



**HAL**  
open science

## Dispersion de solutés réactifs en milieux poreux chimiquement hétérogènes

Safia Semra

► **To cite this version:**

Safia Semra. Dispersion de solutés réactifs en milieux poreux chimiquement hétérogènes. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003. Français. NNT : 2003INPL055N . tel-01749857

**HAL Id: tel-01749857**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749857v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ECOLE NATIONALE DES INDUSTRIES CHIMIQUES  
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE  
ECOLE DOCTORALE RP2E

(M) 2003 SEMRA S.

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL

en

**Génie des Procédés**

par

**Safia SEMRA**

Dirigée par le Professeur Michel SARDIN

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

**Dispersion de Solutés Réactifs en Milieux Poreux  
Chimiquement Hétérogènes**

Thèse soutenue publiquement le 29 Septembre 2003 devant le jury :

**Rapporteurs :** **Ph. ACKERER** (IMFS-Université de Strasbourg)  
**B. NOETINGER** (IFP, Paris)

**Examineurs :** **M. BUES** (ENSG-INPL, Nancy)  
**E. FAVRE** (ENSIC-INPL, Nancy)  
**M. SARDIN** (ENSIC-INPL, Nancy)  
**M. O. SIMONNOT** (EEIGM-INPL, Nancy)



*Louange à Allah qui m'a accordé l'aboutissement de cette thèse ainsi que de toute bonne entreprise dans ma vie.*

*A mes parents,*

*A Lili,  
A tous mes frères et soeurs*

*Ma réussite est d'abord la votre.*



## Sommaire général

<i>Sommaire général</i> .....	7
<i>Introduction générale</i> .....	13
 <i>Chapitre 1: Dispersion hydrodynamique et dispersion</i>	
<i>Réactive</i> .....	21
 <b>Partie I : Notions clés du transport en milieux poreux</b> .....	
1.1. <i>Notion d'hétérogénéité et effet d'échelle</i> .....	21
1.2. <i>Dispersion hydrodynamique : origine et effets aux différentes échelles</i> .....	23
1.3. <i>transport de solutés interagissant linéairement avec le milieu poreux saturé</i> .....	33
1.4. <i>Conclusion</i> .....	50
 <b>Partie II : Dispersion réactive, opposition entre les conséquences théorique du modèle classique de transport réactif et quelques réalités expérimentales</b> .....	
1.5. <i>Conséquences théoriques de du modèle de transport advectif dispersif</i> .....	51
1.6. <i>Observations expérimentales : augmentation de la dispersion du traceur réactif par rapport à la dispersion hydrodynamique</i> .....	54
1.7. <i>discussion des interprétations données par la littérature</i> .....	59
1.8. <i>Conclusions</i> .....	66
 <b>Chapitre 2 : Méthodes expérimentales, théoriques et étude préliminaire</b> .....	
	71

Partie I : Méthodes expérimentales et outils théoriques d'exploitation ..	71
2.1. Méthodes expérimentales .....	73
2.2. Approche discrète de modélisation du transport en milieux poreux .....	80
2.3 Conclusions .....	96
Partie II : Caractérisation de l'interaction du traceur réactif active .....	98
2.4. Partage de solutés organiques entre une solution aqueuse et la matière organique des sols naturels .....	98
2.5. Mesure de l'isotherme d'absorption du toluène sur le chromosorb imprégné de HMN .....	100
2.6.comparaison entre l'absorption du toluène par le HMN et son adsorption par la matière organique d'un sol naturel .....	104
2.7. Transport du toluène en milieux chimiquement homogènes .....	106
2.8. Conclusions .....	112
 Chapitre 3 : Influence de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion d'un traceur linéairement interactif : Observations expérimentales .....	115
3.1. Modélisation de l'échelle de l'hétérogénéité chimique .....	116
3.2. Effet de l'échelle de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion du traceur réactif à capacité constante .....	117
3.3. Influence de la longueur sur la relation entre l'hétérogénéité chimique et la dispersion des DTR .....	130
3.4. Cas d'un facteur de capacité très faible : comportement atypique du traceur réactif .....	135
3.5. Conclusions .....	141
 Chapitre 4 : Modélisation du transport réactif en milieux chimiquement hétérogènes .....	145

