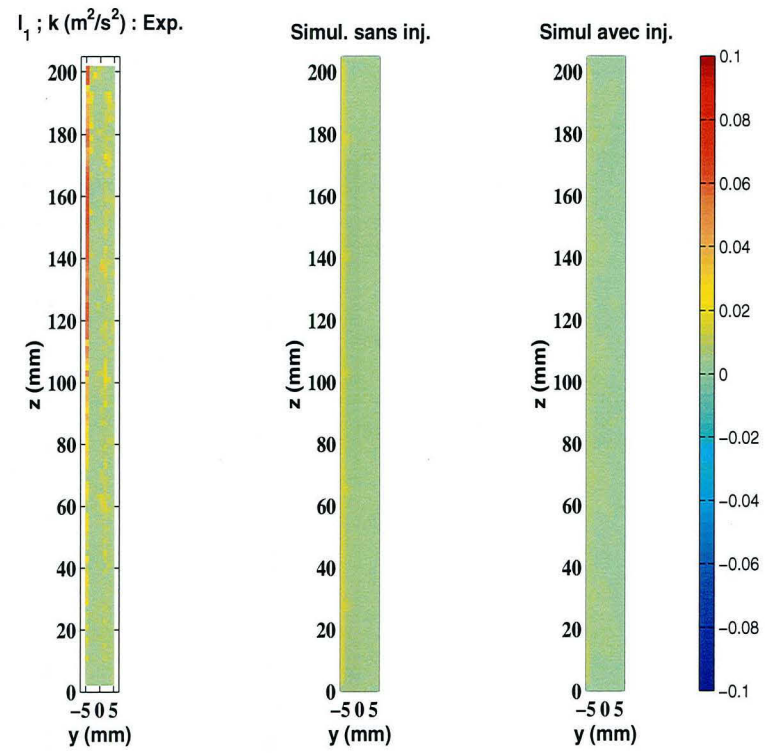


FIG. 5.9 – Injection en I_1 . A gauche : $\langle u_\theta \rangle$; à droite $\langle u_z \rangle$

FIG. 5.10 – Injection en $I_1 : k$

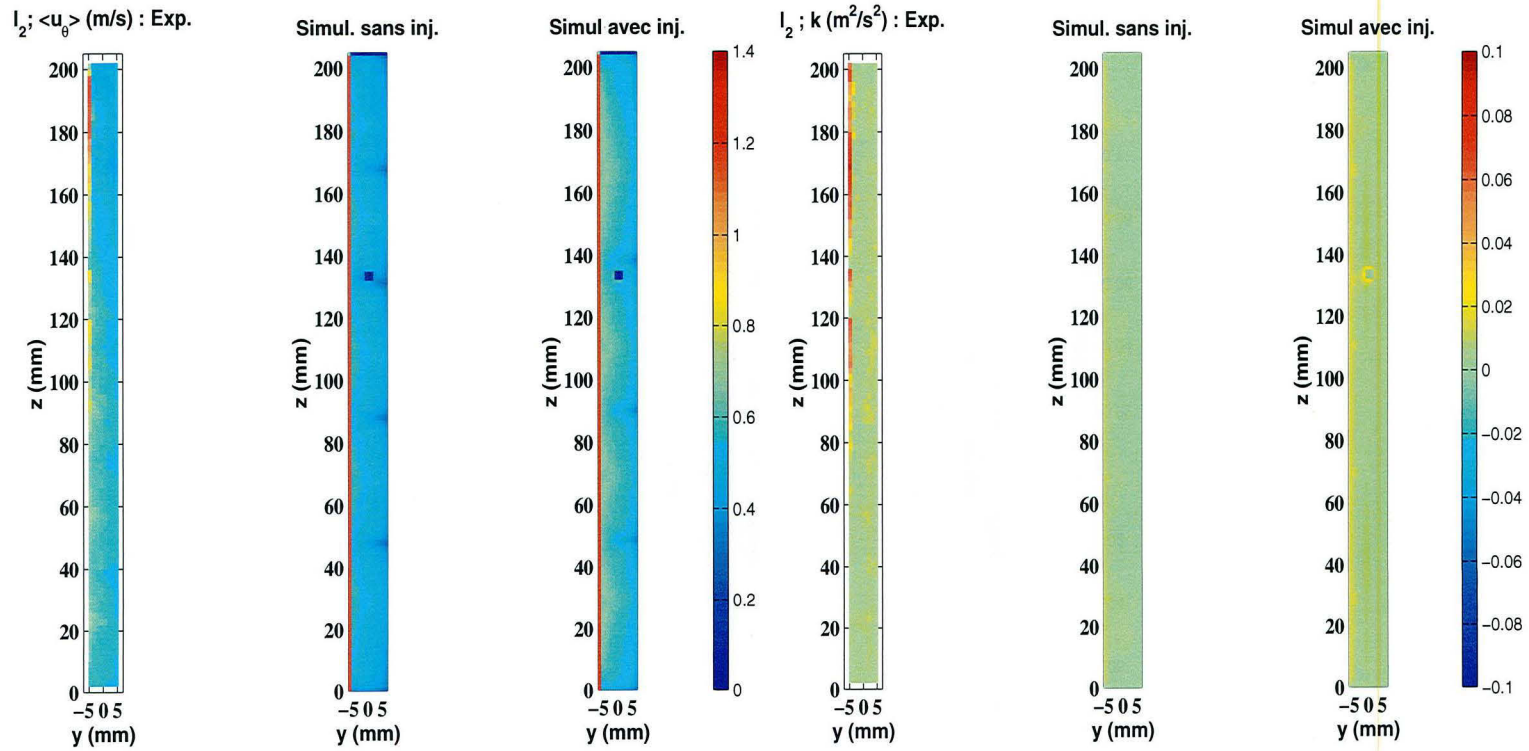
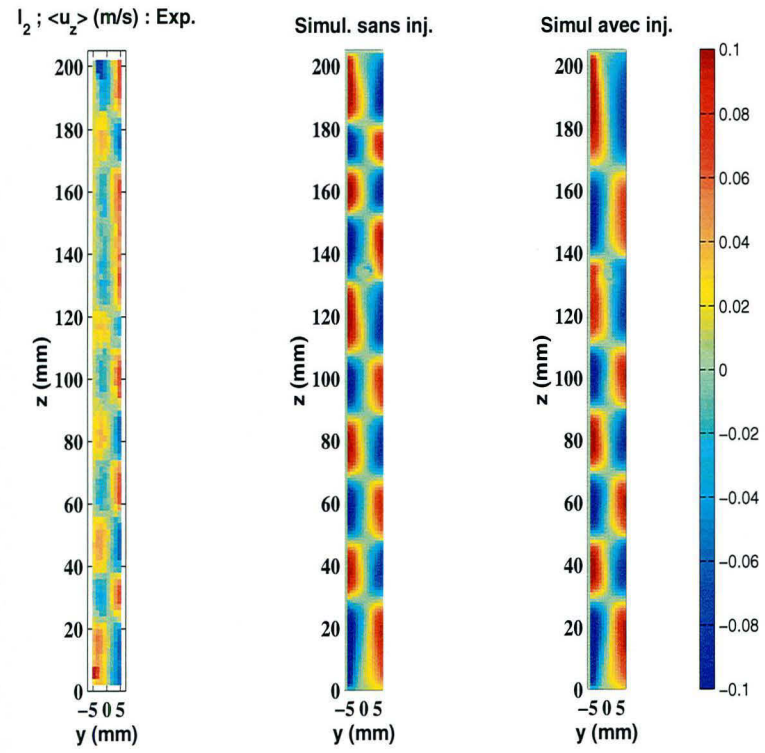


FIG. 5.11 – Injection en I_2 . A gauche $\langle u_\theta \rangle$; à droite $\langle u_z \rangle$

FIG. 5.12 – Injection en $I_2 : k$

5.2 Validation du calcul de la dispersion d'un scalaire passif

Ce paragraphe présente les résultats de simulation de l'injection d'un traceur passif dans le réacteur de Taylor-Couette pour les deux positions I_1 et I_2 de l'injection. La comparaison de ces résultats des expériences décrites au paragraphe 4.3 permettra de vérifier la valeur de la constante C_μ dans le modèle de diffusion turbulente.

5.2.1 Description de la simulation

La simulation se fait grâce au programme résolvant le transport de la fonction PDF de la composition sur un maillage à deux dimensions. Le problème est axisymétrique et ainsi le nombre d'agrégats dans chaque maille est proportionnel au volume de chaque maille. Les données nécessaires au calcul (vitesses moyennes, k , ϵ) sont celles obtenues par FLUENT avec les modèles et paramètres permettant de valider au mieux les mesures hydrodynamiques, à savoir dans les conditions suivantes :

- Le calcul se fait à partir d'un maillage 2D.
- Le solveur utilisé résout les problèmes axisymétriques qui calcule de plus la vitesse azimutale.
- Le modèle de turbulence employé est le modèle RSM.
- Le modèle de raccord aux parois est le modèle Standard Wall Function.
- Tous les schémas numériques utilisés sont du type Second Order Upwind.
- La hauteur de la rugosité de la paroi de verre est de $0,001\text{ mm}$ et celle du teflon est prise égale à $0,2\text{ mm}$.

On injecte 4 ml d'une solution de traceur à 1 mol.l^{-1} pendant 11 s dans le réacteur de volume 866 ml conformément à l'expérience. Le calcul a été fait pour les deux positions d'injection I_1 et I_2 et l'on a cherché à ajuster la constante C_μ intervenant dans l'expression de la diffusivité turbulente.

5.2.2 Calage de la diffusivité turbulente

Dans un premier temps, le calcul est fait pour l'injection située en I_1 (en haut du réacteur). La concentration calculée dans les mailles correspondantes aux points de mesure M_1 , M_5 , M_6 et M_{10} (dont la position est donnée sur la figure 4.19 et dans le tableau 4.10) est enregistrée et comparée aux résultats expérimentaux. Le seul paramètre restant à fixer est le coefficient C_μ du modèle $k - \epsilon$ qui régit l'intensité de la diffusion turbulente.

Dans un premier temps, comme ceci avait été fait pour la turbulence de grille, il faut déterminer la valeur de C_μ en fonction du nombre de Reynolds microscopique Re_{λ_T} à l'échelle de Taylor. La figure 5.13 présente la carte du Reynolds microscopique dans un plan méridien du réacteur. Sa valeur est comprise entre 10 et 65. De plus, les faibles valeurs égales à 10 sont confinées en proche paroi et on pourra supposer que sa valeur est comprise entre 30 et 65. Dans ces conditions, comme le montre la figure 3.7 qui donne les valeurs de C_μ en fonction de $Re(\lambda_T)$, la valeur de C_μ correspondante est proche de 0,16.

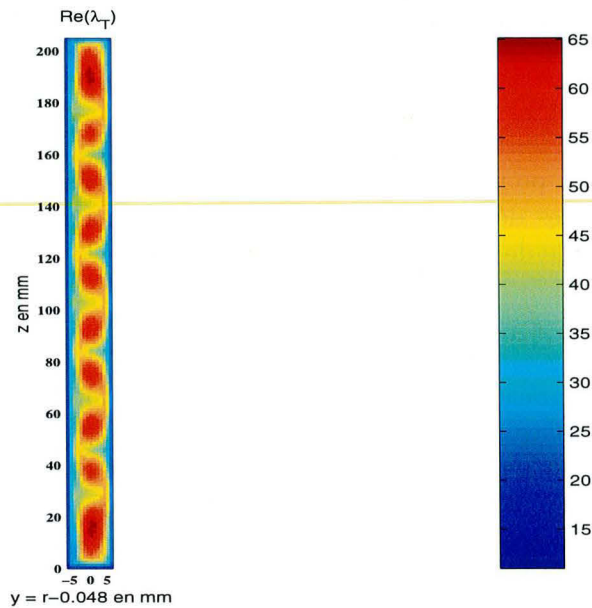


FIG. 5.13 – Champ du nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor $Re(\lambda_T)$

D'après ce résultat, on devrait s'attendre à ce que la simulation conduite avec $C_\mu = 0,16$ donne les résultats les plus proches de l'expérience. La dispersion du scalaire passif a été faite en utilisant plusieurs valeurs du paramètre C_μ : 0,09 égale à sa valeur standard du modèle $k - \epsilon$ (turbulence développée) et 0,16 égale à sa valeur estimée à partir du Reynolds microscopique. La figure 5.14 compare le profil dans le temps de la concentration du traceur aux points de mesure M_1 , M_5 , M_6 et M_{10} . Les valeurs sont normées par rapport à la concentration finale après mélange. Lorsqu'on compare les résultats des simulations ($C_\mu = 0,09$ et $C_\mu = 0,16$) et les résultats expérimentaux, on constate que le calcul sous estime la vitesse d'homogénéisation du traceur. En effet, notamment au point de mesure M_1 , le plus éloigné de l'injection, la concentration finale est atteinte au bout d'environ 60 s lors de l'expérience alors que la concentration finale est respectivement atteinte au bout de 90 s et 100 s pour les calculs réalisés avec les paramètres $C_\mu = 0,16$ et $C_\mu = 0,09$. Le calcul a donc été fait pour d'autres valeurs de C_μ plus grandes que 0,16. La valeur 0,32 permet d'obtenir une homogénéisation du traceur en bon accord avec l'expérience. Il est pourtant difficile de justifier une telle valeur. En effet, d'après la figure 3.7 qui prédit la dépendance de C_μ en fonction de $Re(\lambda_T)$, cette valeur correspond à des valeurs de $Re(\lambda_T)$ d'environ 5, ce qui est loin de la réalité. Une explication liée à l'erreur réalisée sur k et ϵ peut également être avancée. Notons les grandeurs calculées avec l'indice *calc.* et les grandeurs expérimentales par l'indice *exp.*. On peut écrire l'expression de la diffusivité turbulente à partir des grandeurs expérimentales (voir relation 5.2) et des grandeurs calculées (voir relation 5.3).

$$\Gamma_T \simeq \frac{0,16}{Sc_T} \left(\frac{k^2}{\epsilon} \right)_{exp.} \quad (5.2)$$

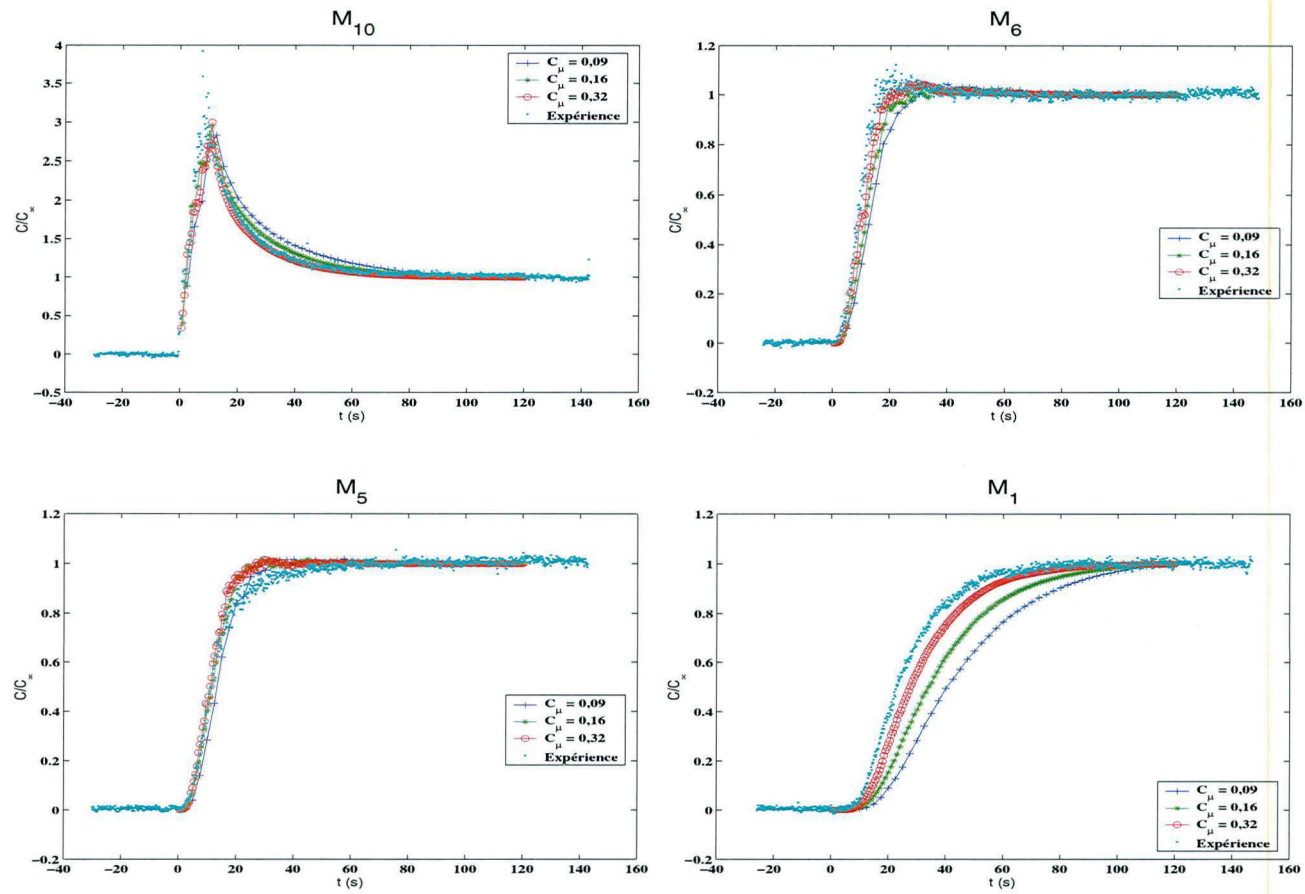


FIG. 5.14 – Simulation de l'injection en I_1 : évolution de la concentration moyenne en M_{10}, M_6, M_5, M_1 .

$$\Gamma_T \simeq \frac{0,32}{S_{CT}} \left(\frac{k^2}{\epsilon} \right)_{cal.} \quad (5.3)$$

En égalant les équations 5.2 et 5.3, on obtient une relation 5.4 liant les grandeurs expérimentales et calculées.

$$\left(\frac{k^2}{\epsilon} \right)_{exp.} \simeq 2 \times \left(\frac{k^2}{\epsilon} \right)_{cal.} \quad (5.4)$$

D'autre part, la figure , regroupant un profil axial des valeurs de k expérimentale et calculés après les corrections nécessaires de rugosité des cylindres, montre que le calcul sous-estime encore les valeurs déduites de l'expérience. D'après cette dernière figure, en première approximation, on peut estimer que le calcul sous-estime de 2 fois la valeur de k (voir 5.5).

$$k_{exp.} \simeq 2 \times k_{cal.} \quad (5.5)$$

Ainsi :

$$k_{exp.}^2 \simeq 4 \times k_{cal.}^2 \quad (5.6)$$

Divisons l'équation 5.6 par l'équation 5.4. Nous obtenons alors l'ordre de grandeur de l'erreur qui est probablement faite sur ϵ :

$$\epsilon_{exp.} \simeq 2 \times \epsilon_{cal.} \quad (5.7)$$

Il est impossible de vérifier ce résultat, néanmoins, la correction sur la constante C_μ peut s'expliquer par le fait que le calcul sous-estime de deux fois le taux de dissipation ϵ de l'énergie cinétique turbulente k . Pour anticiper la répercussion de cette erreur sur la simulation du micromélange, analysons l'erreur a priori induite sur le temps caractéristique de mélange. En fait, les erreurs sur k et ϵ se compensent et que le temps caractéristique ne devrait pas être corrigé comme le montre la relation 5.8

$$t_{\phi,2} = \frac{2}{C_\phi} \left(\frac{k}{\epsilon} \right)_{exp.} \simeq \frac{2}{C_\phi} \left(\frac{k}{\epsilon} \right)_{cal.} \quad (5.8)$$

Dans un deuxième temps, nous vérifions qu'un résultat identique se confirme pour l'injection située en I_2 . Les figures 5.15 comparent les résultats obtenus pour les valeurs de C_μ égales à 0,09 et 0,32. Ces figures montrent que la dispersion du scalaire semble bien correspondre à celle calculée avec la valeur $C_\mu = 0,32$. Il faut noter que les légères différences peuvent provenir d'un décalage au millimètre près de la position du point de mesure par rapport à la position des mailles de calcul.

5.2.3 Conclusions partielles

Dans ce paragraphe, il a été montré que l'utilisation de la méthode PDF appliquée à l'injection d'un traceur passif dans le réacteur donne des résultats satisfaisants dans la mesure où le coefficient C_μ de la diffusivité turbulente est corrigée d'un facteur 2 par rapport au modèle. Cette correction a été attribué au fait que malgré toutes les précautions prises sur le calcul de l'écoulement, l'énergie cinétique turbulente k et très certainement sont taux de dissipation ϵ sont sous estimés d'environ un facteur 2. Nous devons tenir compte de ce résultat dans la simulation avec réaction chimique.

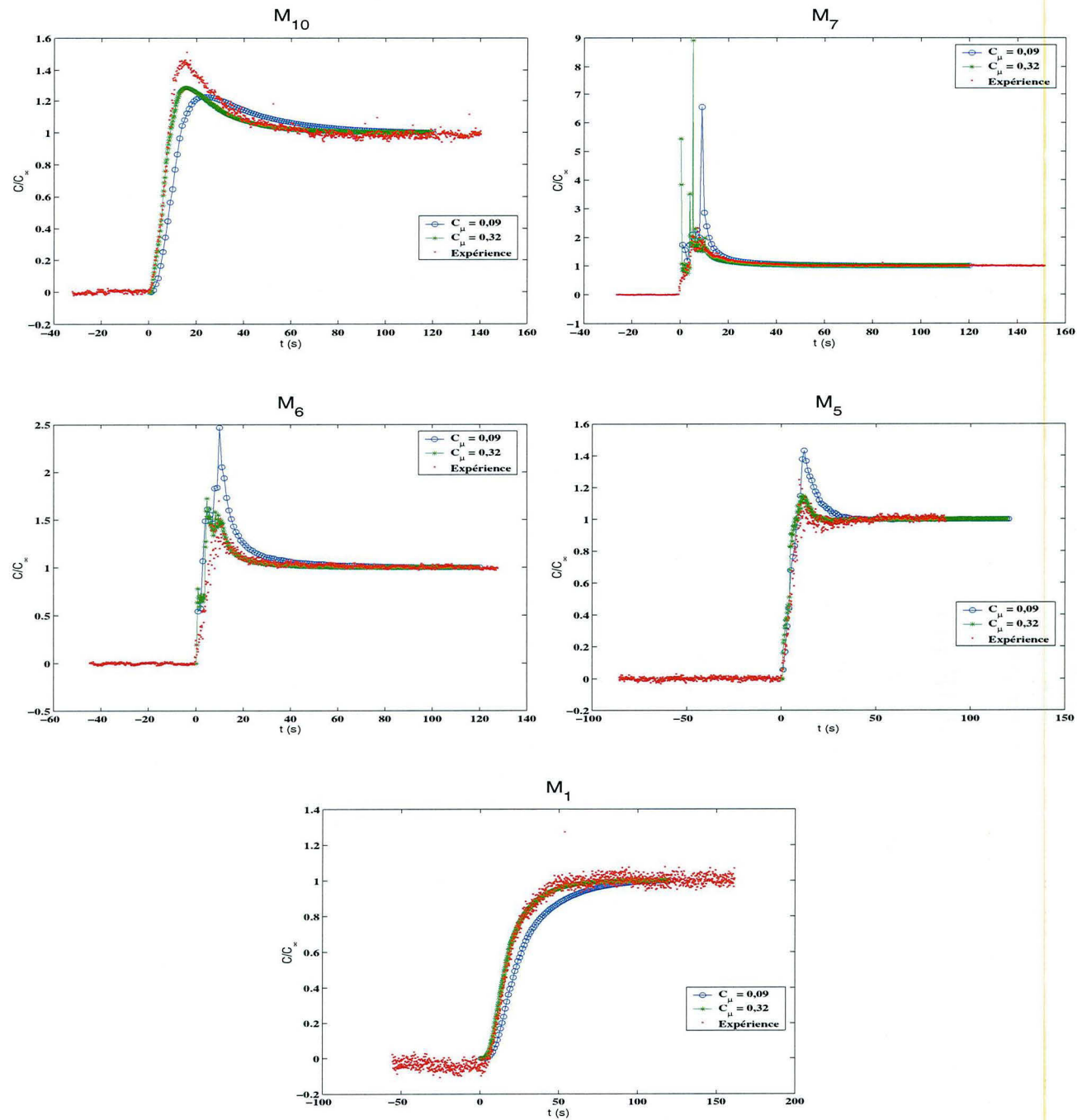


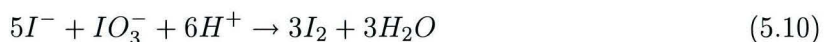
FIG. 5.15 – Simulation de l'injection en I_2 : évolution de la concentration moyenne en $M_{10}, M_7, M_6, M_5, M_1$.

5.3 Validation du calcul d'un système de réactions parallèles (système iodure-iodate)

Ce paragraphe présente les résultats de calcul de la paire de réactions compétitives parallèles iodure-iodate dans le réacteur Taylor-Couette calculé par la méthode PDF. Les expériences réalisées à Turin sont décrites au paragraphe 4.4.

5.3.1 Dimension de la PDF jointe de la composition

Rappelons que les équations bilans des réactions mises en jeu dans ce système sont les suivantes :



Le calcul de l'indice de ségrégation X_S , donné par la relation 5.12 se fait à partir de la connaissance des termes $([I_3^-] + [I_2])$ (somme des concentrations en iode et en ions tri-iodures).

$$X_S = \frac{2 \times V_{total} ([I_3^-] + [I_2])}{V_{inj}[H^+]_0} \quad (5.12)$$

X_S est l'indice de ségrégation

$[I_2]$ est concentration en iode.

$[I_3^-]$ est concentration en ions tri-iodures.

$[H^+]$ est concentration protons de l'acide sulfurique injecté.

V_{total} est le volume total du réacteur.

V_{inj} est le volume d'acide injecté.

Pour calculer cette somme de concentration, il suffit de tenir compte de l'évolution des concentrations en $H_2BO_3^-$, H^+ , I^- , IO_3^- , I_2 , I_3^- et de la force ionique Υ . Le calcul de la force ionique peut se faire en utilisant les concentrations des ions en solution et une fraction de mélange α dont la valeur est comprise entre 0 et 1 définie comme la fraction du fluide provenant de la solution contenant les ions iodures, iodates et borates par rapport au volume de l'agrégat de fluide considéré. Le calcul de α est explicité ci-après (voir relation 5.28). Ainsi, le vecteur composition de la PDF jointe de la composition est le suivant :

$$\vec{\phi} = \begin{pmatrix} [H_2BO_3^-] \\ [H^+] \\ [I^-] \\ [IO_3^-] \\ [I_2] \\ [I_3^-] \\ \alpha \end{pmatrix}$$

5.3.2 Algorithme de calcul

Au départ, la composition de chaque agrégat de chaque maille est initialisée de la manière suivante par le vecteur $\vec{\phi}_{1,0}$.

$$\vec{\phi}_{1,0} = \begin{pmatrix} [H_2BO_3^-]_0 = 0,0909 \text{ mol.l}^{-1} \\ [H^+]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1} \\ [I^-]_0 = 3,333.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [IO_3^-]_0 = 4,2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [I_2]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1} \\ [I_3^-]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1} \\ \alpha_0 = 1 \end{pmatrix}$$

Les mailles des cellules de l'injection de l'acide sont elles initialisées par le vecteur $\vec{\phi}_{2,0}$:

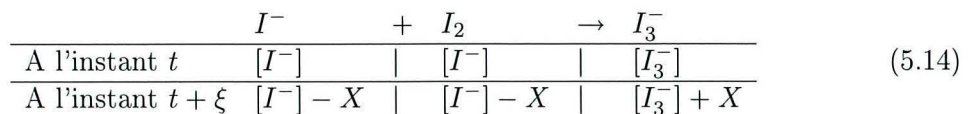
$$\vec{\phi}_{2,0} = \begin{pmatrix} [H_2BO_3^-]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1} \\ [H^+]_0 = 2 \text{ mol.l}^{-1} \\ [I^-]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1} \\ [IO_3^-]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1} \\ [I_2]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1} \\ [I_3^-]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1} \\ \alpha_0 = 0 \end{pmatrix}$$

Le calcul de la PDF se fait entre deux pas de temps t et $t + \Delta t$ comme l'algorithme décrit au paragraphe 2.4.2. Pour résumer :

- Echanges extra-cellulaire :
Les agrégats de fluides sont échangés entre cellules voisines par convection et diffusion turbulente.
- Echange inter-cellulaire :
Le phénomène de micromélange est ensuite modélisé en résolvant l'équation différentielle sur un pas de temps Δt suivante :

$$\frac{d\phi^{(n)}}{dt} = \frac{1}{\tau_\phi} \left(\langle \phi \rangle_i - \phi^{(n)} \right) \quad (5.13)$$

- Calcul des concentrations des espèces à l'équilibre : La nouvelle composition d'équilibre entre les espèces I^- , I_3^- et I_2 provoquée par la réaction 5.11 doit être calculée. On introduit X l'avancement de la réaction entre le pas de temps t et $t + \xi$. Cet équilibre est considéré instantané. Ainsi, on calcule le nouvel équilibre à un temps $t + \xi$ très proche de l'instant t . Du schéma réaction 5.14, on en déduit la relation 5.15.



$$K_3 = \frac{[I_3^-] + X}{([I^-] - X)([I_2] - X)} \quad (5.15)$$

Finalement, l'avancement est solution de cette équation linéaire du second degré 5.16 et une fois la solution connue, les nouvelles concentrations sont déduites par les relations 5.17.

$$X^2 + \left([I^-] + [I_2] + \frac{1}{K_3} \right) X + [I^-][I_2] - \frac{[I_3^-]}{K_3} = 0 \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} [I^-]^{t+\xi} &= [I^-]^t - X \\ [I_2]^{t+\xi} &= [I_2]^t - X \\ [I_3^-]^{t+\xi} &= [I_3^-]^t + X \end{aligned} \quad (5.17)$$

- Neutralisation des ions borates :

La neutralisation de des ions borates $H_2BO_3^-$ est supposée instantanée. Ceci signifie que les espèces $H_2BO_3^-$ et H^+ ne peuvent pas coexister. Elles réagissent jusqu'à consommation totale de l'élément limitant. On peut résoudre facilement ce problème en introduisant une pseudo-concentration \mathcal{C} définie par la relation :

$$\mathcal{C} = [H_2BO_3^-] - [H^+] \quad (5.18)$$

\mathcal{C} est la pseudo-concentration à l'instant t .

$[H_2BO_3^-]$ est la concentration en ion borate $H_2BO_3^-$ à l'instant t .

$[H^+]$ est la concentration en protons à l'instant t .

Deux cas se présentent :

Si $\mathcal{C} > 0$, l'ion borate est en excès et les deux espèce réagissent jusqu'à disparition de l'intégralité de l'acide. Ainsi, les concentrations à instant immédiatement consécutif (à l'instant $t + \xi$ avec ξ infiniment petit) sont calculées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} [H_2BO_3^-]^{t+\xi} &= \mathcal{C} \\ [H^+]^{t+\xi} &= 0 \end{aligned} \quad (5.19)$$

Si $\mathcal{C} < 0$, l'acide est en excès et les deux espèce réagissent instantanément jusqu'à disparition de l'intégralité des ions borates. Ainsi, les concentrations à instant immédiatement consécutif (à l'instant $t + \xi$ avec ξ infiniment petit) sont calculées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} [H_2BO_3^-]^{t+\xi} &= 0 \\ [H^+]^{t+\xi} &= -\mathcal{C} \end{aligned} \quad (5.20)$$

- La réaction d'oxydo-réduction :

L'impact de cette réaction sur les concentrations se calcule en intégrant entre les instants t et $t + \Delta t$ les systèmes d'équations 5.26, 5.27, 5.21, 5.28.

$$\frac{d[I^-]}{dt} = -5 \times r_2 \quad (5.21)$$

$$\frac{d[IO_3^-]}{dt} = -r_2 \quad (5.22)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = +3 \times r_2 \quad (5.23)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -6 \times r_2 \quad (5.24)$$

$$(5.25)$$

$[I^-], [IO_3^-], [I_2], [H^+]$ sont les concentrations des espèces I^-, IO_3^-, I_2, H^+ .
 r_2 est la vitesse de réaction de la réaction 5.10 d'oxydo-réduction dont l'expression est donnée ci-après (voir relations 5.26, 5.27).

$$r_2 = k_2(\Upsilon)[H^+]^2[I^-]^2[IO_3^-] \quad (5.26)$$

r_2 est la vitesse de réaction exprimée en $mol.m^{-3}.s^{-1}$

$[I^-], [IO_3^-], [I_2], [H^+]$ sont les concentrations des espèces I^-, IO_3^-, I_2, H^+ .

$k_2(\Upsilon)$ est la constant cinétique de la réaction 5.10, fonction de la force ionique Υ définie ci-après.

La force ionique dépend de la concentration de tous les ions en solution comme le montre la définition donnée par la relation 5.27 et exprimée en fonction de la fraction de mélange α par la relation 5.28.

$$\Upsilon = 0,5 ([H_2BO_3^-] + [I^-] + [IO_3^-] + [I_3^-] + [Na^+] + [K^+] + 4[SO_4^{2-}]) \quad (5.27)$$

Υ est la force ionique.

$[H_2BO_3^-], [I^-], [IO_3^-], [I_2],$

$[I_3^-], [Na^+], [K^+]$ et $[SO_4^{2-}]$ sont les concentrations des espèces

$H_2BO_3^-, I^-, IO_3^-, I_2, I_3^-, Na^+, K^+$ et SO_4^{2-} .

$$\Upsilon = 0,5 ([H_2BO_3^-] + [I^-] + [IO_3^-] + [I_3^-] + \alpha ([I^-]_0 + [IO_3^-]_0 + [Na^+]_0 + [K^+]_0)) + (5.28)$$

$$+ 0,5 (4(1 - \alpha) [SO_4^{2-}]_0) (5.29)$$

Υ est la force ionique.

$[H_2BO_3^-], [I^-], [IO_3^-], [I_2], [I_3^-]$ sont les concentrations des espèces $H_2BO_3^-, I^-, IO_3^-, I_2, I_3^-$

α est la fraction de mélange. Elle vaut 1 pour une solution pure de la solution de iodures, iodates, borates. Elle vaut 0 pour la solution d'acide pure.

$[I^-]_0, [IO_3^-]_0, [Na^+]_0, [K^+]_0$ sont les concentration initiales en I^-, IO_3^-, Na^+ et K^+ .

- Avant de pouvoir à nouveau faire des échange inter-cellulaires d'agrégats de fluide, il faut recalculer la nouvelle composition d'équilibre entre les espèces I^- , I_3^- et I_2 provoquée par la réaction 5.11 doit être calculée comme décrit plus haut.

5.3.3 Résultats

Les simulations ont été réalisées en faisant varier les paramètres suivants :

- la valeur du paramètre C_μ entre 0,09 et 0,32.
- la valeur du paramètre C_ϕ pour trois valeurs 0,5 ; 1 et 2.
- le pas de temps de la simulation Δt .
- le temps d'injection t_{inj} .

Toutes les valeurs de l'indice de ségrégation en fin de réaction X_S sont comprises entre 4 et 14 %. Ces valeurs sont toutes inférieures aux valeurs expérimentales proches de 18 %. Dans la suite de ce paragraphe l'influence des paramètres étudiés sera examinée et des hypothèses pouvant expliquer cette différence seront formulées.

Influence des paramètres C_μ et C_ϕ

Les paramètres C_μ et C_ϕ gouvernent respectivement l'intensité de la diffusivité turbulente et la cinétique micromélange. Le mélange est d'autant plus rapide que la valeur de C_μ est grande (diffusivité turbulente grande) et que le paramètre C_ϕ est grand (temps caractéristique de micromélange petit). Il est donc logique que l'indice de ségrégation X_S le plus élevé obtenu par simulation le soit pour de petites valeurs de C_ϕ et C_μ . Les résultats de simulations sont regroupées sur la figure 5.16. On constate bel est bien une dépendance de l'indice X_S en fonction des deux paramètres qui calent le temps de mélange, mais toutes les valeurs obtenues restent tout de même éloignées des valeurs expérimentales. Il semble donc exclu que le calage de la constant C_ϕ ne permette d'obtenir des résultats fidèles à l'expérience.

Tout se passe comme si le calcul surestimait la rapidité du mélange. On peut penser que ceci est dû à l'hypothèse de base du calcul qui suppose l'axisymétrie. Cette hypothèse a tendance à diluer numériquement de façon artificielle les abords de l'injection en comparaison avec le calcul en trois dimension. Cette explication ne pourra pas être vérifiée dans la mesure où ne disposons pas de code PDF en 3D pour comparer. En effet, la simulation par une approche 2D axisymétrique considère que l'alimentation d'acide est répartie sur une couronne avec une vitesse d'injection très faible. En réalité, il existe un panache réactionnel au voisinage de la sortie du tube d'injection. Il est bien connu que tout effet de répartition de l'alimentation en plusieurs entrées à tendance à diminuer les phénomènes de ségrégation et donc la valeur de l'indice de ségrégation X_S .

Sans faire la simulation sur une grille 3D, nous pouvons néanmoins estimer l'influence la largeur de l'injection. L'injection se fait soit sur deux mailles, soit sur une seule maille. L'injection se fait dans les deux cas avec un débit massique identique qui est donc plus réparti dans le cas de deux points d'injection. On s'attend à ce que les résultats soient plus élevés dans le cas d'un injection se faisant sur un maille. Les résultats présentés précédemment sont d'ailleurs obtenus pour un injection sur une maille. La figure 5.17 compare les résultats obtenus. L'écart entre les deux types de résultats est confirmé par le calcul. De plus, on constate que l'écart est

Effet du paramètre C_μ

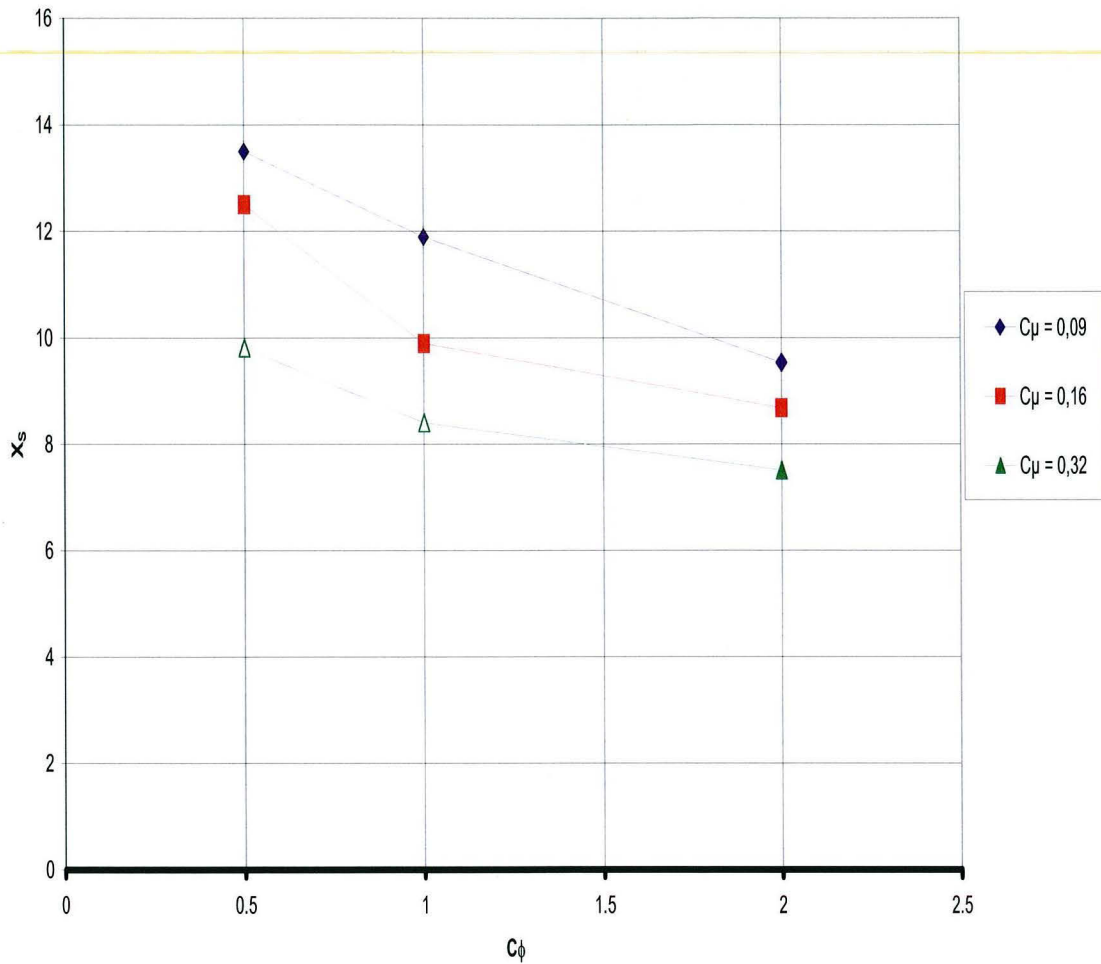
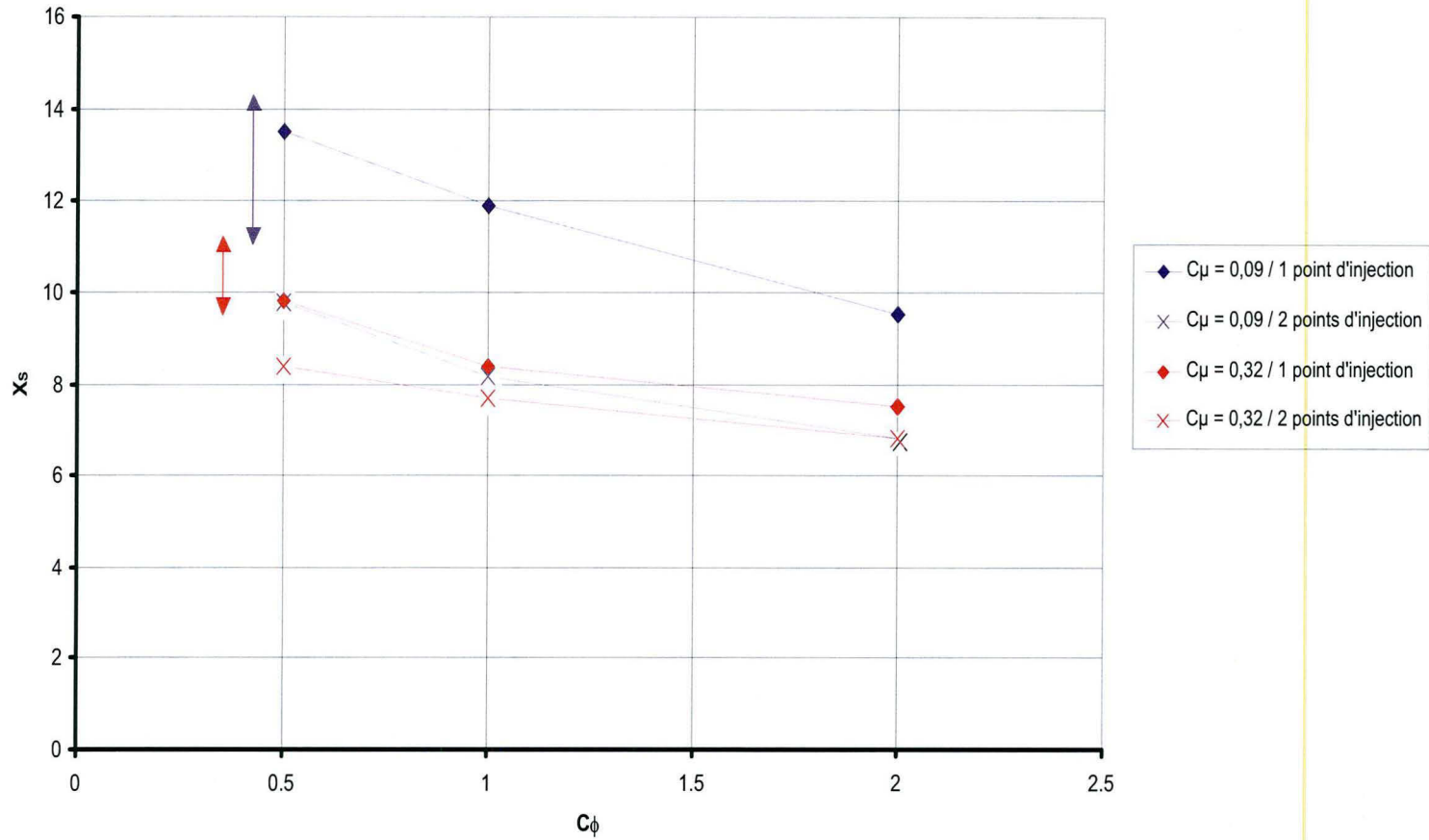


FIG. 5.16 – Simulation de l'injection en I_1 : Indice de ségrégation en fonction de C_ϕ pour $C_\mu \in \{0,09; 0,16; 0,32\}$

d'autant plus grand que le mélange est plus lent. En effet, pour une diffusivité turbulente plus importante ($C_\mu = 0,32$), l'effet est plus minime. Il est toutefois concevable que si le nombre de points d'injection joue un rôle, la dilution numérique considérée par l'hypothèse d'axisymétrie est fortement préjudiciable.

Effet de la taille de l'injection utilisée pour le calcul



170

FIG. 5.17 – Simulation de l'injection en I_1 : Indice de ségrégation en fonction de C_ϕ pour 1 et 2 point d'injection avec $C_\mu = 0,09$ et $C_\mu = 0,32$.

Influence de la vitesse d'injection

Il est aussi important d'examiner l'influence de la vitesse d'injection, la quantité injectée restant constante et égale à 4 ml. En théorie, on devrait avoir une décroissance de l'indice de ségrégation en fonction du temps d'injection. En effet, plus l'injection est rapide plus les réactions vont être en compétition avec le mélange et notamment avec des phénomènes de mélange se passant à des échelles supérieures au micromélange. A l'inverse, il doit exister un temps d'injection au delà duquel l'indice de ségrégation atteint une valeur asymptote qui correspond au phénomène de micromélange seul. La figure 5.18 montre les valeurs de l'indice de ségrégation en fonction

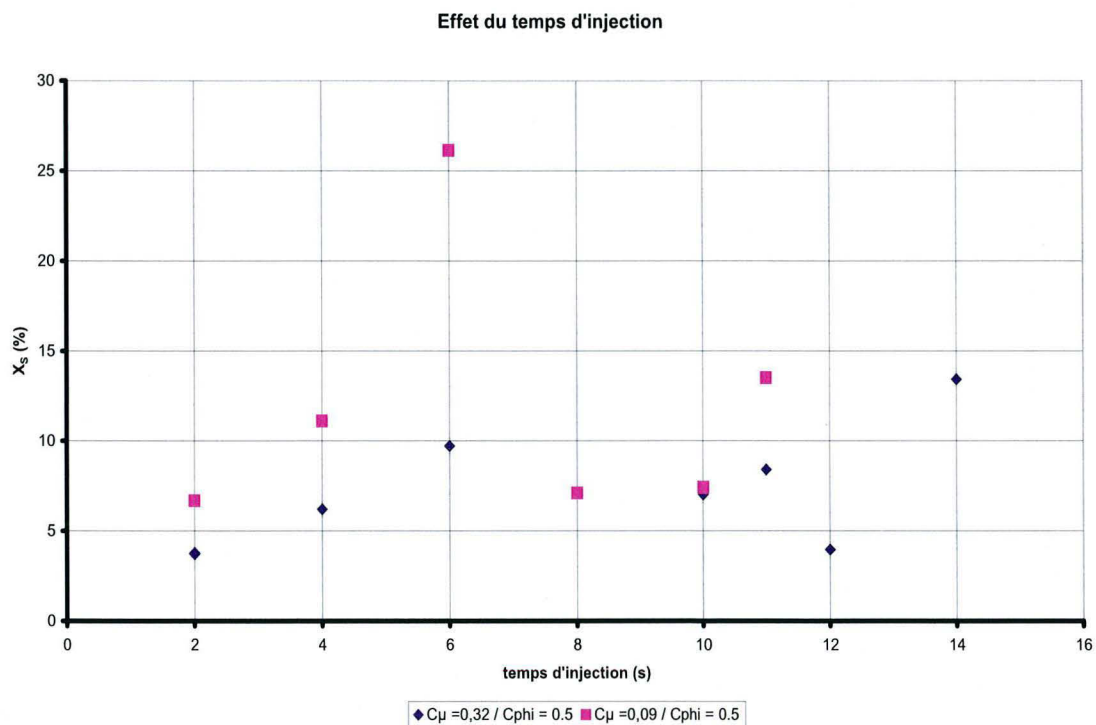


FIG. 5.18 – Simulation de l'injection en I_1 : Indice de ségrégation en fonction du temps d'injection pour C_μ égal à 0,09 et 0,5.

du temps d'injection. Les résultats de simulation semblent ne pas avoir de variation logique. En regardant l'allure de la courbe, on peut juste dire que le bruit introduit dans la méthode de calcul est supérieur à la variation déterminée par le temps d'injection. Il faut dès à présent remarquer que les résultats sont répétables, pour des conditions simulées identiques.

Influence du pas de temps

Enfin, nous voulons vérifier que le pas de temps de la simulation n'influence pas les résultats. Or, ces résultats rassemblés dans le figure 5.19, sont accablants. Les résultats semblent fortement

varier en fonction du pas de temps et ceci de façon non ordonnée. Là encore, pour une condition simulée identique les résultats sont répétables. On ne peut donc pas attribuer ce bruit à une non répétabilité des résultats dont l'origine serait liée à l'initialisation du générateur de nombre aléatoire. De plus, les courbes obtenues pour des valeurs différentes de C_ϕ montrent que cette variation en apparence désordonnée se répète de façon amplifiée pour de petites valeurs de C_ϕ . Ce résultat illustre la difficulté d'utiliser le code PDF pour décrire des réactions rapides dans

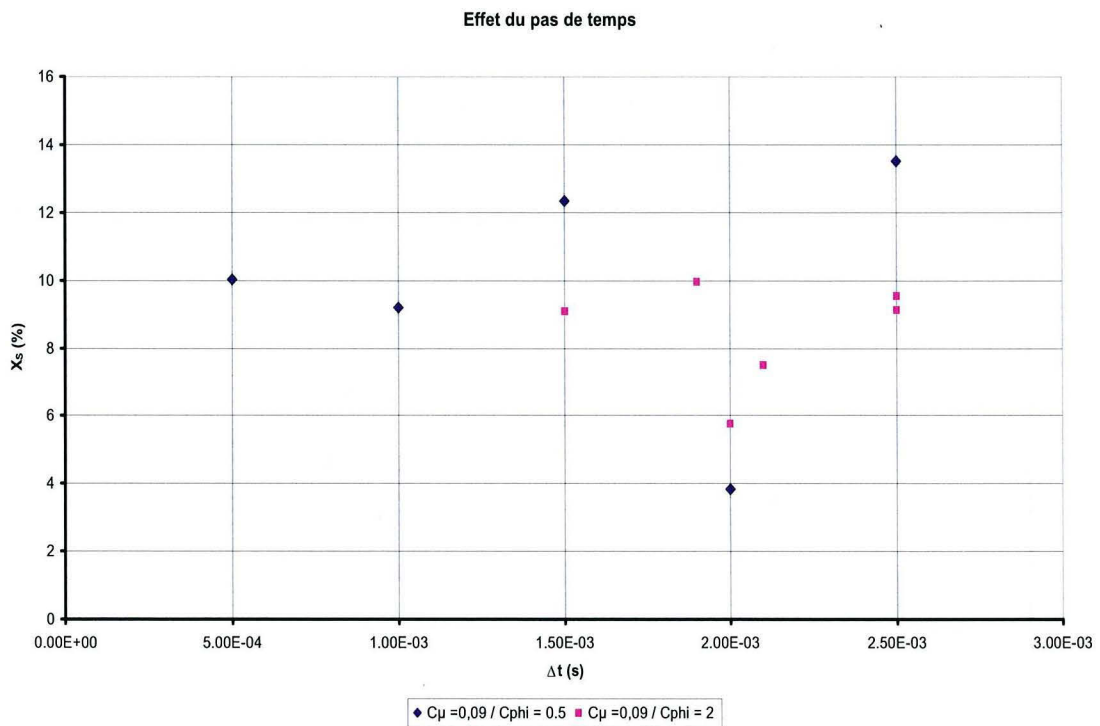


FIG. 5.19 – Simulation de l'injection en I_1 : Indice de ségrégation en fonction du pas de temps.

ce réacteur et dans ces conditions expérimentalement utilisées. Tout d'abord, soulignons que cet écoulement réactif admet des particularités qui nous placent dans les limites numériques de la méthode de résolution. En effet, :

- La quantité de matière injectée est très faible par rapport à la quantité présente. Les 4 ml injectés représentent peu de matière en comparaison des 865,6 ml du réacteur. On se doute que la moindre diffusion numérique peut altérer de façon irrémédiable les résultats.
- Le problème est transtoire. Or, les méthodes PDF avec algorithme de Monte-Carlo ont à notre connaissance essentiellement été appliquées à des problèmes permanents, où il est possible d'effectuer des moyennes dans le temps. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de discussion sur la question, mais il est certain que la plupart des résultats reportés sont le plus souvent des résultats de moyenne.

- Notre code PDF utilise une approche Eulérienne. Cette approche avait été choisie car elle était plus simple que l’approche Lagrangienne qui nécessite un générateur Brownien pour simuler la diffusion turbulente. Cependant, il est facilement concevable que l’approche Eulérienne est plus propice à la perte d’information que l’approche Lagrangienne. En effet, lors que l’échange d’agrégats de fluide d’une cellule à l’autre, une partie des agrégats qui restent dans la cellule sont tirés au sort et il peut y avoir une perte d’information. En revanche dans l’approche Lagrangienne chaque agrégats est suivi jusqu’à sa sortie du réacteur.