4.1. Relation entre l'échelle d'hétérogénéité dominante et la taille du volume élémentaire représentatif .....	145
4.2. Modèles de transport pseudo-homogène .....	150
4.3. Modèle détaillé .....	161
4.4. Conclusion .....	173
<i>Conclusions générale et perspectives</i> .....	177
<i>Nomenclature</i> .....	183
<i>Références bibliographiques</i> .....	189
<i>Annexe 1</i> .....	199
<i>Annexe 2</i> .....	200
<i>Annexe 3</i> .....	202
<i>Annexe 4</i> .....	204



## **Introduction générale**



## **Introduction générale**

La théorie du transport de soluté en milieux physiquement homogènes prévoit que lorsque l'interaction consiste en un équilibre d'adsorption, la variance temporelle réduite de la percée du réactif et celle de la percée du traceur de l'eau sont égales. Ce fait signifie que les molécules du traceur interactif suivent les mêmes chemins que celles de l'eau, mais que leur panache est seulement plus étalé dans le temps en raison de la rétention. La représentation des distributions temporelles de concentration en toute position en fonction du temps rapporté au moment d'ordre un de chaque distribution donne lieu dans ce cas à des courbes parfaitement superposées. Il s'en suit que le coefficient de dispersion utilisé dans l'équation de transport pour les deux traceurs dans l'approche continue est le même, ainsi que le nombre de mélangeurs dans l'approche discrète.

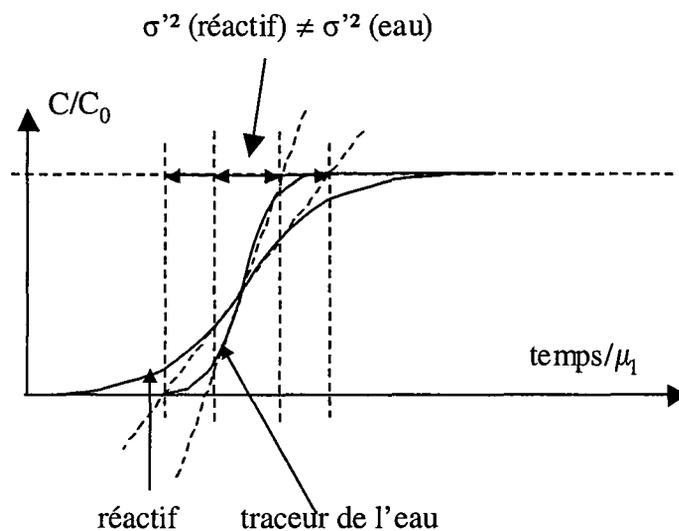
Cependant, des expériences réalisées au sein de l'équipe, dans laquelle j'ai préparé cette thèse avec le Professeur Michel SARDIN, par Tevissen [TEVISSSEN, 1993], Lefèvre [LEFEVRE, 1996], Dridi-Dhaouadi [DRIDI-DHAOUADI, 1997] et Appert-Collin [APPERT-COLLIN, 1999] sur des colonnes de milieux poreux naturels, montrent des percées du réactif plus étalées que les percées du traceur de l'eau. Ces écarts ont été plus ou moins interprétés par des cinétiques de transfert plus importantes pour le réactif que pour le traceur inerte, ou par des cinétiques d'adsorption, voire même par la présence de deux types de sites d'interaction. Les interprétations sont quantitativement représentatives mais ne rendent pas compte réellement du véritable processus à l'origine de cette observation.