Notre interprétation est de dire que nous avons utilisé une méthode théoriquement très performante avec une méthode de résolution de type Monte-Carlo qui introduit un bruit numérique qui s’est avéré trop important dans le cas particulier du réacteur étudié. De plus, nous nous sommes tournés vers une approche Eulérienne qui par principe même est un peu moins performante que l’approche Lagrangienne. Enfin, le code utilisé ne peut être utilisé que pour traiter des problèmes axisymétriques. Or, cette hypothèse peut être remise en cause dans le cas du système réactif Iodure-Iodate dont la cinétique est très rapide. D’autre part, nous nous sommes attaqués à un écoulement introduisant des difficultés numériques du fait que la quantité injectée est très faible.

5.4 Validation du calcul de précipitation du sulphate de Barium

Nous allons malgré tout présenter une étape du calcul de la précipitation du Sulfate de Baryum dans le réacteur semi-batch Taylor-Couette qui correspond à l’expérience décrite au paragraphe 4.5 pour montrer que le calcul est possible. Nous ne chercherons pas à valider ces résultats pour plusieurs raisons :

- nous venons de montrer qu’il existe un écart sur la prédiction des effets de mélange à petites échelles sur la sélectivité d’un système de réactions rapides.
- potentiellement, la méthode PDF dont le vecteur composition inclut les moments de la Distribution en Taille des Cristaux permet de résoudre des problèmes d’agglomération avec des modèles simples : noyau constant, somme ou produit. Ces modèles, trop simplistes, représentent mal la réalité physique des processus d’agglomération. De plus, il faudrait tenir compte des processus de brisure, mal connus, car la modélisation de l’agglomération seule prédirait la formation de particules de taille infinie. C’est pourquoi, nous avons choisi de ne pas prendre en compte les processus d’agglomération, rendant toute comparaison avec l’expérience impossible.
- les cinétiques de nucléation et de croissance peuvent être remises en cause car elles sont déterminées pour des conditions où les quantités des deux réactifs sont dans les conditions stoechiométriques. Or, par nature, les hétérogénéités de concentration nous placent dans des cas où les réactifs ne se trouvent plus en quantité stoechiométrique, même si cela était le cas en moyenne. Aoun [3] a montré que l’écart à la condition stoechiométrique joue de façon non négligeable sur les cinétiques de nucléation et de croissance dans le cas du Sulfate de Baryum.

5.4.1 Description du calcul

Le calcul est conduit à partir des données obtenues avec FLUENT dans les conditions de calcul se rapprochant le mieux de l'expérience. Les constantes C_μ et C_ϕ sont respectivement fixées à 0,32 et 0,5. La distribution en tailles des cristaux est calculée par la méthode des moments décrite au paragraphe 2.1.6. La PDF dont le transport est associée au vecteur composition dont les composantes sont les concentrations en Ba^{2+} , en SO_4^{2-} , les moments d'ordre 0, 1, 2, 3 et 4 de la distribution en nombre par unité de volume $n(L)$ définie au paragraphe 1.3.3. Le Chlorure de Baryum est contenu dans le réacteur et 4 ml de Sulfate de Sodium sont injectés en 11 s. Le pas de temps utilisé est de 10^{-4} s.

5.4.2 Résultats

Les figures 5.20, 5.21, 5.22 représentent respectivement les cartes au bout de 20 s de la sursaturation σ (définie au paragraphe 1.3), du moment d'ordre 0 de la distribution en nombre n représentant le nombre de cristaux par unité de volume, et du diamètre moyen en masse ou en volume d_{43} .

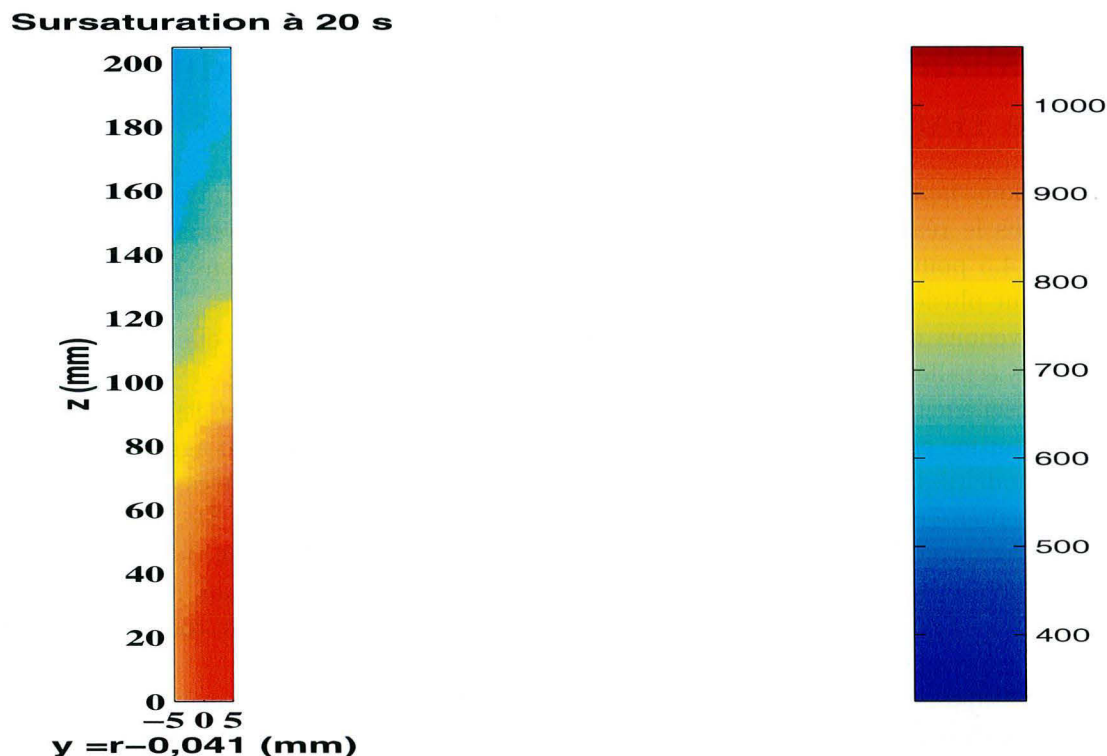


FIG. 5.20 – Carte de la sursaturation à 20s

La première remarque est que la carte de la sursaturation est proportionnelle à la carte de la racine carrée de de la concentration en ions sulfates. Ceci provient du fait que la concentration

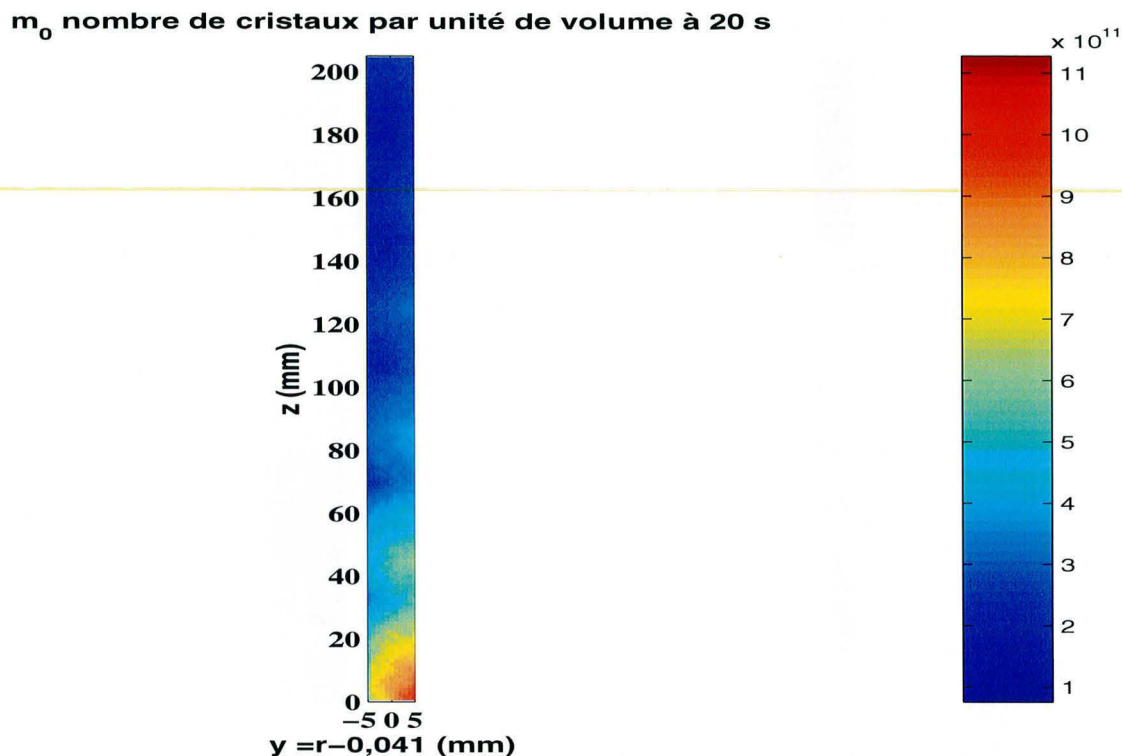


FIG. 5.21 – Carte nombre de cristaux par unité de volume à 20s

en ions Baryum étant en large excès est quasiment constante tout au long de la réaction.

La figure 5.23 représente l'évolution de la moyenne sur le réacteur du diamètre moyen d_{43} en fonction du temps. Cette évolution fait apparaître un changement de comportement à 12 s. Pendant l'injection, le fort taux de sursaturation est maintenu par l'injection d'ions Sulfate. La nucléation est le processus majoritaire. Au delà de 12 s, les sursaturations diminuent par diffusion des réactifs et par la réaction ainsi la croissance permet aux cristaux de croître. La taille des cristaux n'est pas en désaccord avec les ordres de grandeur des cristallites qui sont inférieurs à 100 nm d'après la photographie en Microscopie à Balayage 4.24.

5.5 Conclusion partielle

La simulation de l'écoulement réactif dans le réacteur de précipitation de Taylor-Couette a été validée en plusieurs étapes :

- Le calcul de l'écoulement moyen a été comparé aux mesures d'Anémométrie Laser à effet Doppler. Cette comparaison a montré que le modèle de turbulence décrivant le mieux l'écoulement était le modèle aux contraintes de Reynolds (RSM). La description en 2D axisymétrique est satisfaisante dans la mesure où le calcul se fait dans certaines conditions :
 - Les schémas numériques utilisés sont d'ordre 2 (Second Order Upwind).

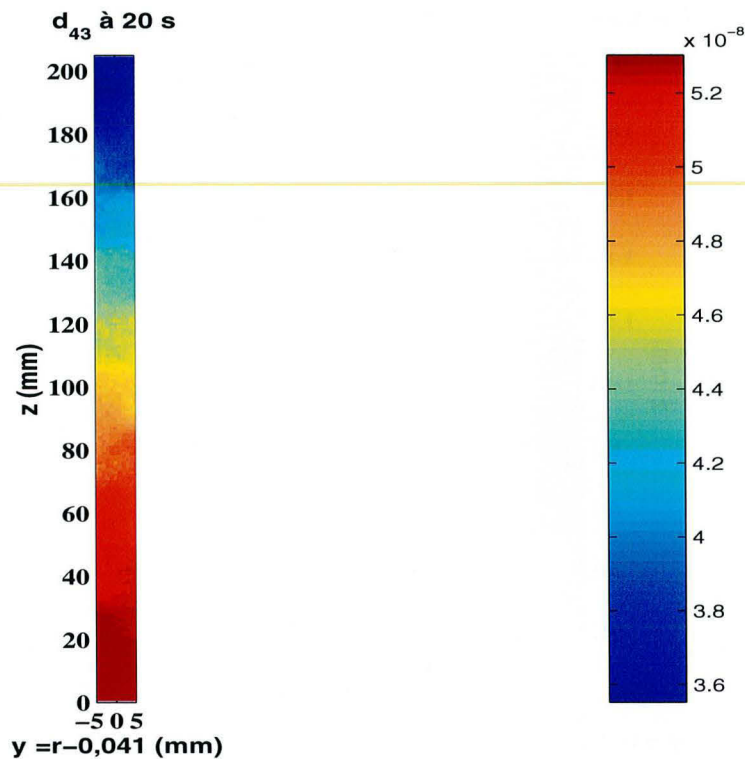


FIG. 5.22 – Carte du d_{43} à 20 s

- La hauteur de rugosité des parois sont respectivement 0,01 mm pour la paroi de verre extérieure et de 0,2 mm pour la paroi de téflon mobile.
- Le modèle de raccord à la paroi est la loi normale ou Standard Wall Function.

Dans ces conditions, les vitesses moyennes sont décrites correctement. En revanche, l'énergie cinétique turbulente k est sous-estimée d'un facteur 2. Il est d'ailleurs fortement probable que ce soit le même cas pour son taux de dissipation ϵ .

- Le calcul de l'injection d'un traceur passif dans le réacteur est comparé aux résultats obtenus par Fluorescence Induite par Laser. La comparaison a permis de déterminer la valeur de la constante C_μ qui fixe l'intensité de la diffusion turbulente. La valeur de cette constante qui vaut 0,09 en turbulence développée a été évalué à environ 0,16 d'après le niveau de turbulence atteint dans cet écoulement que l'on juge grâce à la valeur du Reynolds microscopique à l'échelle de Taylor. Avec ces deux valeurs de C_μ , la dispersion de traceur dans le réacteur est plus rapide que ce que le prévoit le calcul. Il faut utiliser une valeur de C_μ de 0,32 pour estimer correctement la rapidité du mélange dans le réacteur. Cette valeur anormalement haute par rapport à la réalité compense la sous-estimation de l'énergie cinétique turbulente k et de son taux de dissipation ϵ .
- Le calcul de la paire de réactions compétitives "Iodure-Iodate" a été conduit en faisant varier le paramètre C_μ entre 0,09 et 0,32, et le paramètre C_ϕ entre 0,5 et 2 qui fixe respectivement

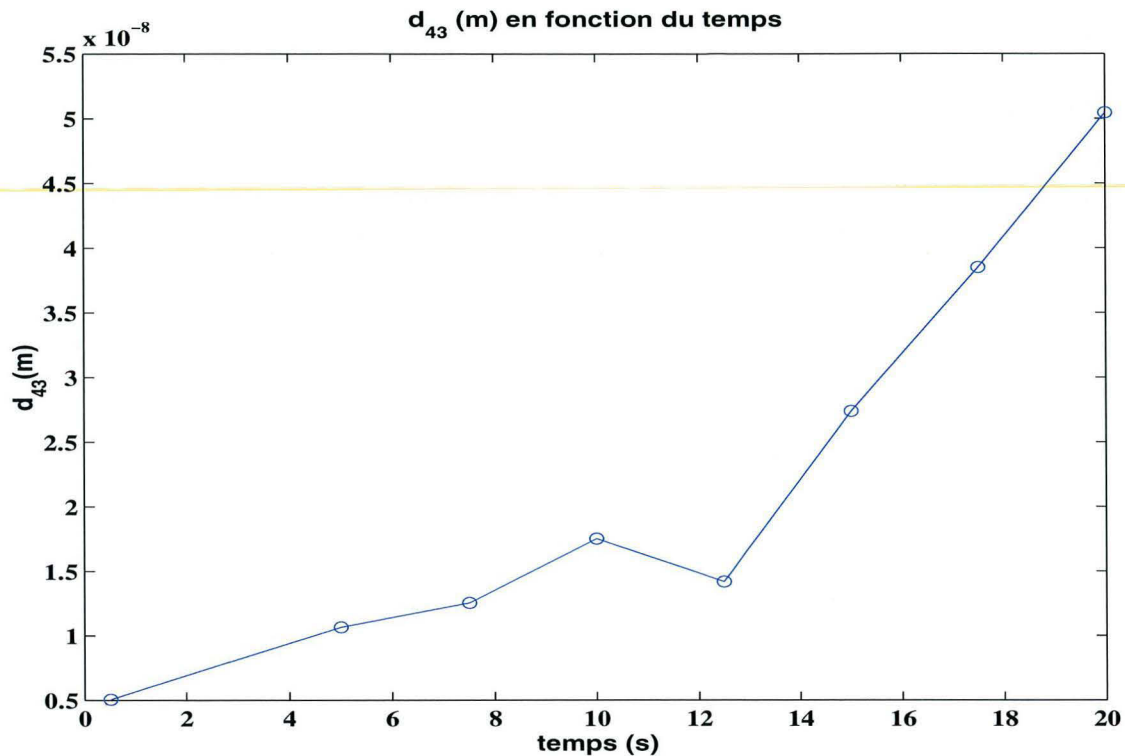


FIG. 5.23 – Evolution du d_{43} moyen sur tout le volume en fonction du temps

l'intensité de la diffusion turbulente et la vitesse du micromélange. Quelque soit la valeur de ces paramètres, les valeurs de l'indice de ségrégation obtenues sous-estime les valeurs expérimentales. Cet écart a été attribué à une description insuffisante du calcul sur un maillage 2D avec l'hypothèse axisymétrique. En effet, cette hypothèse revient à injecter la même quantité sur une couronne par rapport à la réalité que consiste à injecter en un point. De plus, l'influence du pas de temps et du temps d'injection ont été étudiés. Cela a mis en évidence que la méthode numérique (description eulérienne) utilisée se trouve en limite d'utilisation dans l'écoulement considéré que admet les difficultés suivantes : la quantité injectée est faible, le calcul est transitoire.

- Le calcul de la précipitation du Sulfate de Baryum a été calculée sans tenir compte de l'agglomération. Nous avons montré que ce calcul est possible. Cependant, nous ne pouvons pas considérer le calcul par la méthode PDF avec la méthode de résolution adoptée est valide pour le calcul d'un réacteur semi-ouvert. Pour cela, il aurait fallu que le calcul avec le système iodure-iodate soit valide et il aurait fallu tenir compte de l'agglomération.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'était donné pour but d'évaluer et de valider la simulation d'écoulements réactifs pour des applications de génie chimique comme des réacteurs de précipitation avec une méthode que nous avons choisie pour sa capacité à tenir compte des interactions entre processus de mélange et réactions chimiques rapides. La méthode sélectionnée est une méthode basée sur la résolution numérique des équations de Navier-Stokes en milieu turbulent et l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité jointe de la composition (PDF) par une approche eulérienne à l'aide d'un algorithme de Monte-Carlo. Un programme en code Fortran a été écrit à cet effet.

En premier lieu, cette thèse présente la problématique de la simulation des écoulements réactifs et justifie le choix de la méthode de résolution pour la simulation d'un réacteur de précipitation. Il est expliqué dans quelle mesure le déroulement d'une réaction peut être contrôlé ou perturbé par le mélange. Le mélange est présenté comme un ensemble de processus physiques homogénéisant la composition d'un fluide depuis l'échelle de alimentation du réacteur jusqu'à l'échelle de Batchelor où le mélange se fait instantanément par diffusion moléculaire. Les différents mécanismes de mélange sont décrits phénoménologiquement et les échelles auxquelles ils ont lieu ainsi que l'expression de leur temps caractéristiques sont précisés. Enfin, en présentant sommairement les différents processus mis en jeu dans une précipitation, il est expliqué comment la compétition entre mélange et nucléation peut avoir une large influence sur la Distribution en Taille des Cristaux (DTC). Ensuite, une revue des différentes méthodes et modèles qui permettent de simuler numériquement un écoulement réactif est faite en précisant le degré de complexité et de précision de chaque méthode. Pour cela, les équations fondamentales décrivant une précipitation en régime turbulent sont explicités, à savoir : l'équation fondamentale des fluides, les équations de transport de la température, des concentrations des espèces impliquées dans la réaction, des moments de la DTC. La résolution de ces équations, encore valable en régime turbulent, nécessite une résolution spatiale telle que la plus petite maille soit de taille inférieure à l'échelle de Batchelor. Une telle résolution nécessite l'emploi de grilles de calcul gigantesques rendant impossible la résolution de problèmes dans des géométries industrielles. L'échelle de Batchelor qui vaut $10^{-6}m$ dans de l'eau où l'on dissipe $1 W \cdot kg^{-1}$ alors que pour le calcul des réacteurs industriels, on peut se permettre d'utiliser des mailles de taille de l'ordre du mm à la dizaine de mm . Pour de telles grilles, la résolution des équations fondamentales nécessitent un certain nombre de fermetures pour pouvoir tenir compte des processus physiques et chimiques qui ont lieu à des échelles inférieures à la dimension des mailles. Une analyse rapide de la bibliographie rappelle que peu de cas d'applications relatés de ce type de méthode aux réacteurs de précipitation sont validées et lorsque c'est le cas, la validation se fait par la comparaison de la taille de

cristaux et des premiers moments de la Distribution en Taille des Cristaux. Dans les écarts sont observés, il est difficile de faire la part entre l'erreur provenant de la modélisation des interactions mélange et réaction, entre l'erreur provenant des incertitudes parfois grandes sur les cinétiques de précipitation et entre l'erreur due à des fortes simplifications du bilan de population sur la Distribution en Tailles des Cristaux. Dans ce cadre, nous avons décidé de mettre en oeuvre une validation de chaque étape de la simulation d'un réacteur de précipitation.

Comme préliminaire, le programme écrit en Fortran a été validé par comparaison avec des résultats expérimentaux complets obtenus dans le cas de la dispersion d'un panache en turbulence de grille. Ce travail a montré que la dispersion de la concentration moyenne est correctement prévue dans la mesure où la valeur de la constante C_μ permettant de fixer l'intensité de la diffusion turbulente est corrigée en fonction du degré de turbulence quantifié par le nombre de Reynolds microscopique à l'échelle de Taylor. Faute de résultats expérimentaux sur la variance de la concentration, il n'a pas été permis de déterminer la constante C_ϕ qui règle la valeur du temps caractéristique du modèle de micromélange. L'étude de sensibilité de ce paramètre sur la variance de la concentration a montré que cette sensibilité est inférieure au bruit numérique introduit par la nature Stochastique de la méthode de résolution numérique. Le calage de ce paramètre serait en tout cas illusoire, même avec des résultats si nous avions des résultats expérimentaux sur la variance.

La validation de chaque étape de calcul dans le cas d'un écoulement réactif en présence de précipitation s'est faite sur un réacteur semi-batch de type Taylor-Couette. La validation du calcul de l'écoulement turbulent par résolution numérique des équations de Reynolds s'est faite par comparaison avec des mesures par Anémométrie Laser à effet Doppler. Les mesures par anémométrie recueillies concernent la mesure en plusieurs points d'un plan méridien du réacteur de la vitesse axiale et azimutale dont on déduit les valeurs moyennes, les variance et les corrélations croisées. La mesure a été faite sans présence d'injecteur et en présence d'injecteur entravant l'écoulement principal. En présence d'injecteur, il a été prouvé que l'écoulement pouvait en première approximation considéré comme axisymétrique. La comparaison des résultats de simulation a montré que le modèle de turbulence le mieux adapté à la modélisation de cet écoulement est le modèle de contraintes de Reynolds (RSM) sous réserve de conduire le calcul avec des schémas numériques de second ordre. L'utilisation d'une grille bi-dimensionnelle et d'une description axisymétrique calculant la vitesse azimutale décrit correctement l'écoulement en première approximation. D'autre part, une estimation correcte de la vitesse azimutale nécessite de tenir compte de la rugosité de la paroi interne du réacteur en téflon que l'on a fixée à $0,2\text{ mm}$. Malgré ces précautions, l'énergie cinétique turbulente k est sous-estimée d'un facteur 2. La validation du calcul de la dispersion d'un traceur passif s'est faite par comparaison avec la mesure en plusieurs points de l'évolution de la concentration d'un traceur fluorescent mesuré par Fluorescence Induite par Laser. Globalement, lors de l'expérience, le traceur se mélange plus vite que ce que ne le prévoit la simulation même avec une valeur de $C_\mu = 0,16$ corrigée à partir du nombre de Reynolds microscopique à l'échelle de Taylor. Il faut multiplier par 2 ce paramètre pour obtenir un mélange qui traduit l'évolution correcte de la concentration moyenne en quelques points du réacteur. La nécessité de cette correction a été interprétée par le fait que la simulation de l'écoulement sous-estime k et très certainement ϵ d'un facteur 2. La validation de la simulation de l'écoulement dans lequel est mis en oeuvre les réactions compétitives et parallèle Iodure-Iodate s'est fait par comparaison des indices de ségrégation trouvés expérimentalement.

Cette validation aurait dû permettre de caler la constante C_ϕ qui fixe la valeur de la constante de temps du mélange à l'intérieur d'une maille de la grille. Le calcul a été conduit en faisant varier le paramètre C_μ entre les valeurs 0,09 et 0,32, et le paramètre C_ϕ entre 0,5 et 2. Quelque soit la valeur de ces paramètres, les valeurs de l'indice de ségrégation obtenues sont sous-estimées par rapport à l'expérience. Cet écart a été attribué à une description insuffisante du calcul sur un maillage 2D avec l'hypothèse axisymétrique. En effet, cette hypothèse revient à injecter la même quantité sur une couronne alors que dans le cas réel, l'injection se fait en un seul point. De plus, l'influence du pas de temps et du temps d'injection ont été étudiés. Cela a permis de mettre en évidence des carences au niveau de la méthode numérique dans ce cas précis. En effet, l'agorithme basée sur une description Eulérienne et un algorithme de Monte-Carlo entraîne une perte d'information à chaque pas de temps, ce qui s'est avéré catastrophique dans le cas de l'écoulement étudié pour lequel la quantité injectée est faible et le calcul est transitoire. Le calcul de la précipitation du Sulfate de Baryum a été calculée sans tenir compte de l'agglomération qui a effectivement lieu dans le cas réel. Nous avons montré que ce calcul est possible. L'ordre de grandeur obtenu pour le diamètre moyen des cristallites n'est pas absurde, mais nous ne pouvons rien conclure sur la validité du calcul. Au terme de ce travail de validation, nous pouvons sans crainte affirmer que la simulation numérique d'un réacteur avec une approche CFD quelle que soit dans le calcul d'un réacteur industriel de précipitation est hasardeux et délicat. Il demande une validation de l'écoulement, la calage de la constante C_μ qui fixe l'intensité de la diffusion turbulente et ensuite la connaissance précise des cinétique de réactions. Enfin, l'emploi de la méthode de calcul proposée (PDF) utilisant un algorithme de type Monte-Carlo engendre un bruit numérique qui selon le type d'écoulement peut noyer l'information nécessaire à la fiabilité la méthode. L'écoulement doit de préférence être un cas où les flux des deux réactifs sont équilibrés. La méthode de simulation numérique choisie dans cette thèse n'est pas pour autant remise en question dans la mesure où le cas que nous avons traité était par nature délicat. D'autres méthodes doivent à leur tour être évaluées :

- La résolution de l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité jointe de la composition avec une approche Lagrangienne permettrait sans doute de réduire le bruit numérique.
- La résolution de l'équation de transport d'une fonction de densité de probabilité jointe de la composition qui n'admet que trois modes de concentrations (Finite mode PDF) est prometteuse car elle ne nécessite pas l'utilisation d'algorithme de Monte-Carlo. Elle peut être directement jouté au logiciel FLUENT grâce à la possibilité d'écrire des sous-programmes utilisables par le logiciel (User Define Function). Cette approche reste à être validée et les résultats de la thèse de Marchisio (Politecnico Di Torino) devront être regardés avec attention.

La simulation de réacteurs de précipitation admet encore d'autres difficultés que nous n'avons pas essayé de traiter tant l'ampleur du travail est important :

- A forte sursaturation, les cinétiques sont généralement mal connues du fait qu'il est très difficile de mesurer des cinétiques de nucléation, de croissance et d'agrégation tout en ne sachant pas si au moment de la mesure, il existe ou non des compétitions avec le mélange. Un immense travail reste à accomplir dans ce domaine pour développer des méthodologies et des appareils pour caractériser les cinétiques de précipitation.
- En présence d'agrégation, l'approche qui consiste à prévoir la Distribution en Taille des Cris-

taux par la résolution des équations des premiers moments de la Distribution en Taille des Cristaux est insuffisante. En effet, la fermeture des termes d'agglomération avec des modèles de type noyau constant, somme ou produit ne traduisent pas la réalité. L'emploi de la méthode des classes qui consiste à résoudre le bilan de population sur la Distribution en Taille des Cristaux est généralement mieux adaptée mais nécessite beaucoup plus d'équations et de variables. De ce fait, cette approche n'a pas à notre connaissance encore été utilisée en étant couplée avec une méthode permettant de simuler les interactions entre mélange et réactions rapides, comme la méthode évaluée dans cette thèse.

Enfin d'autres axes doivent être développés pour pouvoir traiter des cas très intéressants de précipitation et de polymérisation où la viscosité augmente avec le taux d'avancement des réactions. Un travail important doit être fait car la demande en polymérisation est très forte et ne revêt pas d'aussi grandes difficultés au niveau de la caractérisation des cinétiques.

Bibliographie

- [1] G.A. Ameer, E.A. Grovender, B. Obradovic, C.L. Cooney, and R. Langer. Rtd analysis of a novel taylor-couette flow device for blood detoxication. *AIChE Journal*, 45(3) :-, 1999.
- [2] Y. Antoine. *Mise en oeuvre de la Fluorescence Induite par Laser couplée à la Vélocimétrie Laser à effet Doppler. Application à l'étude et à la modélisation des propriétés diffusionnelles des écoulements turbulents*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 1999.
- [3] M. Aoun, E. Plasari, R. David, and J. Villermaux. A simulation determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation. *Chemical Engineering Science*, 54 :1161–1180, 1999.
- [4] J. Bał dyga and J. R. Bourne. *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*. John Wiley & Sons, 1999. ISBN : 0-471-9817-0.
- [5] J. Bał dyga and J.R. Bourne. Mixing and fast chemical reaction. viii. initial deformation of material elements in isotropic, homogeneous turbulence. *Chemical Engineering Science*, 23(10) :556–559, 1984.
- [6] C. Beguier, I. Dekeyser, and B.E. Launder. -. *Physics of Fluids*, 27 :307–310, 1978.
- [7] A. Bennani. *Contribution à l'étude de la turbulence en milieu réactif*. thèse de docteur-ingénieur, Université Claude Bernard, Lyon, 1981.
- [8] A. Bennani. *Contribution à l'étude de l'évolution d'un champ scalaire passif ou réactif dans une turbulence quasi-isotrope de grille se développant en milieu aqueux*. thèse de docteur d'état ès science, Université Claude Bernard, Lyon, 1983.
- [9] L. Broquet. *Application de la fluorescence induite par laser à l'étude du mélange d'espèces en turbulence de grille*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon, 1997.
- [10] I. Cochard. *Etude de l'influence du mélange dans le procédé d'homo- et de co-polymérisation du méthacrylate de méthyle par voie anionique*. Doctorat en génie des procédés, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2000.
- [11] D. Coles. -. *Journal of Fluid Mechanics*, 21 :385, 1965.
- [12] P. Costa and C. Travisoi. Reactions with non linear kinetics in partially segregated fluids. *Chemical Engineering Science*, 27 :2041, 1972.
- [13] A. Davey. -. *Journal of Fluid Mechanics*, 14 :336, 1962.
- [14] A. Davey, R.C. DiPrima, and J.T. Stuart. -. *Journal of Fluid Mechanics*, 31 :17, 1968.
- [15] R.J. De Vries, W.P.M. Van Swaaij, C. Mantovani, and A. Heijkoop. -. *Proceed. fifth european second Int. Symp. Chem. React. Eng. Amsterdam*, B(9) :59, 1972.

- [16] R.C. DiPrima and H.L. Swinney. *Hydrodynamic Instabilities and Transition to Turbulence*, chapter 3 - Instabilities and Transition in Flow between Concentric Rotating Cylinders, page 139. Springer, 1981.
- [17] C. Dopazo. Probability density function approach for a turbulent axisymmetric heated jet : centerline evolution. *Physics of Fluids*, 18 :397, 1975.
- [18] L. Falk and E. Schaer. A pdf modelling of precipitation reactors. *Chemical Engineering Science*, 56(10) :2445–2457, 2001.
- [19] P.R. Fenstermacher, H.L. Swinney, and J.P. Gollub. -. *Journal of Fluid Mechanics*, pages 94–103, 1979.
- [20] J.H. Ferziger and M. Perić. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer Verlag, second edition, 1999. ISBN : 3-540-65373-2.
- [21] E. Fournier and L. Falk. Simulation of a tubular polymerisation reactor with mixing effects. In H.E.A. Van der Akker ed. Delft Netherlands in press, editor, *Proceedings*, July, 2-5, 2000.
- [22] E. Fournier, L. Falk, and N. Monnier. Mixing and reaction in a tubular jet reactor : a comparison of experiments with a model baser on a prescribed pdf. *Récent Progrés en Génie Chimique*, 51(10) :2439–2448, 1996.
- [23] R.O. Fox. The spectral relaxation model of the scalar dissipation rate in homogeneous turbulence. *Physics of Fluids*, 7 :1082–1094, 1995.
- [24] M. Gorman and H.L. Swinney. -. *Journal of Fluid Mechanics*, pages 117–123, 1968.
- [25] M.R. Grier and R.O. Fox. A particle-conserving composition joint probability density function code, november 1993. Engineering Experiment Station Report 259.
- [26] P. Guichardon, L. Falk, and J. Villiermaux. Characterisation of micromixing efficiency by iodide-iodate reaction system. part ii : kinetic study. *Chemical Engineering Science*, 55 :4233–4243, 2000.
- [27] W.M. Jung, S.H. Kang, W. Kim, and C.K. Choi. Particule morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a couette-taylor reactor. *Chemical Engineering Science*, 55 :733–747, 2000.
- [28] K. Kataoka. *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, volume 7, chapter Taylor vortices and instability in circular Couette flow, page 236. -, n.p. chermisinoff (gulf houston) edition, 1986.
- [29] F.E. Kruis and L. Falk. Mixing and reaction in a tubular jet reactor : a comparison of experiments with a model baser on a prescribed pdf. *Chemical Engineering Science*, 51(10) :2439–2448, 1996.
- [30] F. Lemoine, M. Wolff, and M. Lebouché. Non intrusive investigation of mass transfer in a grid-generated turbulent flow used combined optical methods. *Int. J. of Heat and Mass transfert*, 40(14) :178–188, 1996.
- [31] M. Lesieur. *Turbulence in fluids*. Martinus Nijhoff, 1987. ISBN : 90-247-3470-3.
- [32] M. Lesieur. *La turbulence*. Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
- [33] S.C. Lin and S.C. Lin. -. *Physics of Fluids*, 16 :1587–1598, 1973.

- [34] B. Marcatn and R. David. Experimental evidence for and prediction of micromixing effects in precipitation. *AIChEJ*, 37 :698–1710, 1991.
- [35] D.L. Marchisio, A.A. Barresi, and R.O. Fox. Simulation of turbulent precipitation in a semi-batch taylor-couette reactor using cfd. *AIChE Journal*, 47(3) :664–676, 2001.
- [36] D.L. Marchisio, A.A. Barresi, and R.O. Fox. Comparison of different modelling approaches to turbulent precipitation. In H.E.A. Van der Akker ed. Delft Netherlands in press, editor, *Proceedings*, July, 2-5, 2000.
- [37] D.L. Marchisio, R.O. Fox, A.A. Barresi, and G. Baldi. A cfd approach to the description of turbulent precipitation in a semi-batch taylor-couette reactor. In *Proceedings*, Praha, Czech Republic, August, 27-31, 2000.
- [38] A. Mersmann. *Crystallisation Technology Handbook*. Marcel Dekker Inc., 1995.
- [39] S. Michelet. *Turbulence et dissipation au sein d'un réacteur agité par une turbine Ruston. Vélocimétrie laser Doppler à deux volumes de mesure*. PhD thesis, INPL, Nancy, 1998.
- [40] I. Nakamura, S. Yasuhiko, and M. Masafumi. Diffusion of matter by a non-buoyant plume in grid-generated turbulence. *Journal of Fluid Mechanics*, 178 :379–403, 1987.
- [41] A.E. Nielsen. *Kinetics of Precipitation*. Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [42] M. Pipino and R.O. Fox. Reactive mixing in tubular jet reactor : a comparison of pdf simulation with experimental data. *Chemical Engineering Science*, 49(24B) :5529–5241, september 1994.
- [43] D. Piton, R.O. Fox, and B. Marcant. Simulation of fine particle formation by precipitation using computational dynamics. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79 :983, 2000.
- [44] R. Pohorecki and J. Bał dyga. The use of a new of micromixing for determination of crystal size precipitation. *Chem. Eng. Sci.*, 38 :79–83, 1983.
- [45] S.B. Pope. A monte carlo method for pdf equation of turbulent reactive flow. *Combustion Science and Technology*, 25 :159–174, 1981.
- [46] S.B. Pope. Pdf method for turbulent reactive flows. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 11 :119–192, 1985.
- [47] S.B. Pope. *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2000. ISBN : 0-521-59886-9.
- [48] A.D. Randolph and M.A. Larson. *Theory of Particulate Processes*. Academic Press, 2nd edition, -. Analysis and techniques of continuous crystallization.
- [49] D. Roekaerts. Monte carlo pdf method for turbulent reacting flow in a jet-stirred reactor. *Twelfth Symposium on Turbulence*, Rolla, MO USA, september 24-26 1990.
- [50] R. Schiestel. *Les écoulements tyrbylents*. Edition Hermes, 2^e revue et augmentée edition, 1998. ISBN : 2-86601-681-5.
- [51] A. Sirivat and Z. Warhaft. The effect of a passive cross-stream temperature gradient on the evolution of temperature variance and heat flux in grid turbulence. *Journal of Fluid Mechanics*, 128 :323–346, 1983.
- [52] A. Sirivat and Z. Warhaft. Passive scalars in turbulent flows. *Annual Review in Fluid Mechanics*, 32 :203–340, 2000.

- [53] M. Souhar. Modélisation des écoulements turbulents. Cours de DEA option Mécanique des Fluides et Thermique Avancés.
- [54] J.T. Stuart. -. *Journal of Fluid Mechanics*, 4 :1, 1958.
- [55] J.T. Stuart. -. *Journal of Fluid Mechanics*, 9 :353, 1960.
- [56] G.I. Taylor. -. *Phil. Trans. Roy. Soc. London.*, A :223–289, 1923.
- [57] K. Tsai and R.O. Fox. Modeling multiple reactive scalar mixing with generalised iem model. *Physics of Fluids*, 7 :2820–2830, 1995.
- [58] J. Villiermaux and R. David. Effet du micromélange sur la précipitation. *J. Chimie Physique*, 85 :273–279, 1988.
- [59] J. Villiermaux and J.C. Devillon. Représentation de la coalescence et de la redispersion des domaines de ségrégation dans un fluide par un modèle d'interaction phénoménologique. *Proceedings : 2nd Int. Sympo. Chem. React. Eng., Amsterdam*, pages 1–13, 1972.
- [60] Z. Warhaft and J.L. Lumley. -. *Journal of Fluid Mechanics*, 88 :659, 1978.
- [61] J. Watson. -. *Journal of Fluid Mechanics*, 9 :371, 1960.
- [62] H. Wei and J. Garside. Application of cfd modelling of precipitation systems. *Trans. IChemE*, 75A :219, 1997.
- [63] S.T. Wereley and R.M. Lueptow. Velocity field for taylor-couette flow with axial flow. *Physics of Fluids*, 11(12) :3637–3649, 1999.

Annexe A

Annexe du chapitre 1

Sommaire

A.1 Relations entre les distributions en taille des cristaux et signification de leur moment	188
--	-----

A.1 Relations entre les distributions en taille des cristaux et signification de leur moment

Considérons une population de cristaux dont le nombre de cristaux par unité de volume de suspension est N_T . Les trois distributions : en nombre $f(L)$, en masse $g(L)$ et en nombre par unité de volume $n(L)$ sont reliées. Les distributions $n(L)$ et $f(L)$ sont proportionnelles :

$$n(L) = N_T \times f(L) \quad (\text{A.1})$$

La distribution en nombre et en masse sont reliées par la relation :

$$g(L) = \frac{f(L)L^3}{\int_{L^*}^{\infty} f(l)L^3 dL} \quad (\text{A.2})$$

Le moment d'ordre 1 de la distribution en nombre est une taille moyenne pondérée par la distribution en nombre. On l'appelle diamètre moyen en nombre et on le note L_n . De même, le moment d'ordre 1 de la distribution en masse est appelé diamètre moyen en masse et est noté L_w . Ce diamètre est le rapport du moment d'ordre 4 sur le moment d'ordre 3 de la distribution en nombre volumique. En effet,

$$\frac{m_n^4}{m_n^3} = \frac{\int_{L^*}^{\infty} n(L)L^4 dL}{\int_{L^*}^{\infty} n(L)L^3 dL} \quad (\text{A.3})$$

$$\dots = \frac{\int_{L^*}^{\infty} f(L)L^4 dL}{\int_{L^*}^{\infty} f(L)L^3 dL} \quad (\text{A.4})$$

$$\dots = \int_{L^*}^{\infty} \frac{(f(L)L^3) \times L dL}{\int_{L^*}^{\infty} f(L)L^3 dL} \quad (\text{A.5})$$

$$\dots = \int_{L^*}^{\infty} g(L)L dL \quad (\text{A.6})$$

$$\dots = m_g^1 = L_w \quad (\text{A.7})$$

La signification des différents moments est donnée dans le tableau A.1.

Ordre du moment	$n(L)$	$f(L)$	$g(L)$
0	$m_n^0 = \int_{L^*}^{\infty} n(L)dL = N_T$	$\int_{L^*}^{\infty} f(L)dL = 1$	$\int_{L^*}^{\infty} g(L)dL = 1$
1	$m_n^1 = \int_{L^*}^{\infty} n(L)LdL = L_n \times n_T$	$\int_{L^*}^{\infty} f(L)LdL = L_n$	$\int_{L^*}^{\infty} g(L)LdL = \frac{m_4}{m_3} = L_w$
2	$m_n^2 = \int_{L^*}^{\infty} n(L)L^2dL$	-	-
3	$m_n^3 = \int_{L^*}^{\infty} n(L)L^3dL$	-	-
4	$m_n^4 = \int_{L^*}^{\infty} n(L)L^4dL$	-	-

TAB. A.1 – Moments des distributions de taille

Annexe B

Annexes du chapitre 3

Sommaire

B.1	Correction de la corrélation 3.11 donnant la concentration moyenne que l'axe	192
B.2	Diminution du bruit numérique	193
B.2.1	Moyennes pour diminuer l'amplitude du bruit stochastique . . .	194
B.2.2	Utilisation d'un plus grand nombre d'agrégats pour diminuer le bruit stochastique	196
B.2.3	Utilisation d'une autre procédure de tir aléatoire	198
B.3	Vérification de la valeur C_μ adéquate	200

B.1 Correction de la corrélation 3.11 donnant la concentration moyenne que l'axe

Le but de cette annexe est de déterminer le facteur de correction qui permet de corriger la valeur de la concentration sur l'axe C_m calculée par la corrélation 3.11 qui donne une concentration normée par rapport à une valeur inconnue.

Etant donné le taux de dilution utilisé lors de la réaction, la concentration à une abscisse infinie C_∞ est homogène radialement et égale au taux de dilution multiplié par la concentration à l'injection comme l'indique la relation B.1.

$$C_\infty = \frac{Q_{inj} \times C_0}{Q_{tot}} \quad (B.1)$$

Avec

$$Q_{inj} = \pi \frac{d^2}{4} \langle u \rangle \quad (B.2)$$

$$Q_{tot} = H^2 \langle u \rangle \quad (B.3)$$

Où

C_∞ est la concentration à une abscisse infinie,

C_0 est la concentration de l'injection qui est égale à $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$,

$\langle u \rangle$ est la vitesse moyenne unidirectionnelle égale à $1,2 \text{ m.s}^{-1}$

Q_{inj} est le débit d'injection à la concentration C_0 ,

Q_{tot} est le débit total traversant la veine fluide. Dans l'expérience de Y. Antoine.

Ainsi :

$$C_\infty = 7,92 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} \quad (B.4)$$

Par conservation de la matière, on peut supposer que l'intégrale $A(x)$ définie par la relation B.5 est constante et vaut C_∞ .

$$A(x) = \frac{\int_0^R C(x, r) 2\pi r dr}{\pi R^2} \simeq C_\infty \quad (B.5)$$

Par conséquent, l'intégrale définie par la relation B.6, tend vers C_∞ lorsque le rayon r tend vers R .

$$A(x, r) = \frac{\int_0^r C(x, r') 2\pi dr'}{2\pi r} \quad (B.6)$$

On calcule $A(x, r)$ en utilisant l'expression de la concentration déduite des corrélations de Y. Antoine donnée par la relation B.7.

$$C(x, r) = \frac{1}{4,93 \cdot 10^{-2} \frac{x}{M} - 1,54} e^{-\ln(2) \frac{r^2}{M^2 \left(4,03 \cdot 10^{-2} \frac{z}{M} - 1,28\right)}} \quad (B.7)$$

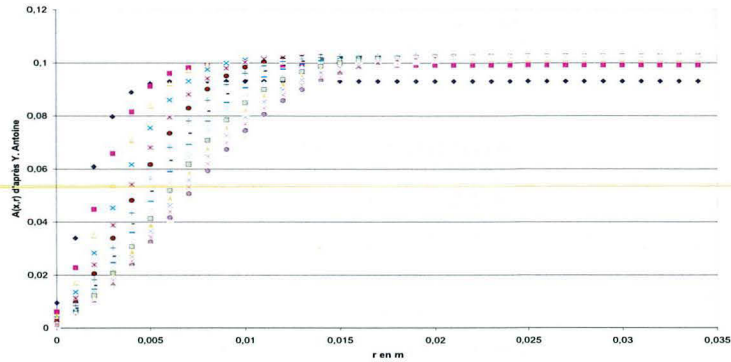


FIG. B.1 – Courbes $A(x, r)$ en fonction de r

Le calcul de $A(x, r)$ a été fait pour plusieurs valeurs de x et les tracés de $A(x, r)$ en fonction de r sont regroupés sur la figure B.1. On constate que toutes ces courbes ont une limite commune que est proche de 0, 1. Or, cette valeur devrait être égale à C_∞ . En fait, la corrélation de Y. Antoine a été normée. Et il est facile de retrouver la valeur de la vraie concentration en corrigeant la valeur de la concentration sur l'axe C_m calculée par la corrélation 3.11 par le facteur de correction $cor = 7,92 \cdot 10^{-9} / 0,1$.

B.2 Diminution du bruit numérique

Avant d'essayer d'ajuster les résultats du calcul sur les résultats expérimentaux, nous avons cherché à minimiser la présence de bruit stochastique inhérent à la nature de la méthode de résolution. En théorie ce bruit est de moyenne nulle, ce qui n'entache pas la validité des résultats en moyenne. Cependant, ce bruit peut-être notable et fausser le calcul de réaction chimique. C'est pour cela que nous nous proposons dans un premier temps de minimiser le bruit tout en augmentant de façon raisonnable le temps de calcul. Pour ce faire, trois possibilités s'offrent à nous :

- effectuer la moyenne de résultats obtenus pour plusieurs temps consécutifs après obtention du régime permanent,
- augmenter le nombre d'agrégats de fluide représentant la fonction de densité de probabilité de la concentration,
- essayer différentes procédures de génération d'entiers aléatoires.

Tout d'abord, nous allons montrer que le bruit numérique peut-être largement réduit en effectuant la moyenne des résultats obtenus pour différents temps de calcul sans allonger le temps de calcul de façon rédhibitoire. Ensuite, nous allons montrer que l'augmentation du nombre d'agrégats dans chaque maille améliore de façon notable la qualité des résultats mais en allongeant le temps de calcul et surtout la mémoire utilisée par le programme. Enfin, nous allons tester deux procédures de tir aléatoire d'entier et montrer qu'elle permettent d'obtenir des résultats semblables. Les

résultats présentés dans ce paragraphe sont obtenus en utilisant un nombre de Schmidt Turbulent $Sc_T \simeq 0,7$ et des constantes $C_\mu = 0,09$ et $C_\phi = 2$.

B.2.1 Moyennes pour diminuer l'amplitude du bruit stochastique

Les figures B.2 présentent les résultats numériques obtenus pour la simulation de la dispersion du panache calculés avec un nombre de 100 agrégats par maille. Chaque figure contient deux types de résultats : en bleu, les résultats obtenus au bout de 4 s (régime permanent atteint à partir de 3 s); en rouge, la moyenne des résultats obtenus pour les temps $\{3; 3,1; 3,2; 3,3; 3,4; 3,5; 3,6; 3,7; 3,8; 3,9; 4\}$ s. Les corrélations obtenues par Antoine sont présentées par des lignes continues noires. La figure située en haut à gauche de l'ensemble des figures B.2 représente la concentration moyenne sur le disque d'abscisse z , C_{tot} en fonction de z . La figure située en haut à droite de l'ensemble B.2 représente l'inverse de la concentration moyenne sur l'axe du panache en fonction de l'abscisse normée z/M . La figure située en bas de l'ensemble B.2 représente le carré du rayon de demi concentration normée au carré en fonction de l'abscisse normée z/M . A la vue de ces trois figures, il apparaît que le calcul de la moyenne des résultats sur plusieurs temps permet de diminuer le bruit sans biaiser les résultats. De plus, le fait de calculer une moyenne sur plusieurs temps ne rajoute pas beaucoup de temps de calcul du moment où le calcul se fait dans le cas d'un écoulement avec régime permanent. En effet, une fois le régime permanent atteint, il suffit d'étendre le temps de la simulation et d'enregistrer les résultats de la simulation pour plusieurs instants.

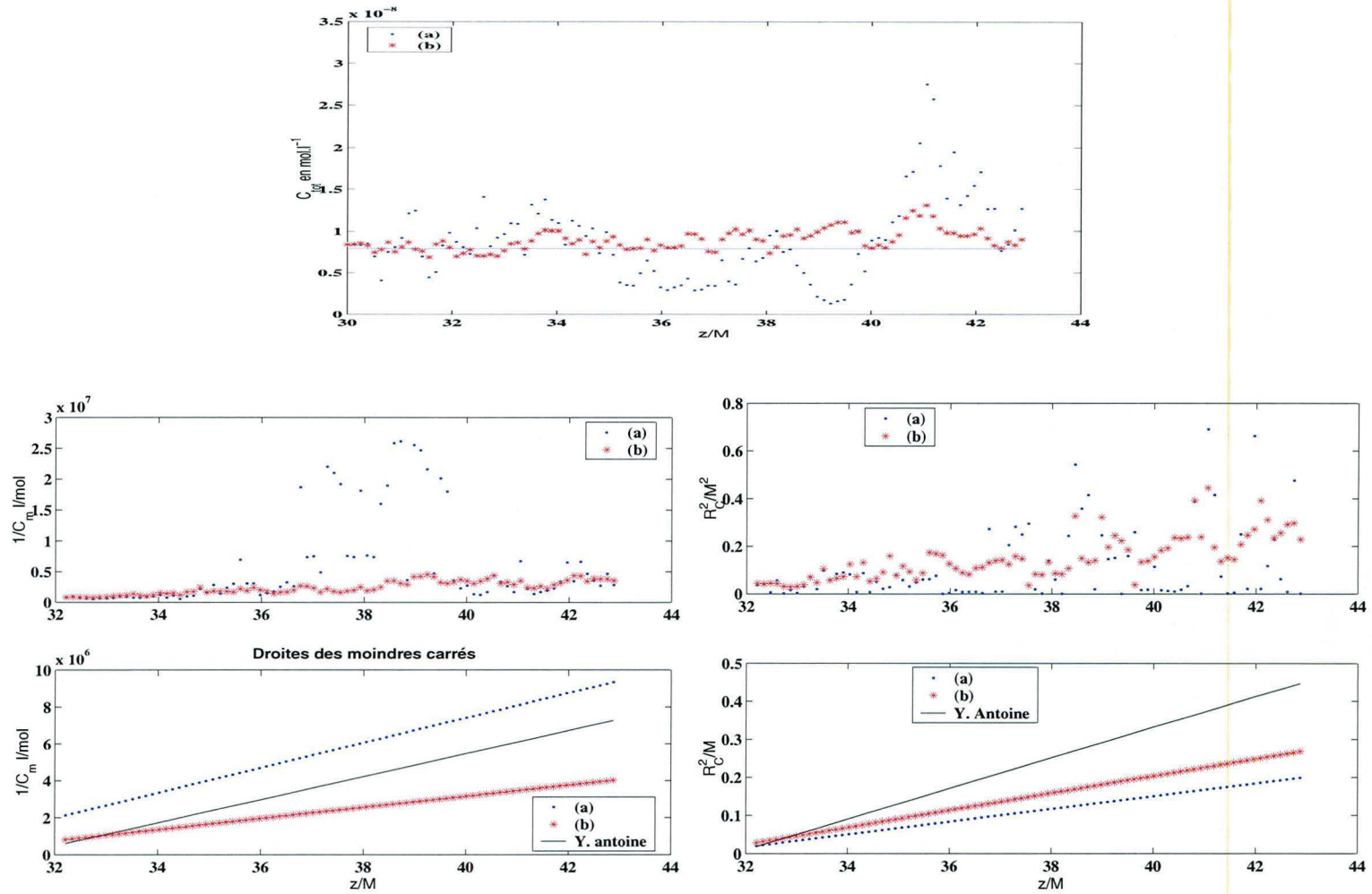


FIG. B.2 – Effet du calcul de la moyenne des résultats. (a) : résultats obtenus pour le temps de simulation de 4 s. (b) : moyennes des résultats obtenus pour le temps de simulation de {3 ; 3, 1 ; 3, 2 ; 3, 3 ; 3, 4 ; 3, 5 ; 3, 6 ; 3, 7 ; 3, 8 ; 3, 9 ; 4} s. (–) Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.