Dans la littérature de l'hydrogéologie, les cinétiques de transfert sont également soupçonnées d'être à l'origine d'étalements plus importants des percées du réactif. Certains auteurs ont même introduit le terme de cinétique dans le terme dispersif dans l'équation de transport [PICKENS et al., 1981]. Cette pratique est valable lorsque les traînées sont faibles, mais ne peut pas représenter les fortes dissymétries des courbes de percées.

La cinétique (de transfert ou de réaction) n'a pas été la seule explication donnée à l'origine de l'augmentation de la dispersion. Gerritse [GERRITSE, 1996] explique l'écart

observé entre le cadmium (traceur réactif) et les chlorures (traceur de l'eau) par la présence d'une hétérogénéité chimique dans le milieu naturel étudié. Lefèvre [LEFEVRE, 1996] mentionne également une distribution non homogène des propriétés chimiques du milieu argileux calcaire utilisé pour l'étude du transport du  $^{45}\text{Ca}$ . Mais les études consacrées à la modélisation du transport tenant compte de l'hétérogénéité des propriétés chimiques sont malheureusement en majorité théoriques et ne peuvent confirmer cette hypothèse.

L'écart observé entre la théorie du transport réactif linéaire et la réalité peut engendrer de sérieux problèmes dans le domaine du traitement de l'eau à travers des lits de milieux poreux naturels, comme dans l'étude du transport des polluants dans les aquifères. Il s'agit en particulier d'une sous-estimation de la dispersion d'un soluté interactif par la théorie. Ainsi, son point de percée est surestimé comme le montre la figure ci-dessous. Il s'en suit un surdimensionnement des réacteurs et des pertes énergétiques qui peuvent être importantes. L'erreur introduite dans l'évaluation de la dispersion engendre aussi une sous estimation du temps de passage de toute l'onde du soluté réactif. Le suivi des polluants en milieux naturels peut être alors erroné.



**Figure 1 : Conséquence d'une variance réduite du traceur linéairement réactif plus importante que celle que prévoit le traçage de l'eau**

L'importance de ces conséquences a retenue notre attention et a motivé la conduite de cette thèse. Parmi les différentes origines de cet écart disponibles dans la littérature, l'hétérogénéité chimique du milieu nous paraît la plus plausible, en particulier lorsque les temps caractéristiques d'éventuels transferts de matière ou de cinétique d'adsorption sont faibles. Ainsi, l'objectif principal de notre travail a été de vérifier expérimentalement la validité de cette hypothèse, c'est-à-dire, l'existence d'un lien direct entre l'échelle de l'hétérogénéité chimique d'un milieu physiquement homogène et la dispersion d'un soluté interactif.

Suivant un protocole de chromatographie éluto-frontale, nos expériences ont été menées sur des colonnes de laboratoire où seule la composante longitudinale du transport est considérée. Nous avons réalisé des milieux granulaires de distributions de tailles homogènes en mélangeant à différentes proportions des grains inertes et des grains réactifs. Ces derniers sont constitués à leur tour de solide poreux imprégné de matière organique liquide représentant la phase active principale. L'échelle de l'hétérogénéité chimique, calculée par la distance moyenne entre deux grains réactifs successifs dans la direction longitudinale, est liée à la densité de population des particules imprégnées. Ainsi, l'échelle de l'hétérogénéité est maîtrisée. D'autre part, afin de maintenir une capacité homogène des milieux, le taux d'imprégnation du solide poreux est modifié.

La méthode est de réaliser un traçage de milieux différemment hétérogènes par deux types de traceurs, le premier ionique, inerte et permettant de caractériser l'hydrodynamique, le second étant un soluté organique n'interagissant qu'avec la phase solide imprégnée, selon un processus d'absorption linéaire. L'exploitation des expériences suit la méthode de la distribution des temps de séjour et consiste à comparer le comportement du réactif par rapport au transport de l'eau en terme de variance temporelle réduite. Quatre cas ont été expérimentés : l'influence de l'échelle de l'hétérogénéité à l'équilibre local et à facteur de capacité constant, l'influence de l'échelle de l'hétérogénéité à facteur de capacité constant en présence d'une cinétique de transfert dans une phase aqueuse stagnante, l'effet de la longueur pour une même hétérogénéité chimique, et enfin, la présence d'une cinétique de diffusion dans la zone active.