B.2.2 Utilisation d'un plus grand nombre d'agrégats pour diminuer le bruit stochastique

Les figures B.3 présentent les résultats numériques obtenus avec deux nombres d'agrégats de fluide par maille \mathcal{N} : en bleu avec 100 agrégats, en rouge avec 500 agrégats. Les deux résultats sont obtenus en effectuant la moyenne des résultats obtenus pour les temps de simulation $\{3; 3,1; 3,2; 3,3; 3,4; 3,5; 3,6; 3,7; 3,8; 3,9; 4\}$ s. Les corrélations obtenues par Antoine sont aussi présentées en noir. La figure située en haut à gauche de l'ensemble B.3 représente la concentration moyenne sur le disque d'abscisse z en fonction de z . La figure située en haut à droite de l'ensemble B.3 représente l'inverse de la concentration moyenne sur l'axe du panache en fonction de l'abscisse normée z/M . La figure située en bas de l'ensemble de figures B.3 représente le carré du rayon de demi-concentration normé au carré en fonction de l'abscisse normée z/M . A la vue de ces figures, il apparaît que l'augmentation du nombre d'agrégats réduit notablement le bruit stochastique. Ce gain de qualité se fait ressentir au niveau d'une plus grande mémoire de calcul utile et au niveau du temps de calcul qui s'allonge considérablement à cause d'accès au disque dur plus fréquents.

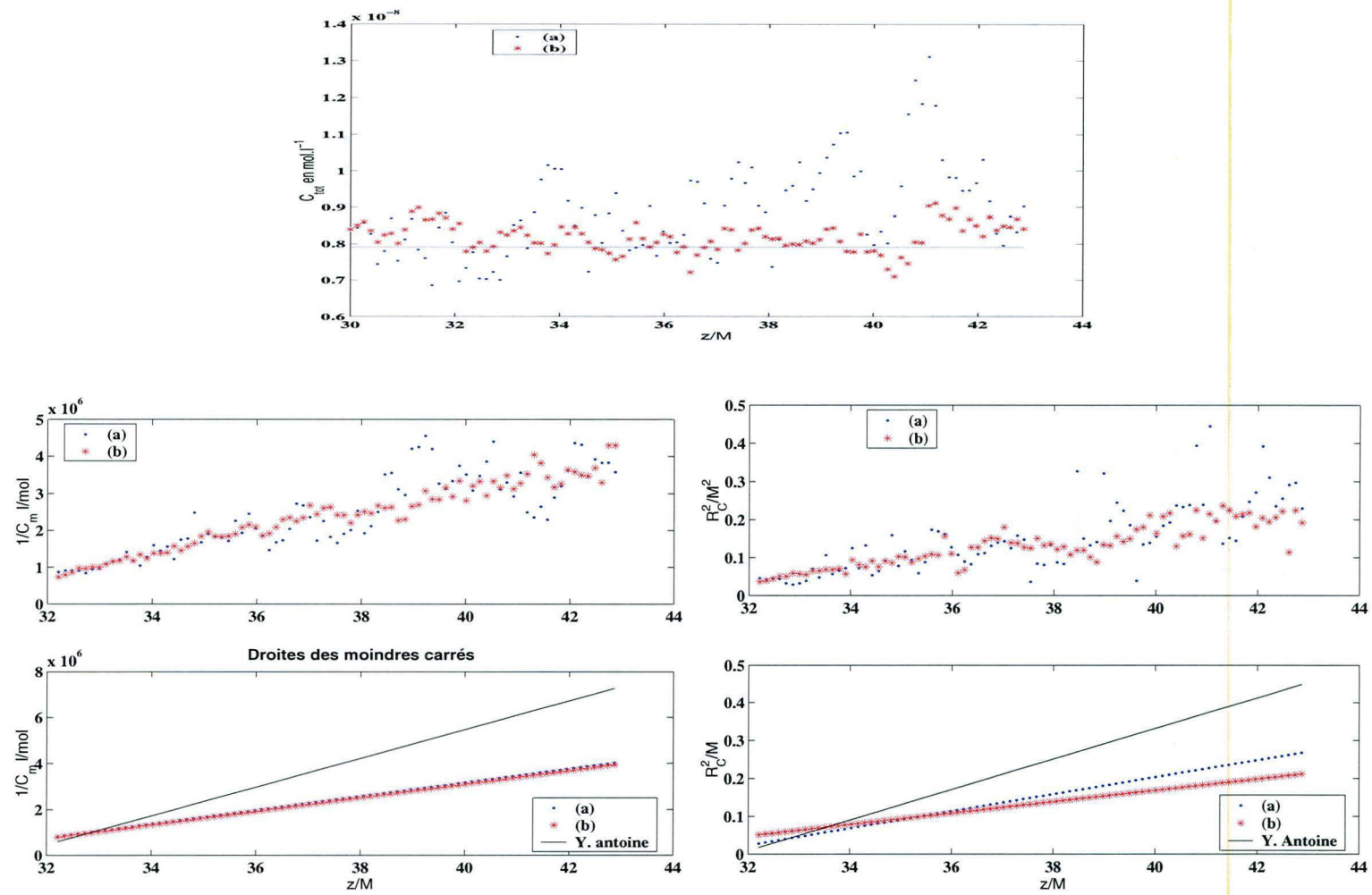


FIG. B.3 – Effet du nombre d'agrégats pas maille. (a) : le nombre d'agrégats est 100. (b) : le nombre d'agrégats est 500. (–) Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.

B.2.3 Utilisation d'une autre procédure de tir aléatoire

Nous disposons de deux procédures de tirs aléatoires utiles au calcul du transport de la PDF. Nous nous proposons de comparer les résultats obtenus en utilisant alternativement l'une et l'autre. Les deux procédures de tirs aléatoires peuvent être décrites de la manière suivante :

- la procédure *ignuin* notée ici (n1). Il s'agit d'une procédure du domaine public appelée *ignuin* écrite en Fortran 77. Elle permet de tirer au sort un entier n naturel compris entre 1 et n_{max} avec une probabilité uniforme sur cet intervalle d'entiers. Lorsque nous tirons n_{tir} entiers naturels ($n_{tir} \leq n_{max}$), à chaque tir nous testons que l'entier n , n'a pas encore été tiré. Si c'est le cas, le tir est renouvelé. Ainsi de suite jusqu'à obtenir une suite de n_{tir} entiers tirés au hasard compris entre 1 et n_{max} .
- la procédure intrinsèque de Visual Fortran 90 emménagée, notée ici (n2). La procédure de tir aléatoire *RAN* génère en réel a compris entre 0 inclu et 1 exclu. Pour obtenir un entier compris entre 1 et n_{max} , il suffit de calculer l'entier $n = INT(a \times n_{max}) + 1$ où *INT* calcule la partie entière d'un réel. De même que précédemment, on s'assure bien qu'à chaque tir, on ne tire pas deux fois le même entier.

Les figures B.4 présentent les résultats numériques obtenus pour la simulation de la dispersion du panache calculés avec ces deux procédures de tirs aléatoire (n1) et (n2). En bleu, figurent les résultats avec la première (n1) et en rouge ceux obtenus avec la deuxième (n2). La figure placée en haut à gauche de l'ensemble de figures B.4 représente la concentration moyenne C_{tot} sur le disque d'abscisse z en fonction de z . La figure placée en haut à droite de l'ensemble de figures B.4 représente l'inverse de la concentration moyenne sur l'axe du panache en fonction de l'abscisse normée z/M . La figure placée en bas de l'ensemble de figures B.4 représente le carré du rayon de demi concentration normée au carré en fonction de l'abscisse normée z/M . A la vue de ces trois figures, il apparaît que l'utilisation de l'une ou l'autre de ces procédures de tirs aléatoires donnent sensiblement le même résultat. On supposera que l'on pourra utiliser l'une ou l'autre des procédures et qu'elles donnent toutes les deux de bons résultats. Nous utiliserons pour la suite la procédure (n2).

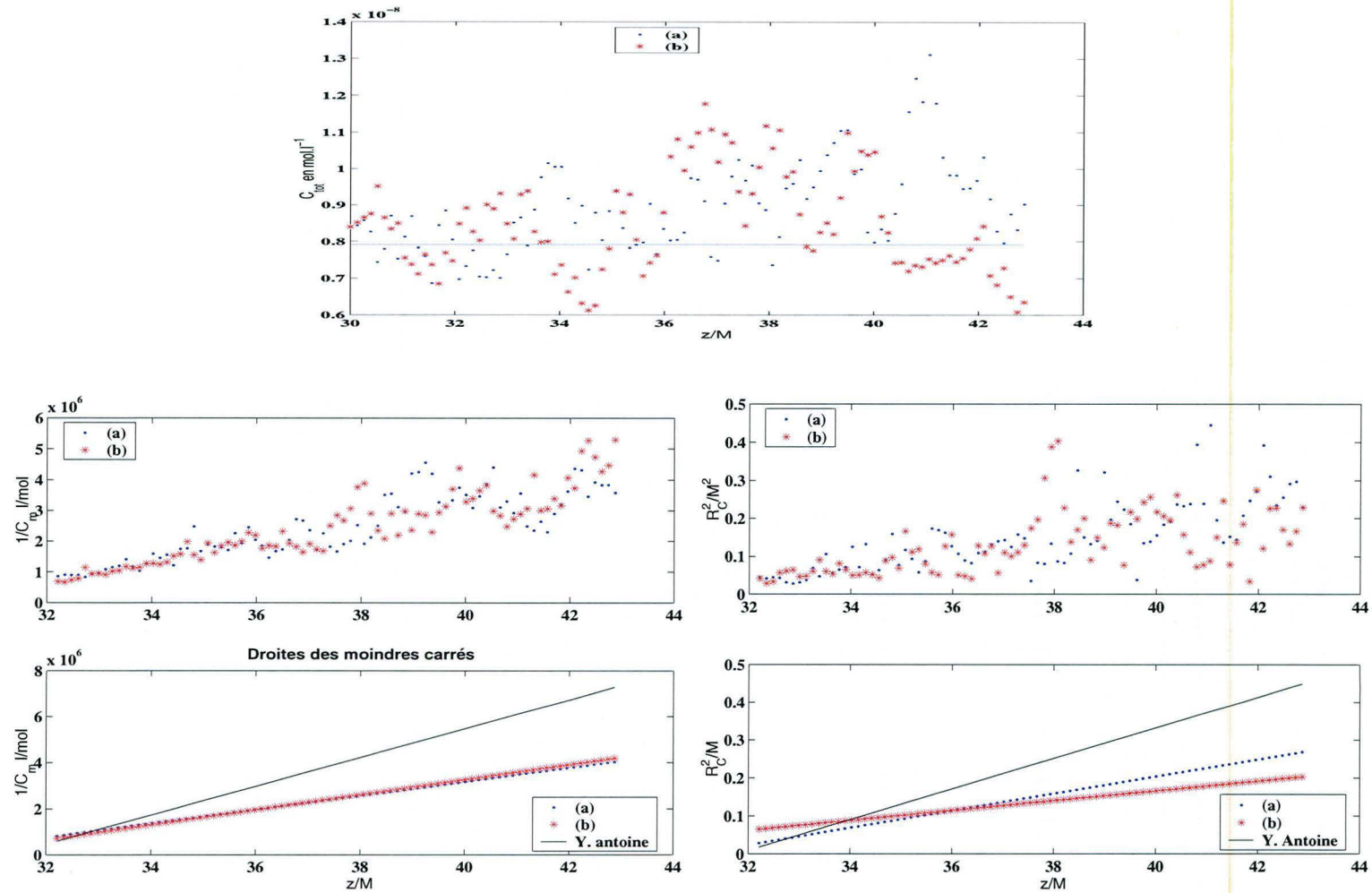


FIG. B.4 – Effet de la procédure de tir aléatoire. (a) : procédure de tir aléatoire (n1), moyennes des résultats obtenus pour le temps de simulation de $\{3; 3, 1; 3, 2; 3, 3; 3, 4; 3, 5; 3, 6; 3, 7; 3, 8; 3, 9; 4\}$ s. (b) : procédure de tir aléatoire (n2), moyennes des résultats obtenus pour le temps de simulation de $\{3; 3, 1; 3, 2; 3, 3; 3, 4; 3, 5; 3, 6; 3, 7; 3, 8; 3, 9; 4\}$ s. (–) Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.

Conclusion partielle

La discussion précédente amène à tirer plusieurs conclusions :

- le bruit stochastique peut être réduit en effectuant une moyenne de des résultats obtenus à différents temps d'une même simulation lorsqu'un régime permanent est atteint.
- le bruit stochastique est réduit de façon notable en augmentant le nombre d'agrégats mais le temps de calcul et la mémoire utile du calcul augmentent considérablement.
- les deux procédures de tirs aléatoires dont nous disposons de deux procédures de tir d'entiers sont équivalentes et nous les supposeront satisfaisantes.

B.3 Vérification de la valeur C_μ adéquate

Dans le paragraphe 3.2.1, il a été vu que la détermination de la diffusion turbulente dépend du choix de deux paramètres :

- le nombre de Schmidt turbulent Sc_T dont la valeur est généralement prise égale à 0,7 ;
- la constante C_μ du modèle $k-\epsilon$ qui vaut généralement 0,09 en turbulence développée et qui s'approche *a priori* de 0,16 dans notre cas. On pourra aussi tester une valeur intermédiaire 0,126 qui nous le verrons fournira de meilleurs résultats.

Le paramètre intervenant dans la diffusivité turbulente est en réalité le rapport des deux grandeurs C_μ/Sc_T . La tableau B.1 récapitule les valeurs de ce rapport. Nous allons comparer les résultats obtenus sur le champ de concentration moyenne pour ces deux valeurs de C_μ mais aussi une valeur intermédiaire. Les figures B.5 présentent les résultats numériques obtenus pour

C_μ	C_μ/Sc_T
0,09	0,1286
0,126	0,18
0,16	0,2286

TAB. B.1 – Valeur du rapport C_μ/Sc_T en fonction de C_μ pour $Sc_T = 0,7$.

la simulation de la dispersion du panache calculés avec différentes valeurs de C_μ . Les courbes en bleu représentent les résultats obtenus pour $C_\mu = 0,09$; les courbes en rouge représentent les résultats obtenus pour $C_\mu = 0,126$ et les courbes en vert représentent les résultats obtenus pour $C_\mu = 0,16$. La figure placée en haut à gauche de l'ensemble B.5 représente la concentration moyenne C_{tot} sur le disque d'abscisse z en fonction de z . La figure placée en haut à droite de l'ensemble B.5 représente l'inverse de la concentration moyenne sur l'axe du panache en fonction de l'abscisse normée z/M . La figure placée en bas de l'ensemble B.5 représente le carré du rayon de demi concentration normée au carré en fonction de l'abscisse normée z/M . A la vue de ces trois figures, il apparaît que les résultats obtenus avec la valeur classique de $C_\mu = 0,09$ en turbulence développée et $C_\mu = 0,16$ donnée par le graphe 3.7 ne donnent pas de résultats satisfaisants. Avec la première valeur, le panache ne se développe pas assez vite par rapport à la réalité et avec la deuxième valeur, le panache calculé se développe trop vite. Avec le valeur intermédiaire $Sc_T = 0,126$; l'écart entre les corrélations expérimentales et les résultats des simulations est moindre.

L'ensemble de figures B.6 représente $\langle C/C_m \rangle$ en fonction de z/M pour les trois valeurs de C_μ : en haut à gauche $C_\mu = 0,09$; en haut à droite $C_\mu = 0,126$ et en bas $C_\mu = 0,16$. On constate que quelque soit la valeur du paramètre C_μ le profil de la courbe est proche de la gaussienne. La valeur de C_μ n'influe sur la rapidité du développement du panache et non sur la manière dont il se développe.

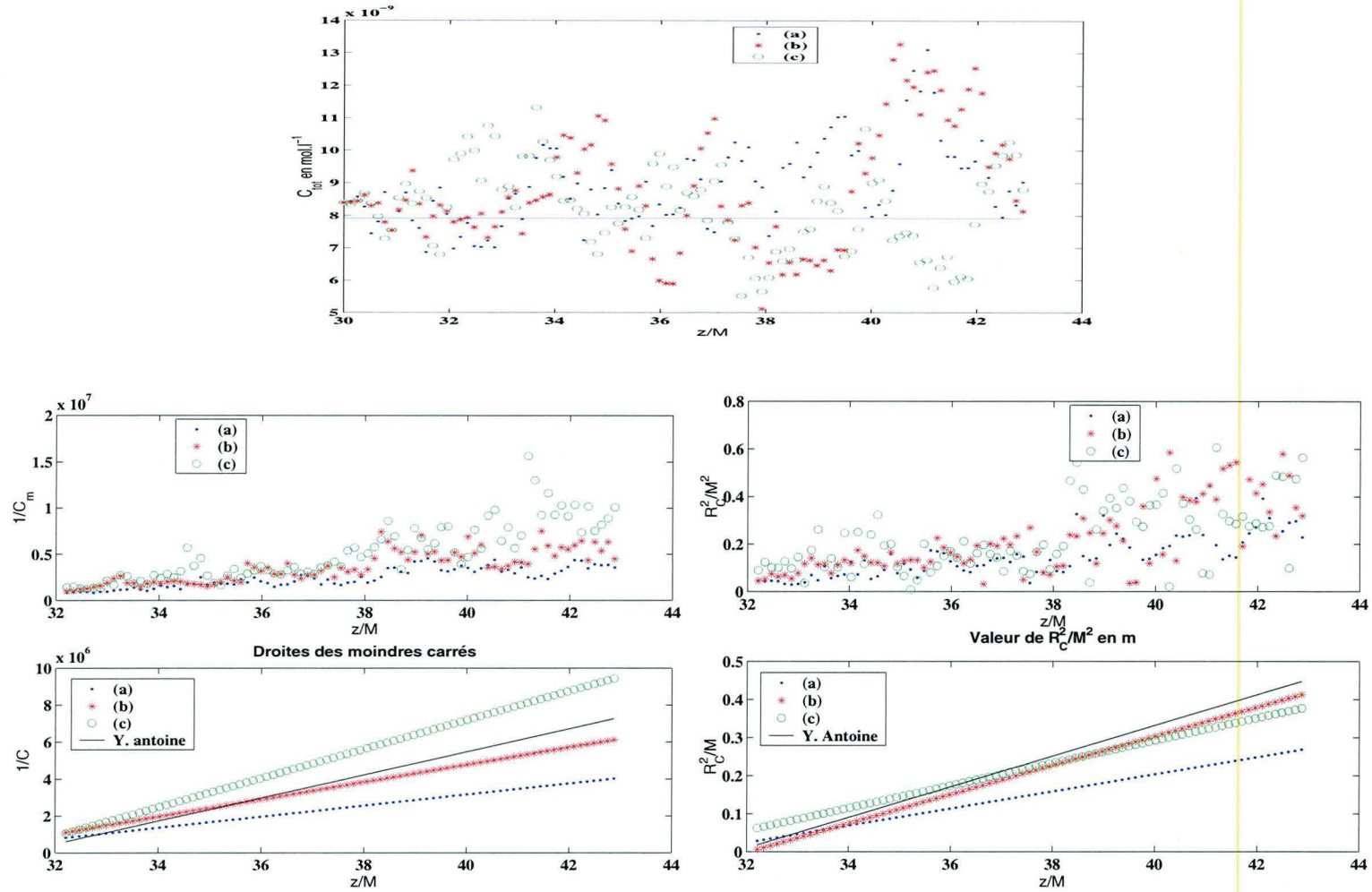


FIG. B.5 – Effet de la valeur de C_μ sur la champ de la concentration moyenne. (a) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,09$. (b) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$. (c) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,16$. (–) Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.

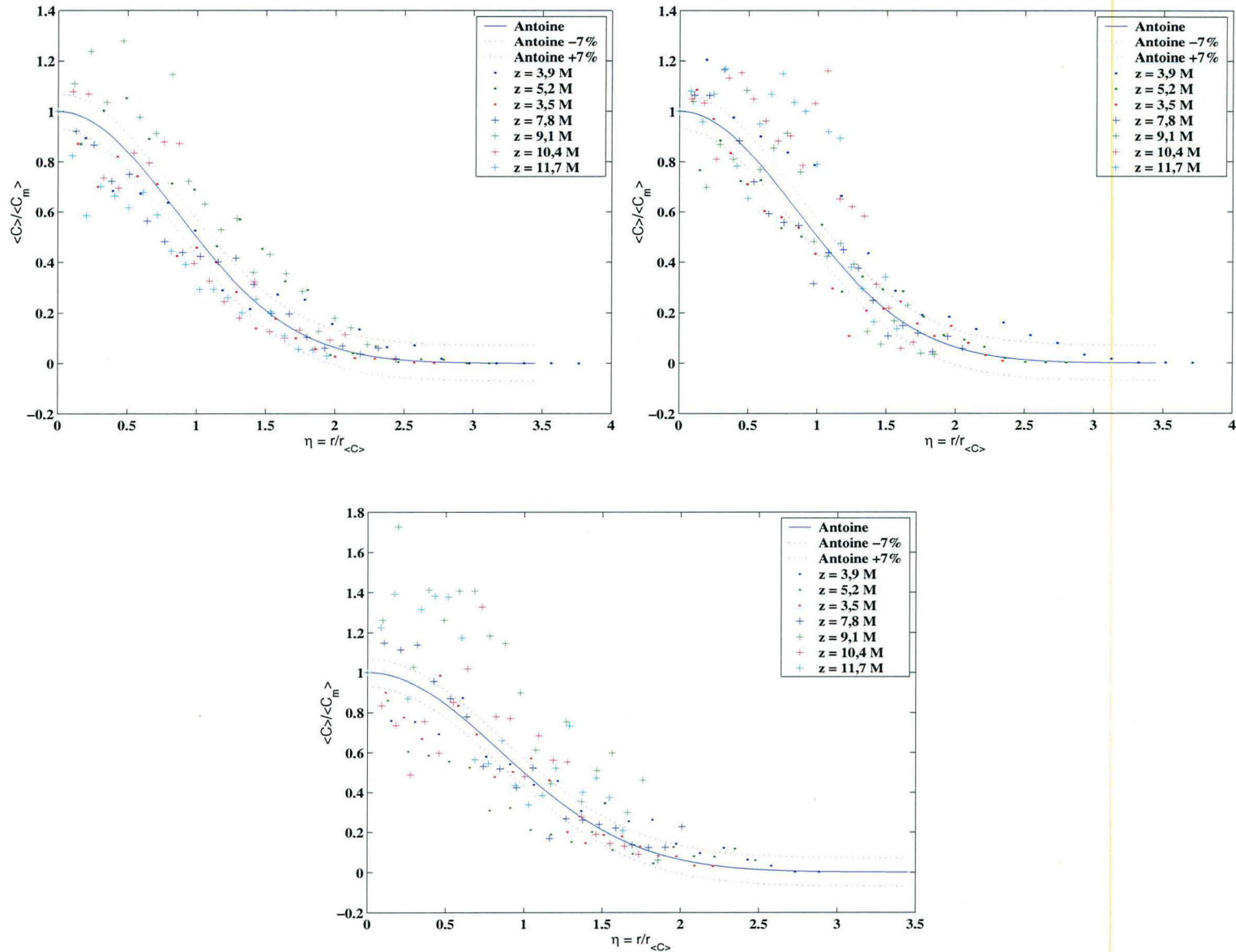


FIG. B.6 – Effet de la valeur de C_μ sur la champ de la concentration moyenne. En haut à gauche : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,09$. En haut à droite : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$. En bas : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,16$. (–) Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.

Annexe C

Annexes de chapitre 4

Sommaire

C.1 Anémométrie Doppler Laser : principe	206
C.1.1 Effet Doppler	206
C.1.2 Principe de la mesure	207
C.2 Fluorescence induite par laser pour la mesure de concentration	209
C.2.1 Quelques notions de fluorescence	210
C.2.2 Relation entre lumière incidente, concentration et lumière réémise	212
C.3 Appareil de mesure ALD et LIF	213
C.4 Comptage des tourbillons pour différentes vitesses de rotation	216
C.4.1 Observations pour $\Omega = 35 \text{ tr.min}^{-1}$	216
C.4.2 Observations pour $\Omega = 100 \text{ tr.min}^{-1}$	217
C.4.3 Observations pour $\Omega = 200 \text{ tr.min}^{-1}$	217
C.4.4 Observations pour $\Omega = 300 \text{ tr.min}^{-1}$	218
C.4.5 Observations pour $\Omega = 400$ et 500 tr.min^{-1}	219
C.4.6 Conclusions	219
C.5 Etalonnage de la FIL	219
C.6 Données complémentaires sur le système réactif iodure-iodate	222
C.6.1 Cinétique des réaction et constante d'équilibre	222
C.6.2 Elaboration des solutions	226
C.6.3 Indices de ségrégation en fonction du temps d'injection pour les positions de l'injecteur I_1 et I_2	227
C.7 Précipitation du sulfate de baryum	227
C.7.1 Granulométries	227
C.7.2 Cinétique de précipitation du sulfate de barium	228

C.1 Anémométrie Doppler Laser : principe

L'Anémométrie Laser Doppler (ALD) est une technique optique très employée en Mécanique des Fluides pour la mesure locale des vitesses de fluides (gaz et liquides) et de la turbulence. La mesure de la vitesse par ALD est absolue puisqu'elle ne nécessite pas d'étalonnage. La technique est locale car d'une part elle est non intrusive ce qui évite une perturbation locale de vitesse comme c'est le cas avec les fils chauds et de plus la mesure se fait dans un petit volume. Les fréquences d'acquisitions sont très élevées, ce qui permet d'obtenir des informations sur la turbulence. Enfin, la gamme de vitesse qui peut être étudiée est très large et va du $mm.s^{-1}$ jusqu'à plusieurs centaines de $m.s^{-1}$. En revanche, cette technique ne peut s'adapter qu'à des écoulements obtenus dans des récipient translucides. De plus, on ne peut pas trop s'approcher des parois à causes de phénomènes de réflexions qui faussent la mesure. Puis, comme cela va être expliqué plus loin, l'inconvénient majeur de cette technique est que la mesure se fait en chaque point pendant un temps suffisamment long et que pour obtenir une carte de vitesse d'un réacteur, il faut être certain d'étudier des écoulements permanents. Pour l'étude d'écoulements non-permanents, il faut préférer la Vélocimétrie par Image de Particules (PIV) qui se répend mais reste toutefois encore très chère.

En revanche, cette technique ne peut s'adapter qu'à des écoulements obtenus dans des récipient translucides. De plus, on ne peut pas trop s'approcher des parois à causes de phénomènes de réflexions qui faussent la mesure. Puis, comme cela va être expliqué plus loin, l'inconvénient majeur de cette technique est que la mesure se fait en chaque point pendant un temps suffisamment long et que pour obtenir une carte de vitesse d'un réacteur, il faut être certain d'étudier des écoulements permanents. Pour l'étude d'écoulements non-permanents, il faut préférer la Vélocimétrie par Image de Particules (PIV) qui se répend mais reste toutefois encore très chère.

C.1.1 Effet Doppler

Le principe de la mesure repose sur le phénomène observé par Doppler en 1842 appelé "effet Doppler". Comme chacun a pu le constater lorsqu'il se déplace par rapport à une source sonore, le son qu'il perçoit change de ton (plus grave ou plus aigü). Peu après Doppler, Fizeau a mis en évidence un phénomène similaire pour les ondes lumineuses. Dans le cas des hypothèses non relativistes, la description du phénomène est la suivante :

Soit P une particule se déplaçant selon un vecteur vitesse \vec{v} éclairée par une lumière monochromatique de fréquence f_0 , de longueur d'onde λ_0 et dirigée par le vecteur unitaire \vec{e}_0 . La particule P de très petite taille ($1 - 10\mu m$) diffuse alors la lumière dans toutes les directions de l'espace selon une fréquence f_d dépendant de l'angle d'observation. La différence entre la fréquence du rayon incident et de celle du rayon rediffusé par la particule dans la direction de l'observation dirigée par le vecteur unitaire \vec{e}_d est appelée fréquence Doppler et est notée f_D . Voir figure C.1

La fréquence Doppler dépend de la vitesse de la particule selon la relation :

$$f_D = f_d - f_0 = \frac{\vec{v}}{\lambda_0} \cdot [\vec{e}_d - \vec{e}_0] \quad (C.1)$$

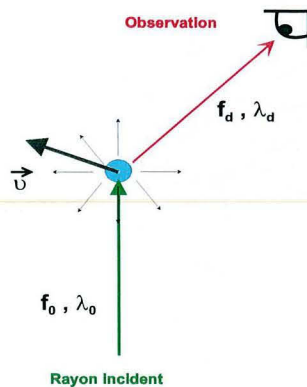


FIG. C.1 – Effet Doppler

Si la particule est plongée dans un milieu d'indice de réfraction n , la fréquence Doppler s'exprime alors de la façon suivante :

$$f_D = f_d - f_0 = n \frac{\vec{v}}{\lambda_0} \cdot [\vec{e}_d - \vec{e}_0] \quad (C.2)$$

C.1.2 Principe de la mesure

Deux rayons lasers considérés comme deux sources cohérentes (même fréquence et pas de déphasage) se coupent en un volume de petite taille qui est un ellipsoïde de révolution (voir figure ??). Les deux sources étant cohérentes, le volume donne lieu à des phénomènes d'interférences lumineuses créant un réseau d'interfranges lumineuses. Une projection de ce volume de mesure, représentée sur la figure C.3, montre que les franges lumineuses sont parallèles à la bissectrice formée par les deux rayons. L'interfrange, défini comme la distance entre deux raies lumineuses ou sombres, est lié à l'angle entre les deux rayons 2θ , leur longueur d'onde λ par la relation :

$$\Delta x = i = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Le fluide dont la vitesse doit être mesurée est ensemencé par des particules de très petites tailles (1 à 100 microns). Idéalement, ces particules sont des traceurs du fluide, c'est à dire qu'elles ont la même vitesse que le fluide. La mesure des vitesses des particules fournit donc une bonne approximation de la vitesse du fluide. Lorsqu'une particule traverse le réseau d'interfrange, elle émet de la lumière lorsqu'elle traverse les franges lumineuses et n'émet plus rien lorsqu'elle traverse les franges sombres. La lumière émise par la particule est collectée et séparée de la lumière des faisceaux laser incidents puis transformée en signal électrique. L'allure des signaux électrique obtenus est représentée sur la figure C.4 que l'on appelle "bouffée Doppler". Ce signal est la somme de la modulation Doppler proprement dite et la ligne de base Gaussienne due à la nature Gaussienne est deux rayons laser (voir figure C.5). La modulation doppler est maximale lorsque'une particule traverse une frange lumineuse est minimale lorsqu'elle traverse une frange

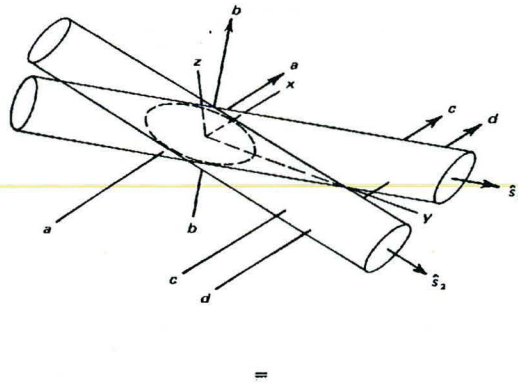


FIG. C.2 – Intersection des deux rayons incidents : ellisoïde de révolution

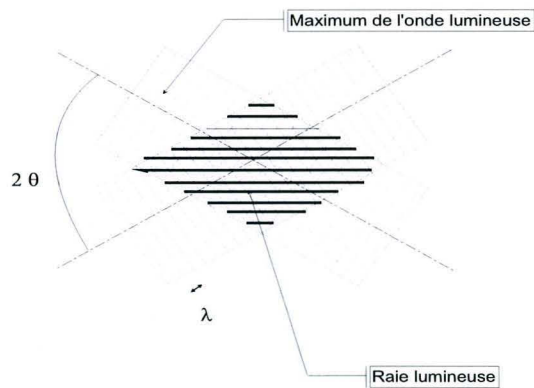


FIG. C.3 – Projection du volume de mesure et réseau de franges

sombre. La projection de la vitesse dans la direction normale aux franges v est donc liée à la fréquence du signal électrique f par la relation C.1.2.

$$f = \frac{v}{\Delta x} = \frac{2v \sin \theta}{\lambda}$$

Cette méthode ne permet pas de distinguer le signe d'une vitesse. Pour cela, un des deux faisceaux traverse un système acousto-optique (cellule de Bragg) qui augmente sa fréquence de 40 MHz . L'ambiguïté de signe est ainsi enlevée en introduisant une vitesse de defilement des franges. Dans le cas de méthode Doppler différentielle, l'observation se fait dans la direction de la bissectrice des deux rayons comme le montre la figure C.6.

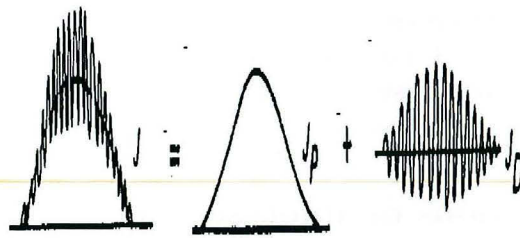


FIG. C.4 – Bouffée Doppler

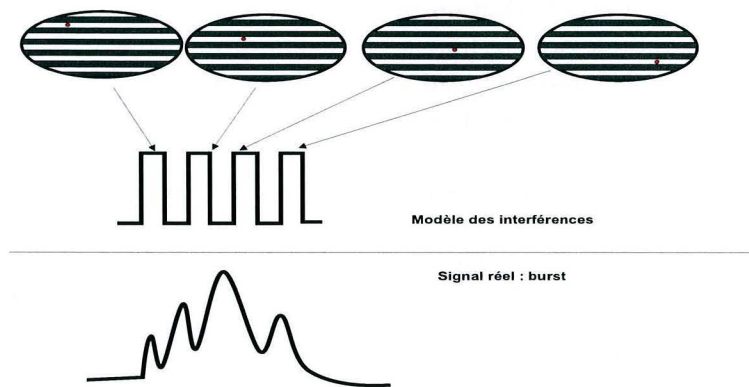


FIG. C.5 – Bouffée Doppler

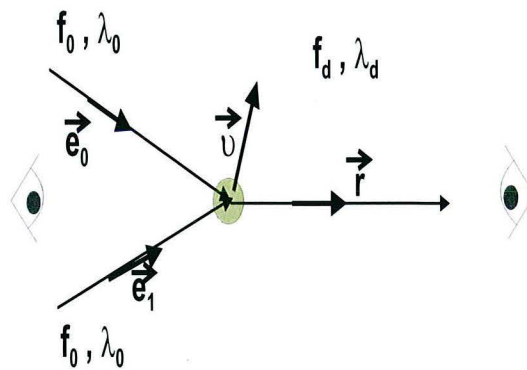


FIG. C.6 – Visualisation

C.2 Fluorescence induite par laser pour la mesure de concentration

Une molécule qui se trouve à son état fondamental d'énergie à la température ambiante peut être excitée à un niveau d'énergie supérieur en absorbant l'énergie fournie par les photons générés

par un laser. Cette molécule retrouvera son état fondamental spontanément et peut le faire en partie en émettant des photons. C'est le phénomène de fluorescence Induite par Laser (FIL). Cette technique est utilisée pour mesurer le concentraton d'une espèce fluorescent ou effectuer un suivi de concentration comme le montre les travaux d'Antoine [2] et de Broquet [9].

C.2.1 Quelques notions de fluorescence

Les niveaux d'énergie d'une molécule sont quantifiés et se subdivisent en niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels et rotationnels. Une molécule qui à température ambiante se trouve à l'état fondamental électronique S_0 d'énergie E_0 peut être excitée à un niveau électronique supérieurs S_1 d'énergie E_1 . Cette excitation peut se faire par voie électrique, par voie chimique ou optique. L'excitation optique peut se faire à l'aide d'un rayonnement laser qui a l'avantage de fournir une quantité d'énergie importante sur une bande spectrale réduite à une longueur d'onde bien déterminée. En utilisant une raie d'émission du laser accordée sur la raie d'absorption d'une espèce moléculaire, on parle de Fluorescence Induite par Laser. L'absorption d'un photon de fréquence ν permet à une molécule de passer de l'état fondamental électronique S_0 d'énergie E_0 à un des niveaux d'énergie de l'état électronique supérieur S_1 d'énergie E_1 . Le saut d'énergie de la molécule est relié à la fréquence du photon ν par la relation de Planck :

$$h\nu = E_1 - E_0 \quad (\text{C.3})$$

avec h , la constant de Planck qui vaut $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$.

La fluorescence est une des conséquences de la transition d'un état excité instable d'énergie E_1 vers l'état fondamental E_0 (voir figure C.7). La molécule excitée se met d'abord en équilibre thermique avec son milieu pour acquérir l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de celui-ci, en général le plus bas niveau d'énergie de l'état excité S_1 . Le temps caractéristique de mise en équilibre thermique est de l'ordre de 10^{-11} s . La molécule peut alors, soit céder son énergie au milieu ambiant par collision avec les molécules du solvant, soit retourner à l'état fondamental en émettant un photon de fréquence ν_e et d'énergie E_2 de telle façon à ce que :

$$h\nu_e = E_2 - E_0 \quad (\text{C.4})$$

L'énergie émise $h\nu_e$ sous forme de photons est inférieure à l'énergie absorbée $h\nu$. C'est le phénomène de fluorescence. Le temps caractéristique de ce processus de désactivation est de l'ordre de 10^{-9} s . D'autres processus de désactivation peuvent intervenir :

- désactivation collisionnelle. La dissipation d'énergie est dûe aux chocs inélastiques entre molécules qui pour les liquides dépendent essentiellement de la température.
- désactivation par phosphorescence impliquant le passage à un état métastable impliquant des transitions radiatives moins rapides.
- moins de 5% d'autres mécanismes mal connus qui concourent à diminuer l'émission fluorescente.

On définit le rendement quantique comme la probabilité pour qu'un photon absorbé par une molécule soit réémis sous forme de fluorescence :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de photon fluorescés}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad (\text{C.5})$$

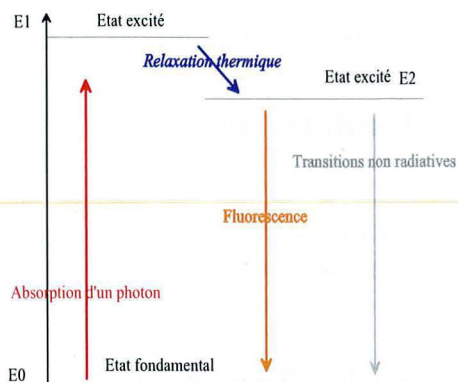


FIG. C.7 – Schéma de principe de la fluorescence

Chaque substance fluorescente est caractérisée par un spectre d'absorption et d'émission qui lui est propre. En milieu gazeux, les spectres d'absorption et d'émission sont caractérisés par des raies bien délimitées qui correspondent aux niveaux d'énergie de chaque molécule prise individuellement, les molécules n'interagissent que très peu entre elles, alors qu'en milieu liquide, du fait de l'interaction entre les molécules fluorescentes et le solvant, les niveaux d'énergie de la molécule dégénèrent, ce qui donne lieu à des spectres d'absorption et d'émission continus. Les spectres d'absorption et d'émission, bien que se recouvrant sont, compte tenu du phénomène de relaxation thermique, caractérisés par des domaines de fréquence et de longueur d'onde distincts. La figure C.8 représente les spectres d'absorption (1) et d'émission (2) de la Rhodamine B. Le spectre d'absorption est centré sur la longueur d'onde 550 nm notée λ_2 . Le rayonnement du laser à $514,5 \text{ nm}$ bien que de longueur d'onde différente de la longueur d'onde moyenne d'absorption de la Rhodamine peut exciter la Rhodamine dans la mesure qu'elle est comprise dans le spectre d'absorption. Le spectre d'émission est centré sur la longueur d'onde 580 nm . La mesure de LIF

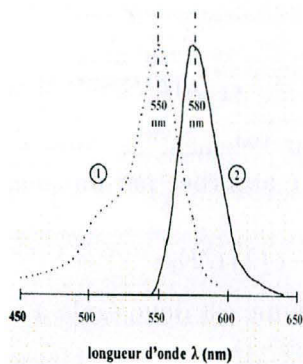


FIG. C.8 – Spectre d'absorption et d'émission de la Rhodamine

se fait en mesurant l'intensité lumineuse à cette longueur d'onde notée λ_2 .

C.2.2 Relation entre lumière incidente, concentration et lumière réémise

L'intensité de la lumière émise par un volume V de solution de Rhodamine à la concentration C illuminée par une source lumineuse laser de longueur d'onde λ_1 et d'intensité I_0 est relié à la concentration de la solution. Dans ce paragraphe, on se propose de donner cette relation.

Pouvoir absorbant d'une solution fluorescente

Considérons un pinceau de lumière monochromatique et parallèle de longueur d'onde λ traversant une solution fluorescente de concentration homogène sur un élément de longueur δL . Soit F la densité de flux de photon la traversant. La loi d'absorption de Beer-Lambert exprime que la flux δF absorbé par la substance sur un élément de longueur δL parallèle à ce flux, est proportionnel au flux incident F , à la concentration C et à la longueur δL :

$$\delta F = -FC\delta L\epsilon(\lambda)$$

Où $\epsilon(\lambda)$ traduit le pouvoir absorbant de la solution, et est appelé coefficient d'extinction moléculaire ou d'absorption de la solution. Ce coefficient dépend en général de la longueur d'onde du flux de lumière incident pour l'espèce fluorescente considérée. La solution étant excitée à $\lambda_1 = 514,5$ nm, notons le coefficient ϵ_1 . L'unité de ce coefficient a pour unité le $m^2.mole^{-1}$ si δL est en m et C en $mol.m^{-3}$. Or en général, C est exprimée en $mol.l^{-1}$ et ϵ est convertie en $l.mol^{-1}.m^{-1}$. Notons F_0 la densité du laser avant qu'il pénètre dans la solution fluorescente. Alors, la densité de flux lumineux transmis après avoir traversé un trajet optique L est :

$$F_t(x) = F_0 e^{-\epsilon_1 \int_0^L C(z) dz} \quad (C.6)$$

La quantité ϵCL est une quantité adimensionnelle appelée densité optique de la solution (DO) et traduit son pouvoir absorbant. L'atténuation du faisceau à la traversée de l'épaisseur δL de la solution et à la profondeur L est :

$$\delta F_t(L) = -\epsilon_1(\lambda) C F_0 e^{-\epsilon_1 \int_0^L C(z) dz} \delta L \quad (C.7)$$

Considérons un volume construit sur l'élément de surface δS perpendiculaire à ce flux et d'élément de longueur δL . L'intensité absorbée par un élément de volume δV , qu'on notera δI_a est égale à :

$$\delta I_a = -\epsilon(\lambda) C F_0 e^{-\epsilon(\lambda) \int_0^L C(z) dz} \delta L \delta S \quad (C.8)$$

L'intensité absorbée par unité de volume est donc égale à :

$$\frac{\delta I_a}{\delta V} = -\epsilon_1(\lambda) C F_0 e^{-\epsilon_1 \int_0^L C(z) dz} \quad (C.9)$$

L'intensité réémise par le volume V , volume de mesure, par fluorescence est donc :

$$I_e = -\Phi V \epsilon_1(\lambda) C F_0 e^{-\epsilon_1 \int_0^L C(z) dz} \quad (C.10)$$

L'intensité réémise traverse doit traverser un chemin optique K dans la solution qui va en absorber une partie du fait que les spectres se recouvrent. Notons, ϵ_2 le coefficient d'extinction moléculaire pour la lumière émise à $\lambda_2 = 590 \text{ nm}$. L'intensité de la lumière réémise lorsqu'elle sort de l'échantillon est :

$$I_e = -\Phi V \epsilon_1(\lambda) C F_0 e^{-\epsilon_1 \int_0^L C(z) dz - \epsilon_2 \int_0^L C(z) dz} \quad (\text{C.11})$$

Au final, la tension récupérée au photomultiplicateur est de la forme :

$$I_a = K \Phi V C \epsilon_1 I_0 e^{-\epsilon_1 \int_0^b C(x) dx - \epsilon_2 \int_0^e C(x) dx} \quad (\text{C.12})$$

K est une constante de calibration optique dépendant du dispositif de collection du signal lumineux ainsi que de la chaîne optoélectronique de collection.

C.3 Appareil de mesure ALD et LIF

Le même appareil est utilisé pour l'ALD et la LIF. Le montage d'ALD dont nous disposons au Laboratoire est un système différentiel par rétrodiffusion, c'est à dire que l'observation se fait du côté de provenance des rayons laser. L'anémomètre admet deux composantes de vitesses et il est commercialisé par la société Aérometrics. Cet anémomètre est équipé d'un Laser à Argon ionisé de marque Spectra-Physics de puissance maximale $4W$ qui fournit une lumière dichromatique : une couleur verte de longueur d'onde de $514,5 \text{ nm}$ et une couleur bleu de longueur d'onde de 488 nm . Les deux couleurs sont séparées en deux faisceaux laser formant ainsi deux paires de sources cohérentes. Un schéma simplifié de l'Anémomètre est donné sur la figure C.9.

Le faisceau laser est séparé en deux couples de rayons chacun ayant une couleur différente ($514,5$ et 488 nm) et situé dans un plan perpendiculaire. Chaque couple de rayons ont la même intensité et l'un des deux subit une augmentation de fréquence de 40 MHz par une cellule de Bragg. L'ensemble des faisceaux traversent des prismes permettant d'isoler les couleurs et d'obtenir des faisceaux dans un mode unique de polarisation.

Un système optique comprenant une lentille convergente de focale à $l = 250 \text{ mm}$ permet de concentrer les quatre faisceaux selon un angle $\theta = \text{atan}(d/l)$ où d est l'espacement entre les deux faisceaux. L'intersection des quatre rayons laser forment volume de mesure ellipsoïdal de dimensions données dans le tableau C.1. L'observation se fait dans la même direction que la bisectrice des rayons. Les particules solides d'Iriodine 101 utilisée pour la LDV ou les molécules de Rhodamine B excitées contenues dans le volume selon le mode d'utilisation (ALD ou LIF) émettent une lumière. Celle-ci est collectée par une autre lentille de même focale et conduite à l'entrée d'une fibre optique. Les deux lentilles font partie d'un même système optique schématisé sur la figure C.10.

	$\lambda = 488 \text{ nm}$	$\lambda = 514,5 \text{ nm}$
$\delta x (\mu m)$	588,9	558,6
$\delta y (\mu m)$	46,9	44,5

TAB. C.1 – Dimensions des volumes de mesures.

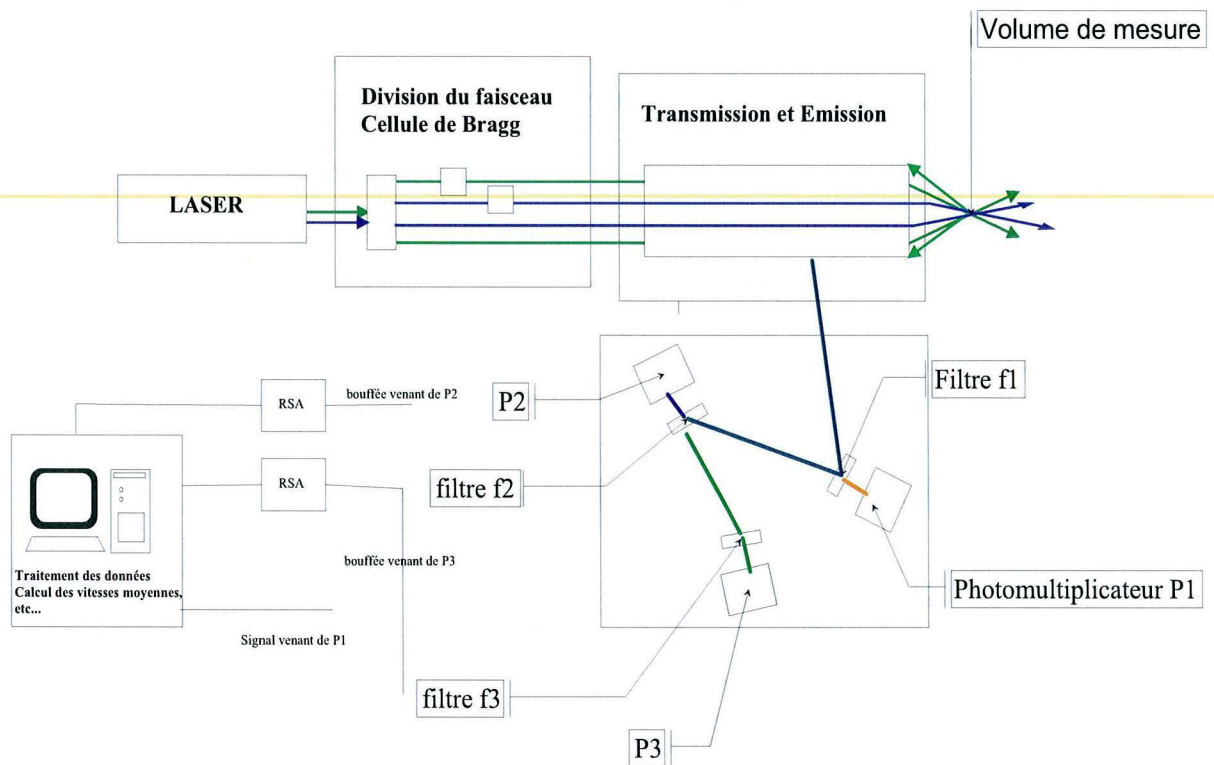


FIG. C.9 – Anémomètre

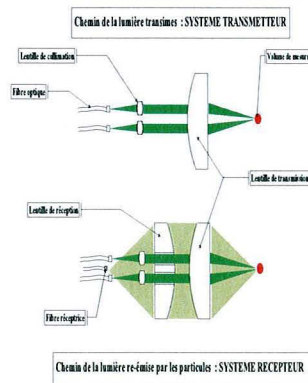


FIG. C.10 – Effet Doppler

Le signal lumineux transporté par la fibre optique vient frapper un filtre (f_1) passe-bande qui laisse passer les longueurs d'ondes de 590 nm à $\pm 5 \text{ nm}$ qui viennent frapper un photomultiplicateur qui converti ce signal lumineux en tension électrique. Un système d'acquisition de fréquence d'échantillonnage de 5 Hz permet de récupérer le signal de FIL. La lumière réfléchie

par le filtre (f_1), contenant les deux longueurs d'ondes transportant l'information utile pour la mesure des vitesses, sont orientés vers un autre filtre (f_2) qui réfléchit la lumière verte à 514 nm et laisse passer la longueur d'onde bleue à 588 nm qui vient frapper 8 photomultiplicateurs $P2$ dont le gain peut être réglé par l'utilisateur. Le signal lumineux est converti en tension qui en fonction du temps est une succession de "bouffées Doppler" et qui permet de calculer la vitesse dans la direction (d_1) (voir figure C.11). Le signal vert est envoyé vers un troisième filtre (f_3) qui ne laisse passer que le signal de longueur d'onde de $514,5\text{ nm}$. Derrière le filtre se cache 8 photomultiplicateurs $P3$ qui transforment le signal lumineux en une tension qui permet de calculer la composante de la vitesse dans la direction (d_2).

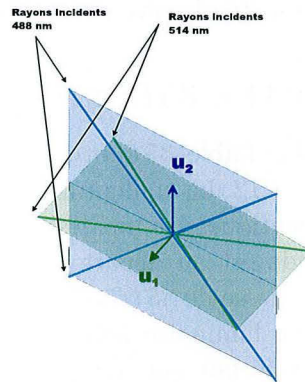


FIG. C.11 – Directions des vitesses

Deux analyseurs de signaux en temps réel : Real-time Signal Analyser (RSA) reçoivent chacun la tension analogique sortant des photomultiplicateurs. Ce système permet de calculer la vitesse des particules qui ont traversé le volume de mesure par une analyse par transformée de Fourier. Un ordinateur reçoit pour chacune des voies la vitesse des particules qui ont traversé la volume de mesure avec une fréquence aléatoire. Ces vitesses sont enregistrées que si une même particule (même vitesse) a été reconnue être la même pour les deux couleurs. Le mesure se fait pendant un certain temps (1min ou 30s). Un traitement des données permet le calcul des vitesses moyennes, la moyenne au carré de leurs fluctuations et la moyenne des produits des fluctuations des deux vitesses. La tête optique est fixée sur un banc de déplacement à trois axes de marque Charlyrobot commandé par ordinateur, ce qui permet de déplacer le volume de mesure et donc de déplacer le volume de mesure pour mesurer la vitesse à différents endroits du réacteur. Les paramètres d'acquisition et le déplacement du banc peuvent être pilotés à partir d'un logiciel Dataview fournit par Aerometrics. Cette technique qui fait des moyennes s'adapte à des écoulements qui sont permanents. Elle est de ce fait particulièrement adaptée à l'écoulement de couette en régime de Taylor turbulent que nous étudierons.

C.4 Comptage des tourbillons pour différentes vitesses de rotation

L'emploi de l'ALD et les visualisation par nappe laser a permis d'éclaircir quelques points qui semblaient au départ énigmatiques. En effet, au début de la campagne de mesure, le nombre de tourbillons semblait défier toute logique et toute reproductibilité. En répétant de nombreuses fois les expérimentations, on a conclu que pour une vitesse de rotation donnée, il existe plusieurs solutions et que chacune de ces solutions s'établit préférentiellement selon la façon dont la vitesse de rotation est atteinte. Pour chacune des vitesses de rotations étudiées (35, 100, 200, 300 $tr.min^{-1}$), cette annexe décrit ce qui a été observé et établit les conclusions qui en découlent.