Quant à la modélisation, elle est basée sur une approche discrète où la relation entre l'hétérogénéité chimique et la dispersion est conçue de la manière suivante : le milieu est assimilé à une série d'étages de tailles et propriétés identiques, constituant chacun un volume élémentaire représentatif (VER). Le nombre de ces étages, lié directement à la variance temporelle réduite de la distribution des temps de séjours (ou de rétention), est inversement proportionnel au coefficient de dispersion considéré par l'approche des milieux continus. Dans le cas chimiquement homogène, cette taille élémentaire est imposée par l'hydrodynamique, bien que les propriétés chimiques ne soient pas réellement distribuées de façon homogène dans le milieu. Cependant, l'échelle de corrélation de leur distribution est inférieure à la longueur du VER hydrodynamique. Celle-ci devient l'échelle d'hétérogénéité prépondérante.

Lorsque la longueur d'hétérogénéité des propriétés chimiques du milieu est par contre supérieure à la longueur du VER hydrodynamique, ce dernier n'est plus suffisant pour représenter le transport réactif. Il faut alors augmenter sa taille, le nombre de mélangeurs doit par conséquent diminuer. Cela entraîne forcément une modification du coefficient de dispersion introduit dans l'équation de transport, qui doit augmenter pour représenter une percée du traceur réactif. La modélisation a pour but de corrélérer l'augmentation de la taille d'un étage à la grandeur représentative de l'hétérogénéité chimique du milieu.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux et leur confrontation aux modèles, la notion d'échelle d'hétérogénéité, ainsi que le phénomène de dispersion et ses origines à différentes échelles, sont exposés dans la première partie du chapitre un. Les différentes approches de modélisation du transport linéairement réactif sont également présentées et comparées dans cette partie. La seconde partie du chapitre présente une synthèse bibliographique et une critique de travaux expérimentaux mentionnant des écarts entre les résultats obtenus et ce que prévoit la théorie. Cette partie est conclue par la définition des objectifs de l'étude et de la démarche à suivre. La méthodologie expérimentale et les outils d'exploitation et de modélisation adoptés dans notre étude sont présentés dans une première partie du chapitre deux. L'interaction du traceur avec les grains actifs en milieux homogènes est présentée dans la deuxième partie du même chapitre. Ayant réuni tous les éléments nécessaires du transport en milieux hétérogènes (échelle d'hétérogénéité, hydrodynamique et interaction), l'étude expérimentale des facteurs pouvant influencer la relation entre

l'hétérogénéité chimique et la dispersion des percées est présentée au troisième chapitre. Le chapitre quatre est alors consacré à l'adaptation du modèle des mélangeurs en cascade au cas hétérogène tenant compte du paramètre d'hétérogénéité, puis à la comparaison des résultats des modèles testés aux résultats expérimentaux. Le lecteur trouvera enfin un rappel des résultats expérimentaux et les conclusions tirées de l'étude expérimentale et théorique. Il trouvera aussi les perspectives pouvant aboutir à une meilleure connaissance de la notion de dispersion réactive.