C.4.1 Observations pour $\Omega = 35 tr.min^{-1}$

Pour la vitesse de rotation la plus faible $35 tr.min^{-1}$, on compte par visualisation avec la nappe laser tantôt 14 tourbillons tantôt 12. La configuration d'écoulement qui comporte 14 tourbillons admet des tourbillons tous identiques les uns les autres et aussi larges que hauts. Cette configuration s'établit lorsque le fluide est au départ au repos et que le cylindre passe d'une vitesse de rotation nulle jusqu'à une vitesse de $35 tr.min^{-1}$. Cette configuration est la même que celle observée dans le régime de Taylor laminaire où les tourbillons sont aussi hauts que larges. Dans notre cas le nombre 14 provient du fait que le rapport de la hauteur totale du réacteur et de l'espace annulaire H/d est égal à 14,5. En revanche, pour la configuration qui comporte 12 tourbillons, les deux tourbillons extrêmes sont plus hauts que larges et plus gros que les autres. Cette configuration s'établit lorsque la vitesse de rotation du cylindre descend de $400 tr.min^{-1}$ à $35 tr.min^{-1}$. Les deux configurations comportant respectivement 14 et 12 tourbillons ont aussi été mises en évidence en mesurant les vitesses axiales le long de la droite verticale. Les vitesses axiales en fonction de la côte z sont illustrées sur la figure C.12. Les configurations observées ont toutes un point commun au niveau du sens de rotation des deux tourbillons extrêmes. Si on oriente un plan méridien par le vecteur vitesse azimutal, la boucle du haut tourne dans le sens trigonométrique et la boucle du bas dans le sens des aiguilles d'une montre (configuration A la figure C.13). Or rien n'exclut *a priori* les solutions identiques en terme de nombre de tourbillons (14) dont les tourbillons tourneraient dans le sens inverse (configuration B de la figure C.13). Pourtant elle ne sont pas stables pour des raisons qui nous échappent certainement dus à des effets de frottements de parois. De plus, lors de l'établissement des écoulements, des phénomènes transitoires très intéressants ont été observés. Lorsque la solution qui se stabilise est celle comportant 12 tourbillons (configuration C), l'écoulement tend à admettre 14 tourbillons qui tournent dans le sens de la configuration B de la figure C.13. Les deux tourbillons pénultièmes finissent par englober les derniers tourbillons, la solution ainsi générée admet des tourbillons extrêmes plus grands qui tournent dans le sens que la configuration A. En fait, tout se passe comme si le système admettait deux solutions mathématiques comportant le même nombre de tourbillons tournant dans un sens différents dont seule une est stable physiquement. La deuxième apparaîtrait pour des vitesses supérieures mais le sens de rotation aux extrémités étant physiquement instable, les tourbillons pénultièmes éroderaient les deux tourbillons extrêmes.

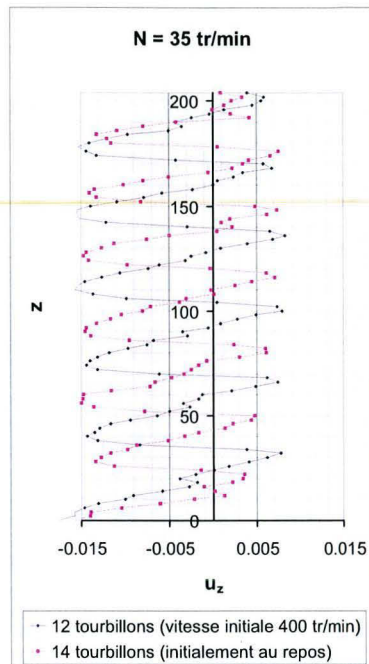


FIG. C.12 – $N = 35 \text{ tr}/\text{min}$. Comptage des tourbillons par la mesure de la vitesse axiale le long d’une ligne verticale.

C.4.2 Observations pour $\Omega = 100 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$

Pour cette vitesse de rotation, plusieurs configurations ont été observées par visualisation par nappe laser. La configuration comportant 12 tourbillons est obtenue préférentiellement lorsque la vitesse de rotation du cylindre intérieur passe quasi-instantanément de 0 à $100 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. La configuration comportant 14 tourbillons est, elle, obtenue lorsqu’on passe progressivement et lentement de la vitesse 0 à 35 jusqu’à $100 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Une configuration comportant 10 tourbillons a déjà été observée lorsque la vitesse était initialement très importante ($500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$) puis abaissée jusqu’à $100 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Les deux configurations comportant respectivement 14 et 12 tourbillons ont été analysées en mesurant la vitesse axiale le long de la droite horizontale. Les observations sur le sens de rotation des deux tourbillons extrêmes sont les mêmes que celle décrites pour la vitesse précédente. De plus, il semblerait que l’augmentation de la vitesse de rotation, qui décuple les phénomènes de turbulence, serait responsable d’une diminution du nombre de tourbillons qui auraient tendance à se détruire en faveur des tourbillons voisins en notamment de ceux les plus proches des paroi du haut et du bas du réacteur.

C.4.3 Observations pour $\Omega = 200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$

Pour cette vitesse de rotation, plusieurs configurations ont été observées par visualisation par nappe laser. La configuration comportant 12 tourbillons est obtenue préférentiellement lorsque

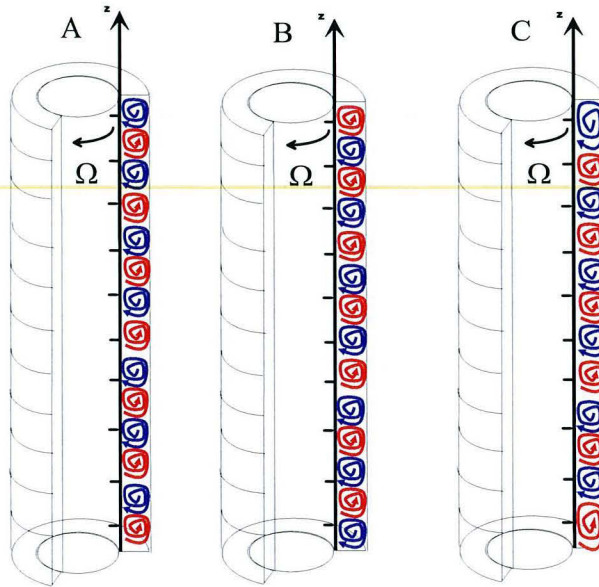


FIG. C.13 – Sens de rotation des tourbillons. A : configuration observée avec 14 tourbillons. B : configuration avec 14 tourbillons instable. C : configuration observée avec 12 tourbillons.

la vitesse de rotation du cylindre intérieur passe quasi-instantanément de 0 à 200 tr.min^{-1} . La configuration comportant 14 tourbillons est, elle, obtenue lorsqu'on passe progressivement et lentement de la vitesse 0 à 35, puis à 100 et jusqu'à 200 tr.min^{-1} . Une configuration comportant 10 tourbillons a déjà été observée lorsque la vitesse était initialement très importante (500 tr.min^{-1}) puis abaissée jusqu'à 200 tr.min^{-1} . Les deux configurations comportant respectivement 14 et 12 tourbillons ont été analysées en mesurant la vitesse axiale le long de la droite verticale. La tendance à la diminution du nombre de tourbillons avec l'augmentation de la vitesse de rotation se confirme.

C.4.4 Observations pour $\Omega = 300 \text{ tr.min}^{-1}$

Pour les vitesses de rotation supérieures à 200 tr.min^{-1} , seule la mesure de la vitesse axiale permet de compter les tourbillons. A partir de ce moment, nous n'allons nous intéresser qu'à des écoulements obtenus en faisant varier la vitesse de rotation du cylindre intérieur de la vitesse 0 (fluide au repos) à 300 tr.min^{-1} . On observe alors une configuration d'écoulement comportant 10 tourbillons. Nous ne chercherons pas à étudier d'autres configurations d'écoulement bien que nous avons déjà observé une configuration comportant 8 tourbillons lorsque la vitesse de rotation est atteinte brusquement à partir d'une vitesse très élevée.

C.4.5 Observations pour $\Omega = 400$ et 500 tr.min^{-1}

Lorsque les deux vitesses respectives sont atteintes subitement à partir d'un état de repos, les vitesses axiales en fonction de la côte z ne permettent pas de compter le nombre de tourbillons comme le montre la figure 4.11. Pour ces deux vitesses, il semble que l'écoulement soit instable ou du moins non stationnaire. Les vitesses axiales et azimutales à plusieurs positions ont été faites pendant un temps très long (10 min). La vitesse axiale moyenne varie dans le temps. Il est fort probable que le régime soit entre le régime turbulent dans lequel persiste des tourbillons et le régime turbulent dans lequel toutes ces structures sont totalement dissipées. Les tourbillons seraient alors intermittents et présenteraient des phénomènes de déformation importants.

C.4.6 Conclusions

Les expériences ont montré que pour une vitesse de rotation donnée du cylindre intérieur, il existe plusieurs configurations possibles d'écoulement en terme de nombre de tourbillons. Ces configurations s'établissent préférentiellement selon la manière dont la vitesse de rotation finale est atteinte. Le tableau 4.9 à la page 115 résume les résultats obtenus pour chaque vitesse de rotation finale selon la manière dont la vitesse a été établie. De plus, pour des vitesses supérieures à 300 tr.min^{-1} , l'écoulement est instable et la méthode de mesure ALD est alors inadaptée. Pour étudier de telles vitesses, il serait judicieux d'utiliser une Particle Image Velocimetry (PIV). Étant donné que nous désirons étudier l'écoulement en régime turbulent établi mais stable, la vitesse de rotation que nous allons étudier dans la suite de ce travail est 300 tr.min^{-1} .

C.5 Etalonnage de la FIL

Pour connaître la relation entre tension au photomultiplicateur et concentration, on procède de la manière suivante. Une solution mère de 2 l de Rhodamine à la concentration $146,35 \cdot 10^3 \mu\text{g.l}^{-1}$ ou $3,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ a été préparée. À partir de cette solution, une série d'étalons d'un litre dont les concentrations sont données dans le tableau C.2 sont préparées. Pour chaque étalon, la mesure de la tension au photomultiplicateur est faite pour chaque position M_i dans le noir et à la lumière du jour. Chaque mesure dure 1 min à une fréquence d'étalonnage à pas de temps réguliers 5 Hz. La construction d'une droite d'étalonnage pour chaque position de la mesure M_i permet de tenir compte des effets de réflexion, d'absorption du verre et de la paroi en téflon. Le tableau C.3 présente les équations des droites d'étalonnage obtenues par la méthode des moindres carrés pour les points de mesures M_i . L'allure des droites d'étalonnage est représentée sur les figures C.14, C.15, C.16, C.17, C.18.

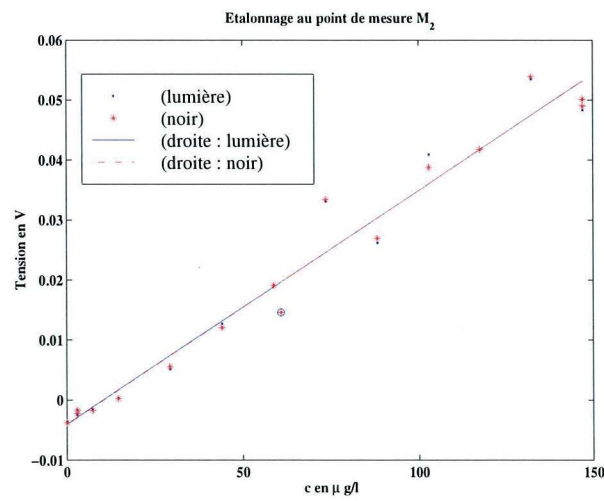
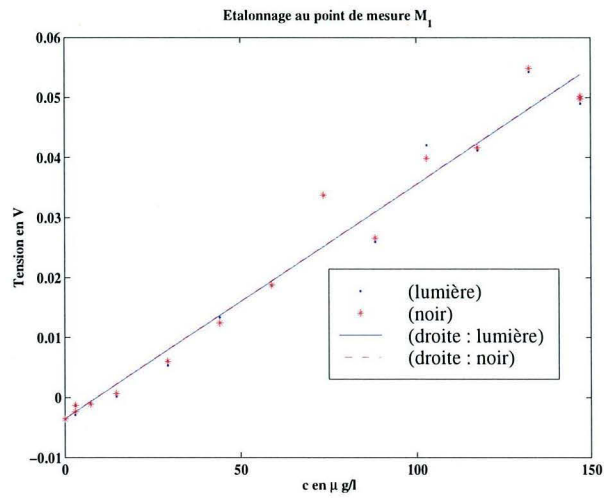


FIG. C.14 – Courbes d'étalonnage au point M_1 (en haut) et M_2 (en bas).

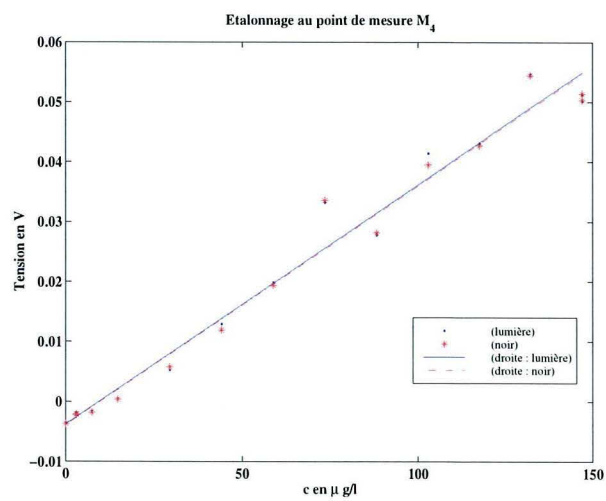
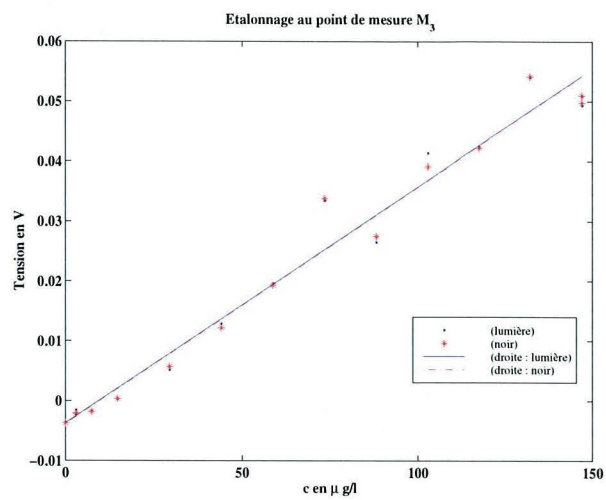


FIG. C.15 – Courbes d'étalonnage au point M_3 (en haut) et M_4 (en bas).

Nom de l'étalon	Concentration ($\mu g.l^{-1}$)	Concentration ($mol.l^{-1}$)
Etalon 0,2	2,9	$0,611.10^{-8}$
Etalon 0,5	7,3	$1,53.10^{-8}$
Etalon 1	14,6	$3,05.10^{-8}$
Etalon 2	29,3	$6,11.10^{-8}$
Etalon 3	43,9	$9,16.10^{-8}$
Etalon 4	58,5	$12,22.10^{-8}$
Etalon 5	73,2	$15,28.10^{-8}$
Etalon 6	87,8	$18,33.10^{-8}$
Etalon 7	102,4	$21,39.10^{-8}$
Etalon 8	117,1	$24,44.10^{-8}$
Etalon 9	131,7	$27,49.10^{-8}$
Etalon 10	146,3	$3,055.10^{-7}$

TAB. C.2 – Concentration des étalons utilisés pour effectuer l'étalonnage de la FIL.

Points de mesure M_i	Droite d'étalonnage - obscurité $u(V)$ et $C(\mu g.l^{-1})$	Droite d'étalonnage - jour $u(V)$ et $C(\mu g.l^{-1})$
M_1	$u = 3,9004.10^{-4}C - 0,0035$	$u = 3,9030.10^{-4}C - 0,0035$
M_2	$u = 3,8816.10^{-4}C - 0,0036$	$u = 3,8916.10^{-4}C - 0,0037$
M_3	$u = 3,9393.10^{-4}C - 0,0037$	$u = 3,9419.10^{-4}C - 0,0039$
M_4	$u = 3,9889.10^{-4}C - 0,0037$	$u = 3,9813.10^{-4}C - 0,0039$
M_5	$u = 4,1186.10^{-4}C - 0,0038$	$u = 4,1131.10^{-4}C - 0,0041$
M_6	$u = 1,0048.10^{-4}C - 0,0036$	$u = 4,0035.10^{-4}C - 0,0037$
M_7	$u = 3,9706.10^{-4}C - 0,0036$	$u = 3,9728.10^{-4}C - 0,0037$
M_8	$u = 3,9014.10^{-4}C - 0,0035$	$u = 3,9004.10^{-4}C - 0,0035$
M_9	$u = 3,9797.10^{-4}C - 0,0034$	$u = 3,9651.10^{-4}C - 0,0035$
M_{10}	$u = 3,8296.10^{-4}C - 0,0014$	$u = 3,8023.10^{-4}C - 0,0014$

TAB. C.3 – Equations des droites d'étalonnages obtenues par la méthode des moindres carrés.

C.6 Données complémentaires sur le système réactif iodure-iodate

C.6.1 Cinétique des réaction et constante d'équilibre

La cinétique de la réaction de réduction de l'ion iodate en iode par les ions iodures est donnée par la relation.

$$r_2 = k_2 [H^+] [I^-] [IO_3^-] \quad (C.13)$$

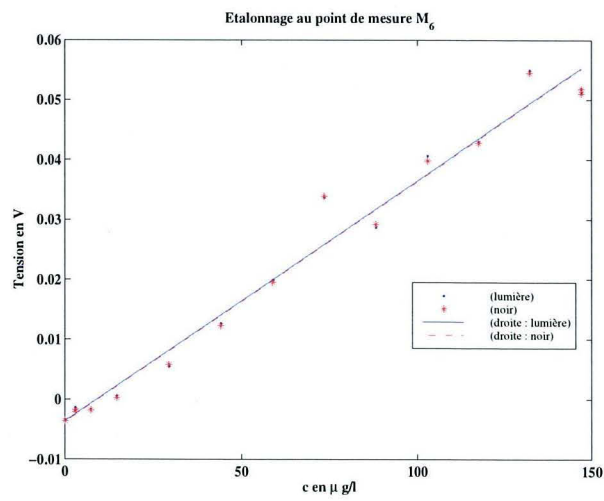
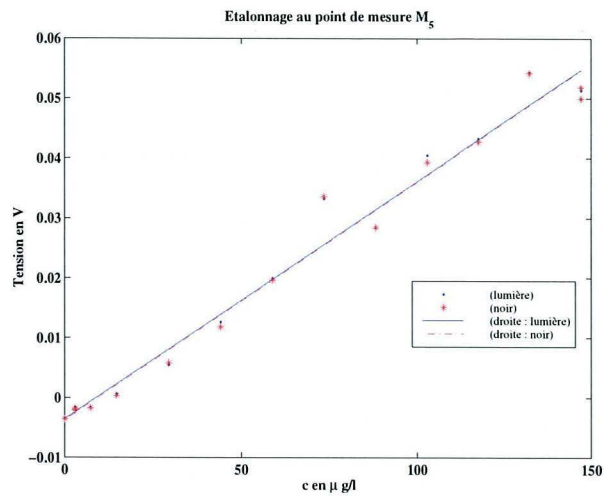


FIG. C.16 – Courbes d'étalonnage au point M_5 (en haut) et M_6 (en bas).

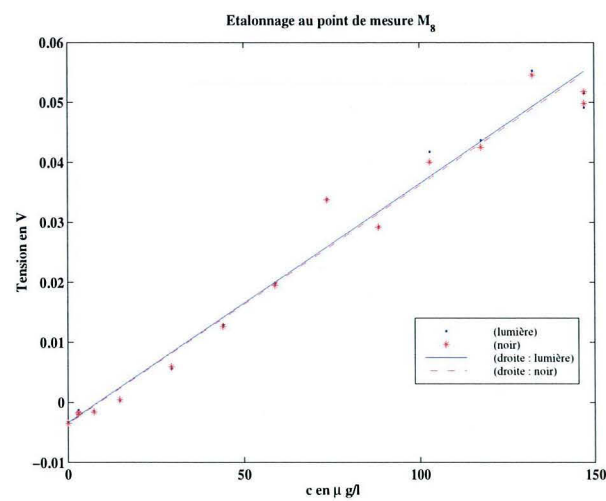
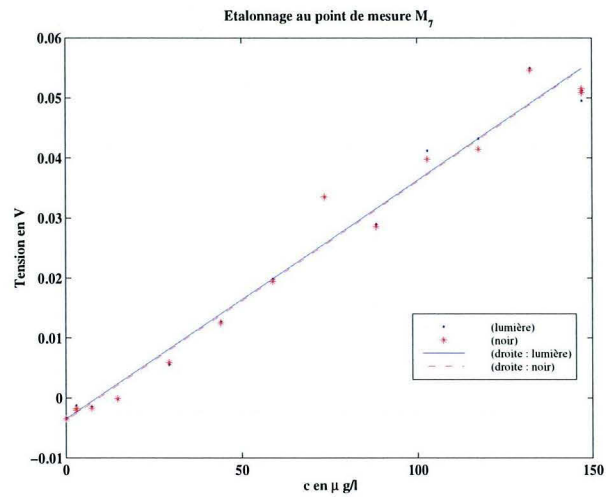


FIG. C.17 – Courbes d'étalonnage au point M_7 (en haut) et M_8 (en bas).

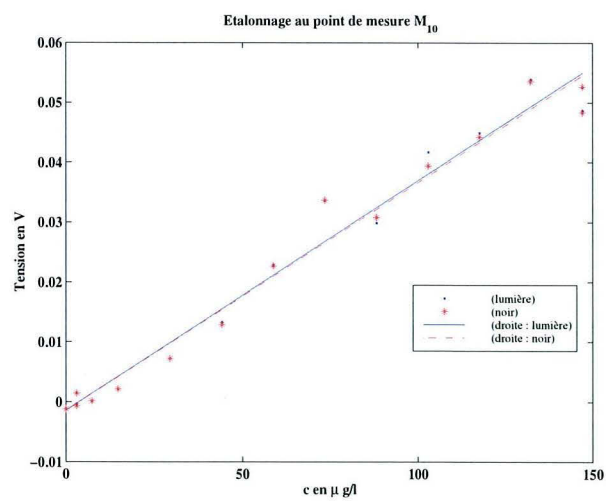
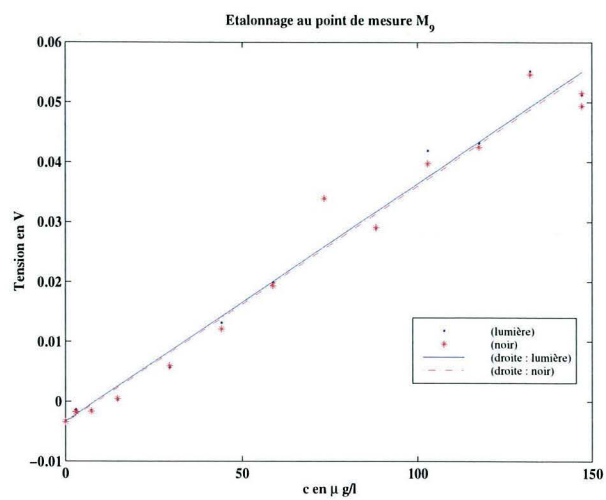


FIG. C.18 – Courbes d'étalonnage au point M_9 (en haut) et M_{10} (en bas).

Où k_2 est la constante cinétique de cette réaction qui dépend de la force ionique Υ définie par la relation C.14. La relation donnant k_2 en fonction de Υ est donné par la relation C.15.

$$\Upsilon = 0,5 \sum_{i=1}^n \alpha^2 [A_i^{\pm\alpha}] \quad (\text{C.14})$$

$A_i^{\pm\alpha}$ est l'espèce ionique de valence α d'indice i parmi les n espèces ioniques présentes en solution.

$$\Upsilon < 0,166M \quad \log(k_2) = 9,28105 - 3,664\sqrt{\Upsilon} \quad (\text{C.15})$$

$$\Upsilon > 0,166M \quad \log(k_2) = 8,383 - 1,5112\sqrt{\Upsilon} + 0,23689\Upsilon \quad (\text{C.16})$$

Dans notre cas particulier, la force ionique est donnée par la relation.

$$\Upsilon = 0,5 \left(4 [SO_4^{2-}]^2 + [H_2BO_3^-] + [I^-] + [IO_3^-] + [I_3^-] + [Na^+] + [K^+] \right) \quad (\text{C.17})$$

La constante thermodynamique K_3 en $l.mol^{-1}$ de l'équilibre C.18 de formation des ions tri-iodure est donnée par la relation C.20.



$$K_3 = \frac{[I_3^-]}{[I_2] [I^-]} \quad (\text{C.19})$$

$$\log(K_B) = \frac{555}{T} + 7,355 - 2,575 \log T \quad (\text{C.20})$$

\log est le logarithme de base 10.

K_B est la constante d'équilibre en $l.mol^{-1}$.

T en K .

C.6.2 Elaboration des solutions

La solution S_1 est élaborée de la façon suivante :

- On dissout $0,1818 \text{ mol.l}^{-1}$ d'acide orthoborique H_3BO_3 avec $0,0909 \text{ mol.l}^{-1}$ de soude $NaOH$. Ceci forme une solution tampon telle que $[H_2BO_3^-] = [H_3BO_3] = 0,0909 \text{ mol.l}^{-1}$ de $pH = 9,41$ qui correspond au pK_a de la première acidité de l'acide orthoborique.
- On dissout $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d'iodure de potassium et $2,333 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ d'iodate de potassium.

Les ions iodures et iodates sont ajoutés dans la solution basique et non dans l'eau pour ne pas qu'ils réagissent avec l'eau pour donner de l'iode comme le prédit le diagramme potentiel-pH dans l'eau (figure C.19) pour des pH inférieurs à 7,41. Le fait de se trouver dans une solution tampon permet de maintenir un pH basique même après l'ajout de l'acide sulfurique.

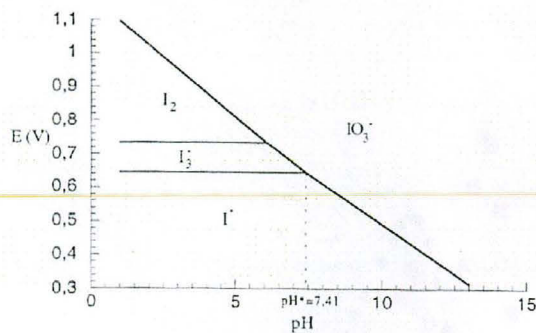


FIG. C.19 – Diagramme potentiel pH du système eau/iode.

I_1		I_2	
$t_{inj}(s)$	X_S	$t_{inj}(s)$	X_S
6	0,189	6	0,189
14	0,189	14	0,189
20	0,186	20	0,186
33	0,184	28	0,185
67	0,183	67	0,184
120	0,179	-	-
160	0,179	-	-
240	0,179	-	-

C.6.3 Indices de ségrégation en fonction du temps d'injection pour les positions de l'injecteur I_1 et I_2

C.7 Précipitation du sulfate de baryum

C.7.1 Granulométries

Les granulomètres à diffraction laser donnent f_i la fraction volumique en pourcent de particules de taille comprise entre L_i et L_{i+1} par rapport au volume total de solide. Les courbes ressemblent à des distributions en volume de taille de particules $g(L)$ comme le montre la figure C.20. En réalité, $f_i = g(L_i)\Delta L_i$ avec $\Delta L_i = L_{i+1} - L_i$. Or, le diamètre moyen en masse ou en volume d_V est relié à g (distribution en volume) et n (distribution en nombre) par la relation suivante :

$$d_V = d_{43} = \int_0^\infty g(L)dL = \frac{\int_0^\infty n(L)L^4 dL}{\int_0^\infty n(L)L^3 dL} \quad (C.21)$$

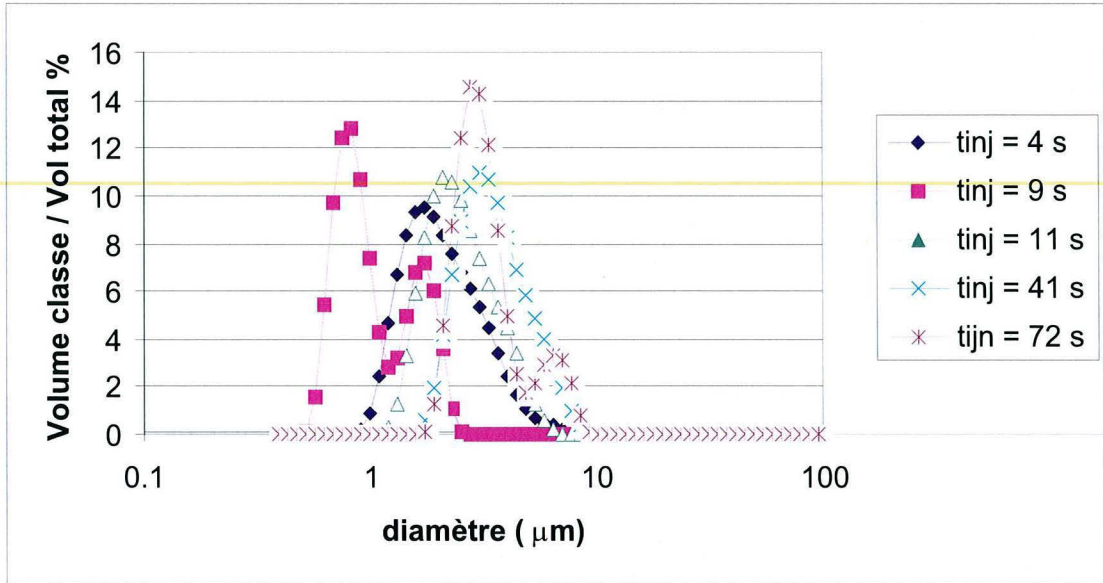


FIG. C.20 – Résultats bruts du granulomètre à diffraction laser. Fraction de volume en % de particules de taille L en fonction de L .

On estime donc ce diamètre en calculant :

$$d_V \approx \sum_{i=1}^n f_i \times L_{moy,i} \quad (C.22)$$

Où $L_{moy,i}$ est la taille moyenne comprise entre $L_{i+1} - L_i$. Les granulomètres donnent L_i en progression géométrique. Par, conséquent, on choisi de calculer L_{moy} par une moyenne géométrique :

$$L_{moy,i} = \sqrt{L_i L_{i+1}} \quad (C.23)$$

C.7.2 Cinétique de précipitation du sulfate de barium

Nielsen [41] a déterminé les cinétiques de nucléation et de croissance pour de fortes sursaturations. Les points de ses mesures s'étalent pour des sursaturations σ comprises entre 10 et 10^4 . Il donne :

- Nucléation

Les cinétiques données par Nielsen doivent être calculées avec la sursaturation définie par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{C_A C_B}{K_S}} \quad (C.24)$$

Il ne faut donc pas utiliser celle corrigée par les coefficient d'activité calculés avec la relation de Bromly. La cinétique donnée par Nielsen a la forme suivante :

$$r_N = B^0 \exp \left[-\frac{A}{\ln^2 \sigma} \right] \quad (C.25)$$

Il a de plus distingué deux domaines de sursaturation, celui où il y a nucléation homogène et l'autre où la nucléation est hétérogène où les valeurs des coefficients B^0 et A changent. Il donne :

$\sigma < 10^3$	$10^3 < \sigma < 10^4$
Nucléation hétérogène	Nucléation homogène
$B^0 = 1,43.10^{12} \text{ \#}.m^{-3}.s^{-1}$	$B^0 = 10^{36} \text{ \#}.m^{-3}.s^{-1}$
$A = 67,3$	$A = 2686$

- Croissance

La cinétique de croissance est donnée par :

$$G = k_g (\sigma - 1)^2 \quad (\text{C.26})$$

Où,

$$k_g = 4,0.10^{-11} \text{ m}.s^{-1} \quad (\text{C.27})$$

Pour compléter ceci, voici quelques données utiles sur le sulfate de baryum :

- Le produit de solubilité : $K_S = 10^{-4} \text{ mol}^2.\text{mol}^{-2}$
- La masse volumique est : $\rho_S = 4450 \text{ kg}.m^{-3}$
- La masse molaire est : $M_S = 0,234 \text{ kg}.mol^{-1}$
- La diffusivité des ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} : $5.10^{-9} \text{ m}^2.s^{-1}$

Annexe D

Annexe du chapitre 5

Résultats des simulations du système réactif Iodure-Iodate dans le réacteur de Taylor-Couette

C_μ	C_ϕ	Δt (s)	t_{inj} (s)	Nb de point inj	X_S (%)
0.09	2	2.50E-03	11	1pt	9.529
0.09	2	2.50E-03	11	1pt	9.13
0.09	2	1.90E-03	11	1pt	9.96
0.09	2	2.00E-03	11	1pt	5.76
0.09	2	2.10E-03	11	1pt	7.5
0.09	2	1.50E-03	11	1pt	9.1
0.09	2	1.00E-03	11	1pt	
0.09	1	2.50E-03	11	1pt	11.89
0.09	0.5	2.50E-03	11	1pt	13.5
0.09	0.5	2.00E-03	11	1pt	3.82
0.09	0.5	1.50E-03	11	1pt	12.34
0.09	0.5	1.00E-03	11	1pt	9.2
0.09	0.5	5.00E-04	11	1pt	10.01
0.16	2	1.00E-03	11	1pt	8.679
0.16	1	1.00E-03	11	1pt	9.89
0.16	0.5	1.00E-03	11	1pt	12.5
0.16	0.5	5.00E-04	11	1pt	
0.32	2	5.00E-04	11	1pt	7.51
0.32	1	5.00E-04	11	1pt	8.4
0.32	0.5	5.00E-04	11	1pt	9.81
0.09	2	2.50E-03	11	2pt	6.811
0.09	1	2.50E-03	11	2pt	8.16
0.09	0.5	2.50E-03	11	2pt	9.79
0.16	2	1.00E-03	11	2pt	
0.16	1	1.00E-03	11	2pt	
0.16	0.5	1.00E-03	11	2pt	
0.16	0.5	5.00E-04	11	2pt	8.242
0.32	2	5.00E-04	11	2pt	6.8
0.32	1	5.00E-04	11	2pt	7.68
0.32	0.5	5.00E-04	11	2pt	8.4

FIG. D.1 – Simulation de l'injection en I_1 : indice de ségrégation X_S en fonction des différents paramètres.

C_μ	C_ϕ	Δt (s)	t_{inj} (s)	Nb de point in	X_S (%)
0.32	0.5	5.00E-04	2	1pt	3.75
0.32	0.5	5.00E-04	4	1pt	6.2
0.32	0.5	5.00E-04	6	1pt	9.72
0.32	0.5	5.00E-04	10	1pt	7.01
0.32	0.5	5.00E-04	11	1pt	8.4
0.32	0.5	5.00E-04	12	1pt	3.96
0.32	0.5	5.00E-04	14	1pt	13.42
0.09	0.5	2.50E-03	2	1pt	6.68
0.09	0.5	2.50E-03	4	1pt	11.1
0.09	0.5	2.50E-03	6	1pt	26.13
0.09	0.5	2.50E-03	8	1pt	7.1
0.09	0.5	2.50E-03	10	1pt	7.41
0.09	0.5	2.50E-03	11	1pt	13.5
0.09	0.5	2.50E-03	12	1pt	
0.09	0.5	2.50E-03	14	1pt	

FIG. D.2 – Simulation de l'injection en I_1 : indice de ségrégation X_S en fonction de la vitesse d'injection.

Table des figures

1.1	Profils de concentration dans un enceinte au repos contenant deux fluides au départ non mélangés.	21
1.2	Temps de dissipation d'agrégats sphériques d'eau ($\mathcal{D} = 10^{-9} m^2.s^{-1}$) en fonction du diamètre L	22
1.3	Intensification du gradient de concentration dans la direction x par étirement d'un agrégat dans la direction y	22
1.4	Une composante de vitesse u mesurée par un fil chaud et la température T mesurée par un thermocouple.	23
1.5	La nuit étoilée de Van Gogh.	26
1.6	Tourbillons dans le courant de Konaruto, de Hiroshige Utagawa 1797-1858 (issu du livre de Lesieur [32])	26
2.1	Echange intercellulaire	71
3.1	Schéma de la veine fluide d'Antoine et de l'injection du Panache.	79
3.2	Profil longitudinal de l'énergie cinétique turbulente k ($J.kg^{-1}$) en fonction de l'abscisse normée z/M	81
3.3	Profil longitudinal du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ϵ en $Watt.kg^{-1}$ en fonction de l'abscisse normalisée z/M	81
3.4	$y = 1/\langle C_m \rangle^*$ en fonction de $x = z/M$	82
3.5	$y = r_{\langle C \rangle}^2/M^2$ en fonction de $x = z/M$	83
3.6	$y = \langle C \rangle / \langle C_m \rangle$ en fonction de $x = r/r_{\langle C \rangle}$	83
3.7	C_μ en fonction du nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor Re_λ selon Pipino [42]. En ligne continue (-) : modèle proposé ; en ligne discontinue (- -) : modèle constant.	86
3.8	Nombre de Reynolds microscopique à l'échelle de Taylor le long du réacteur. . . .	86
3.9	Diffusivité turbulente Γ_T ($m^2.s^{-1}$) pour différentes valeurs de Sc_T et de C_μ	87
3.10	Maillage du domaine de calcul du panache dans la veine fluide.	89
3.11	Concentration moyenne sur le disque de rayon R : C_{tot} en fonction de z/M . $Sc_T = 0, 7$ et $C_\mu = 0, 126$	89
3.12	$1/\langle C_m \rangle$ en fonction de z/M . $Sc_T = 0, 7$ et $C_\mu = 0, 126$	90
3.13	$r_{\langle C \rangle}^2/M^2$ en fonction de z/M . $Sc_T = 0, 7$ et $C_\mu = 0, 126$	91
3.14	$\langle C \rangle / \langle C_m \rangle$ en fonction de $\eta = r/r_{\langle C \rangle}$. $Sc_T = 0, 7$ et $C_\mu = 0, 126$	91
3.15	$1/\gamma_m$ en fonction de z/M . $Sc_T = 0, 7$ et $C_\mu = 0, 126$	92
3.16	$r_{\gamma_2}^2/M^2$ en fonction de z/M . $Sc_T = 0, 7$ et $C_\mu = 0, 126$	92

3.17	γ/γ_m en fonction de $\eta = r/r_{\gamma^2}$. $Sc_T = 0,7$ et $C_\mu = 0,126$	93
3.18	Effet de la valeur de C_ϕ sur le champ de la concentration moyenne. (a) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 1,5$. (b) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2$. (c) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2,5$	94
3.19	Effet de la valeur de C_ϕ sur le champ de la variance moyenne de la concentration. (a) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 1,5$. (b) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2$. (c) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2,5$	95
3.20	Effet de la valeur de C_ϕ sur le champ de la variance de la concentration. (en haut) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 1,5$. (au centre) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2$. (en bas) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$, $C_\phi = 2,5$	96
4.1	Schéma du réacteur de type Couette	101
4.2	Les 4 positions de l'injecteur étudiées.	102
4.3	Réacteur de type Couette et sa boîte à eau.	103
4.4	Tourbillons de l'écoulement de Taylor laminaire (VF).	104
4.5	Régimes d'écoulement et transitions dans une cellule de Couette	107
4.6	La nappe laser illuminant un plan méridien du réacteur. A gauche : schéma ; à droite : photo.	108
4.7	Visualisation des tourbillons. A gauche : photo ; à droite : schéma de principe. . .	108
4.8	Directions des composantes de vitesses mesurées en fonction de la direction des rayons lasers incidents.	110
4.9	Direction de la composante de vitesse mesurée par rapport à la position des rayons incidents.	113
4.10	Comptage des tourbillons par la mesure de la vitesse axiale le long d'un ligne verticale située à $r = r_1 + 3/4d$	114
4.11	$N = 400tr/min$. Comptage des tourbillons par la mesure de la vitesse axiale le long d'une ligne verticale.	116
4.12	$N = 300tr/min^{-1}$. Comptage des tourbillons par la mesure de la vitesse axiale le long d'un ligne verticale.	117
4.13	Positions de l'injecteur pour lesquelles on établi une cartographie des vitesses. . .	118
4.14	$N = 300tr/min$. Vitesse azimutale moyenne $\langle u_\theta \rangle$ en $m.s^{-1}$. $y = r - 48(mm)$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7mm$	119
4.15	$N = 300tr/min$. $\langle u'_\theta r \rangle$ en $W.kg^{-1}$. $y = r - 48(mm)$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7mm$	120
4.16	$N = 300tr/min$. Vitesse axiale $\langle u_z \rangle$ en $m.s^{-1}$. $y = r - 48(mm)$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7mm$	121
4.17	$N = 300tr/min$. $\langle u'_z r \rangle$ en $W.kg^{-1}$. $y = r - 48(mm)$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7mm$	122
4.18	$N = 300tr/min$. $\langle u'_\theta u'_z \rangle$ en $W.kg^{-1}$. $y = r - 48(mm)$. Le cylindre intérieur est à gauche $y = -7mm$	123
4.19	Les 10 positions de mesures de concentration.	125
4.20	Concentration normalisée $C^* = C/C_\infty$ en fonction du temps. Injection en I_1 et I_2 .	129
4.21	Concentration normalisée $C^* = C/C_\infty$ en fonction du temps. Injection en I_1 et I_2	130

4.22	Indice de ségrégation X_S pour l'injection I_1 et I_2 en fonction du temps d'injection t_{inj}	133
4.23	Diamètre moyen en volume $d_V = d_{43}$ en μm en fonction du temps d'injection $t_{i,j}$ du $BaCl_2$	135
4.24	Photographie d'une Microscopie à balayage d'agglomérats de Sulfate de baryum .	136
<hr/>		
5.1	$\langle u_\theta \rangle$, $\langle u_z \rangle$ et k le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5 mm$. Comparaison des points expérimentaux, et des modèles $k - \epsilon$ standard et RNG et du modèle RSM.	145
5.2	$\langle u_\theta \rangle$, $\langle u_z \rangle$ et énergie cinétique turbulente k le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5 mm$. Avec le modèle RSM : $N = 300 tr.min^{-1}$, $N = 310 tr.min^{-1}$, $N = 360 tr.min^{-1}$	146
5.3	$\langle u_\theta'^2 \rangle$ et $\langle u_z'^2 \rangle$ et $\langle u_\theta' u_z' \rangle$ le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5 mm$. Comparaison des points expérimentaux, et des modèles $k - \epsilon$ standard et RNG et du modèle RSM.	147
5.4	Profils radiaux de $\langle u_\theta \rangle$ et $\langle u_z \rangle$ à la cote $z = 58 mm$. Comparaison des résultats expérimentaux, des résultats expérimentaux translatés de $-1,5 mm$ radialement et des résultats de simulation.	148
5.5	$\langle u_\theta \rangle$, $\langle u_z \rangle$ et k le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5 mm$. Calcul avec la grille 2D, 3D.	150
5.6	Profils radiaux de $\langle u_z \rangle$ à la cote $z = 58 mm$. Avec le modèle RSM : $e = 0 mm$, $e = 0,05 mm$, $e = 0,2 mm$	151
5.7	Vitesse moyennes $\langle u_\theta \rangle$ et $\langle u_z \rangle$ et énergie cinétique turbulente k le long de la droite au rayon $r = 51,5 mm$. Avec le modèle RSM : $e = 0 mm$, $e = 0,05 mm$, $e = 0,2 mm$	152
5.8	$\langle u_\theta'^2 \rangle$ et $\langle u_z'^2 \rangle$ et $\langle u_\theta' u_z' \rangle$ le long de la droite verticale au rayon $r = 51,5 mm$. Avec le modèle RSM : $e = 0 mm$, $e = 0,05 mm$, $e = 0,2 mm$	153
5.9	Injection en I_1 . A gauche : $\langle u_\theta \rangle$; à droite $\langle u_z \rangle$	155
5.10	Injection en I_1 : k	156
5.11	Injection en I_2 . A gauche $\langle u_\theta \rangle$; à droite $\langle u_z \rangle$	157
5.12	Injection en I_2 : k	158
5.13	Champ du nombre de Reynolds à l'échelle de Taylor $Re(\lambda_T)$	160
5.14	Simulation de l'injection en I_1 : évolution de la concentration moyenne en M_{10}, M_6, M_5, M_1	161
5.15	Simulation de l'injection en I_2 : évolution de la concentration moyenne en $M_{10}, M_7, M_6, M_5, M_1$	163
5.16	Simulation de l'injection en I_1 : Indice de ségrégation en fonction de C_ϕ pour $C_\mu \in \{0,09; 0,16; 0,32\}$	169
5.17	Simulation de l'injection en I_1 : Indice de ségrégation en fonction de C_ϕ pour 1 et 2 point d'injection avec $C_\mu = 0,09$ et $C_\mu = 0,32$	170
5.18	Simulation de l'injection en I_1 : Indice de ségrégation en fonction du temps d'injection pour C_μ égal à 0,09 et 0,5.	171
5.19	Simulation de l'injection en I_1 : Indice de ségrégation en fonction du pas de temps.	172
5.20	Carte de la sursaturation à 20s	174
5.21	Carte nombre de cristaux par unité de volume à 20s	175
5.22	Carte du d_{43} à 20 s	176

5.23	Evolution du d_{43} moyen sur tout le volume en fonction du temps	177
B.1	Courbes $A(x, r)$ en fonction de r	193
B.2	Effet du calcul de la moyenne des résultats. (a) : résultats obtenus pour le temps de simulation de 4 s. (b) : moyennes des résultats obtenus pour le temps de simulation de {3; 3, 1; 3, 2; 3, 3; 3, 4; 3, 5; 3, 6; 3, 7; 3, 8; 3, 9; 4} s. (-)Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.	195
B.3	Effet du nombre d'agrégats pas maille. (a) : le nombre d'agrégats est 100. (b) : le nombre d'agrégats est 500. (-) Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.	197
B.4	Effet de la procédure de tir aléatoire. (a) : procédure de tir aléatoire (n1), moyennes des résultats obtenus pour le temps de simulation de {3; 3, 1; 3, 2; 3, 3; 3, 4; 3, 5; 3, 6; 3, 7; 3, 8; 3, 9; 4} s. (b) : procédure de tir aléatoire (n2), moyennes des résultats obtenus pour le temps de simulation de {3; 3, 1; 3, 2; 3, 3; 3, 4; 3, 5; 3, 6; 3, 7; 3, 8; 3, 9; 4} s. (-)Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.	199
B.5	Effet de la valeur de C_μ sur la champ de la concentration moyenne. (a) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,09$. (b) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$. (c) : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,16$. (-)Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.	202
B.6	Effet de la valeur de C_μ sur la champ de la concentration moyenne. En haut à gauche : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,09$. En haut à droite : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,126$. En bas : $Sc_T = 0,7$, $C_\mu = 0,16$. (-)Trait continu noir : corrélation donnée par Antoine.	203
C.1	Effet Doppler	207
C.2	Intersection des deux rayons incidents : ellipsoïde de révolution	208
C.3	Projection du volume de mesure et réseau de franges	208
C.4	Bouffée Doppler	209
C.5	Bouffée Doppler	209
C.6	Visualisation	209
C.7	Schéma de principe de la fluorescence	211
C.8	Spectre d'absorption et d'émission de la Rhodamine	211
C.9	Anémomètre	214
C.10	Effet Doppler	214
C.11	Directions des vitesses	215
C.12	$N = 35 \text{ tr/min}$. Comptage des tourbillons par la mesure de la vitesse axiale le long d'une ligne verticale.	217
C.13	Sens de rotation des tourbillons. A : configuration observée avec 14 tourbillons. B : configuration avec 14 tourbillons instable. C : configuration observée avec 12 tourbillons.	218
C.14	Courbes d'étalonnage au point M_1 (en haut) et M_2 (en bas).	220
C.15	Courbes d'étalonnage au point M_3 (en haut) et M_4 (en bas).	221
C.16	Courbes d'étalonnage au point M_5 (en haut) et M_6 (en bas).	223
C.17	Courbes d'étalonnage au point M_7 (en haut) et M_8 (en bas).	224
C.18	Courbes d'étalonnage au point M_9 (en haut) et M_{10} (en bas).	225
C.19	Diagramme potentiel pH du système eau/iode.	227

C.20 Résultats bruts du granulomètre à diffraction laser. Fraction de volume en % de particules de taille L en fonction de L	228
D.1 Simulation de l'injection en I_1 : indice de ségrégation X_S en fonction des différents paramètres.	231
D.2 Simulation de l'injection en I_1 : indice de ségrégation X_S en fonction de la vitesse d'injection.	232

Liste des tableaux

1.6	Echelle de Kolmogorov et de Batchelor pour de l'eau ($Sc = 1000$) à une puissance dissipée ϵ égale à 1 et 10 W.kg^{-1}	28
1.7	Temps de mélange donnés par Bałdyga [5]	29
1.8	Ordre de grandeur des temps de mélange pour $L_A = 1 \text{ mm}$, $\epsilon = 1 \text{ Watt.kg}^{-1}$ et $\epsilon = 10 \text{ Watt.kg}^{-1}$ dans de l'eau.	29
1.9	Cinétiques de nucléation données par Nielsen (annexe C.7)	35
2.7	Correspondance entre valeurs extensives, valeurs intensives et équation fondamentales correspondantes	44
2.8	Tableau tiré du livre de Pope [47] : estimation du temps de calcul (CPU) pour un ordinateur fournissant 1 <i>gigaflop</i> par mode et par pas de temps en fonction du nombre du Reynolds, du mode de nombre d'ondes N , du nombre de pas de temps M nécessaires pour effectuer un calcul précis de la vitesse. Le <i>flop</i> comptabilise le nombre d'opérations à virgule flottante.	54
4.6	Les 4 positions étudiées de l'injecteur.	101
4.7	Vitesse de rotation correspondant aux transition pour le réacteur Taylor-Couette	106
4.8	Dimensions des volumes de mesures.	111
4.9	Nombre de tourbillons en fonction de la vitesse de rotation établie et de la manière dont la vitesse de rotation a été établie.	115
4.10	Cotes des positions de mesures de concentration.	125
4.11	Concentrations des espèces présentes dans la solution (S_1)	133
4.12	Diamètre moyen en volume en fonction du temps d'injection.	134
5.7	Nombre de tourbillons obtenus par simulation à la vitesse de $N = 300 \text{ tr.min}^{-1}$ avec la grille 2D. La colonne "itérations" désigne de nombre d'itérations atteint pour le calcul. La colonne résidu désigne le résidu le plus élevé (et sa valeur). Enfin, les erreurs commises sur le calcul des champs est donné. S. D. F : RNG "Swirl Dominated Flow" (option du modèles $k - \epsilon$). F. O. U. : First Order Upwind. S. O. U. : Second Order Upwind.	142
A.1	Moments des distributions de taille	189
B.1	Valeur du rapport C_μ/Sc_T en fonction de C_μ pour $Sc_T = 0,7$	200

C.1	Dimensions des volumes de mesures.	213
C.2	Concentration des étalons utilisés pour effectuer l'étalonnage de la FIL.	222
C.3	Equations des droites d'étalonnages obtenues par la méthode des moindres carrés.	222

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Roland BORGHI, Professeur, Ecole Supérieure de Mécanique, Marseille

Monsieur Pascal GUIRAUD, Professeur, INSA, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame Elise FOURNIER

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**«Modélisation et simulation des écoulements réactifs turbulents : validation et
évaluation de la résolution de l'équation de transport de la fonction de densité de
probabilité (PDF) dans un réacteur de précipitation de type Taylor-Couette».**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 14 octobre 2002

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANCEUVRE CEDEX

Résumé

La simulation numérique de réacteurs industriels promet de devenir un outil précieux aidant à prospecter de nouvelles technologies de mélange, à dimensionner et à optimiser les conditions de fonctionnement du réacteur. Ces calculs deviennent difficiles dans le cas de réactions rapides (polymérisations anioniques, précipitations) où existe un fort couplage entre la réaction chimique et le mélange. Ce travail de thèse a pour but d'évaluer et de valider la simulation d'écoulements réactifs pour des applications de génie chimique avec une méthode que nous avons choisie pour sa capacité à tenir compte des interactions entre processus de mélange turbulent et réactions chimiques rapides. La méthode sélectionnée est une méthode basée sur la résolution numérique des équations de Navier-Stokes en milieu turbulent et l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité jointe de la composition (PDF) à l'aide d'un algorithme de Monte-Carlo. L'évaluation s'est faite sur un réacteur de précipitation semi-batch de type Taylor-Couette. Chaque étape du calcul a été validée expérimentalement. Au terme de ce travail, il a été montré que l'emploi de ce type d'approche pour le calcul d'un réacteur industriel est hasardeux et délicat. Il demande une validation de l'écoulement, le calage de 2 constantes de modélisation et la connaissance précise des cinétiques de réaction. Enfin, l'utilisation d'un algorithme de type Monte-Carlo engendre un bruit numérique qui selon le type d'écoulement peut nuire à la fiabilité des résultats. Le cas traité n'a pas donné des résultats totalement conformes à l'expérience. La méthode numérique utilisée n'est pas pour autant remise en question car le cas traité était par nature délicat.

Modelisation and calculation of reactive flows. Validation and evaluation of numerical resolution of the Joint-composition Probability Density Function in a Taylor-Couette precipitation reactor

Abstract

Numerical simulation of industrial reactor promises to be a precious tool that could help in prospecting new mixing technologies, in scaling-up and optimising reactors. Fast reactions, such as polymerisation and precipitations, are difficult to handle when mixing processes and reactions strongly interact. This work aims at evaluating and validating reactive flow simulation for chemical engineering reactors using a special method which is able to take into account mixing reaction interaction for fast reactions. This method is based on solving Navier-Stokes equations in turbulent flow and then on solving the transport equation of the joint-composition Probability Density Function (PDF) with a Monte-Carlo solver. The validation is carried-out on a semi-batch Taylor-Couette precipitator. Each calculation step is validated. Finally, comparison between experiment and simulation proved that the method we chose has to be handled with special care. Calculation has to be validated and 2 model constants have to be fitted and chemical kinetics known quite precisely. Besides, Monte-Carlo algorithm produces numerical noise which can highly affect reliability of the results. The calculation of the specific studied reactor didn't give completely good agreement with experiments. Nevertheless, the discrepancy is assigned not to the numerical approach but to the fact that the studied reactive flow is rather tricky to be calculated.

Discipline : Génie des Procédés

Mots clefs : écoulements réactifs, PDF, CFD, réactions rapides, Taylor-Couette, validation, simulation, précipitation. **Key words** : reactive flows, PDF, CFD, fast-reactions, Taylor-Couette, validation, computing science, reactive crystallisation.

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - 1, rue Grandville BP 541 - 54001 Nancy Cedex