## **Chapitre 1**

# Chapitre 1 : Dispersion hydrodynamique et dispersion réactive

## Sommaire du chapitre 1

<b>PARTIE I : NOTIONS CLES DU TRANSPORT EN MILIEUX POREUX .....</b>	<b>21</b>
<b>1.1. NOTION D'HETEROGENEITE ET EFFET D'ECHELLE.....</b>	<b>21</b>
<b>1.2. DISPERSION HYDRODYNAMIQUE : ORIGINE ET EFFETS AUX DIFFERENTES ECHELLES .....</b>	<b>23</b>
1.2.1. Echelle chromatographique .....	23
1.2.2. Dispersion hydrodynamique à l'échelle du terrain.....	33
<b>1.3. TRANSPORT DE SOLUTE INTERAGISSANT LINEAIREMENT AVEC LE MILIEU POREUX SATURE .....</b>	<b>33</b>
1.3.1. Modèle mathématique du transport de l'eau : Equation d'Advection - Dispersion Fickienne (EADF) .....	34
1.3.2. Méthodes alternatives.....	39
1.3.2. Introduction de l'interaction linéaire dans l'EADF .....	45
1.3.3. Imperfection de l'écoulement.....	47
<b>1.4. CONCLUSION.....</b>	<b>50</b>
<b>PARTIE II : DISPERSION REACTIVE : OPPOSITION ENTRE LES CONSEQUENCES THEORIQUES DU MODELE CLASSIQUE DE TRANSPORT REACTIF ET QUELQUES REALITES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>51</b>
<b>1.5. CONSEQUENCES THEORIQUES DU MODELE DE TRANSPORT ADVECTIF - DISPERSIF .....</b>	<b>51</b>
<b>1.6. OBSERVATIONS EXPERIMENTALES : AUGMENTATION DE LA DISPERSION DU TRACEUR REACTIF PAR RAPPORT A LA DISPERSION HYDRODYNAMIQUE .....</b>	<b>54</b>
<b>1.7. DISCUSSION DES INTERPRETATIONS DONNEES PAR LA LITTERATURE</b>	<b>59</b>
<b>1.8. CONCLUSIONS.....</b>	<b>66</b>

## **Partie I : Notions clés du transport en milieux poreux**

Le transport en milieux poreux est un processus rencontré dans la vie courante et peut aller de l'eau ruisselant à travers un lit de café jusqu'aux eaux s'infiltrant dans le sol. Les études qui lui sont consacrées se regroupent en deux catégories selon la dimension du milieu : les études à l'échelle chromatographique, dans un objectif d'une technique de mesure ou d'un procédé dans un réacteur à lit fixe, et celles à l'échelle de l'aquifère avec un but de travaux publics ou environnemental. Il est cependant fréquent dans ce dernier cas que l'étude passe d'abord par une expérimentation en laboratoire. On s'intéresse particulièrement à la contamination des sols en zones à forte activité industrielle ou agricole, où des quantités importantes de métaux lourds, d'hydrocarbures et de déchets radioactifs atteignent les milieux naturels par déposition d'aérosols de l'atmosphère, par déversement accidentel de produit, ou encore par décharge volontaire de déchet. Une fois dans les zones inférieures, les polluants sont transportés par le mouvement de l'eau et affectent par conséquent la qualité des eaux souterraines ainsi que celle des produits agricoles. Le mouvement de ces polluants est cependant souvent retardé par rapport à celui de l'eau en raison d'interactions physiques et/ou (bio) chimiques avec la matrice solide.

Le contrôle et la prédiction du transport de telles substances nécessite essentiellement la connaissance de la structure géométrique et chimique du milieu et des processus microscopiques pouvant avoir lieu pendant le mouvement de l'eau chargée. La structure géométrique du milieu détermine l'hydrodynamique, alors que sa composition détermine le type d'interaction des solutés. Pour comprendre ces influences, il est important de connaître deux notions clés : l'hétérogénéité du milieu et la dispersion hydrodynamique.

### **1.1. Notion d'hétérogénéité et effet d'échelle**

Les propriétés physiques, géochimiques et hydrodynamiques des milieux naturels sont plus ou moins variables dans l'espace autour d'une valeur moyenne sur ce même espace. L'importance de cette variabilité, appelé aussi hétérogénéité, dépend de la nature de la propriété, de la direction de l'observation et de la dimension de l'échantillon physique. Pour

une dimension donnée, la taille pour laquelle les valeurs mesurées deviennent presque égales définit le Volume Élémentaire Représentatif de la propriété (VER) [BANTON et BANGOY, 1997]. Plus celle-ci présente une grande variabilité, plus le VER qui s'y rapporte est grand. La notion de VER est généralement exprimée en terme de longueur appelée longueur caractéristique de l'échelle de l'hétérogénéité, ou tout simplement échelle d'hétérogénéité. Au-delà de cette longueur le milieu est dit homogène par rapport à la grandeur mesurée. On retrouve une certaine hiérarchie des échelles d'hétérogénéité [SAHIMI, 1995] :

**Les hétérogénéités micro et mésoscopiques** : elles sont rencontrées au niveau des pores, des grains ou des agrégats. C'est le cas de catalyseurs (échelle microscopique [AHN et al., 1996]) et celui des colonnes de laboratoire. Les échelles de longueurs typiques sont de l'ordre de la centaine de microns pour les grains, et de la dizaine de centimètres pour les colonnes chromatographiques.

**Les hétérogénéités macroscopiques** : c'est le cas lors des études effectuées sur terrain, bien qu'on soit souvent amené à attribuer des valeurs effectives moyennes aux prélèvements de terrain que l'on considère homogènes. Les échelles concernées par cette catégorie varient de l'ordre de quelques centimètres à l'ordre de la dizaine de mètres.

**Les hétérogénéités méga et gigascopiques** : elles concernent les grandes dimensions telles que les réservoirs hydrologiques ou encore les régions comprenant plusieurs réservoirs.

Aussi, selon la nature de la propriété étudiée les hétérogénéités peuvent être regroupées en deux grandes classes :

**L'hétérogénéité physique** : elle représente la variabilité de la conductivité hydraulique. Elle n'est considérée qu'à l'échelle macroscopique ou à une échelle plus grande. Mais elle peut être présente dans des système de chromatographie préparative, d'où la mise au point de techniques de remplissage par compression axiale.

**L'hétérogénéité (géo) chimique** : elle consiste en la variabilité de la composition géologique et/ou chimique du milieu. On peut l'observer à des échelles allant de celle du grain (variabilité

de la nature des sites actifs sur un catalyseur) jusqu'à des dimensions mégascopiques (aquifères stratifiés).

## 1.2. Dispersion hydrodynamique : Origine et effets aux différentes échelles

Le mouvement d'un soluté dans un milieu poreux est la résultante de deux composantes, la première en est l'advection. Ce processus implique que chaque molécule d'un traceur non réactif se déplace à la vitesse moyenne du mouvement de l'eau. La seconde composante est la dispersion qui tend, quant à elle, à propager les molécules aussi bien dans le sens longitudinal de l'écoulement que dans des directions transversales [ZHENG et BENNETT, 1995]. Il en résulte que les molécules s'écartent du parcours moyen du fluide. L'origine de la dispersion ainsi que son ampleur dépendent de l'échelle d'observation du milieu comme nous le verrons ci-dessous.

### 1.2.1. Echelle chromatographique

#### 1.2.1.1. Origine de la dispersion hydrodynamique

Le transport à l'échelle de l'agrégat est à l'origine de la dispersion. Le contournement des grains par le fluide en déplacement global unidirectionnel entraîne une rupture des lignes de courants. Il en résulte un mouvement aléatoire des particules de fluide en raison des accélérations et freinages causés par le désordre du milieu. C'est un comportement analogue au processus de déplacement d'un ensemble de billes lancées l'une après l'autre sur un plan rugueux suffisamment incliné pour permettre un déplacement vertical. En s'intéressant au mouvement le long d'une ligne verticale, toutes les billes ne mettront pas le même temps à parcourir sa longueur car chaque bille effectue un mouvement irrégulier puisque les chocs avec les rugosités du plan la dévient de son parcours direct [GUYON et HULIN, 1997]. Il se crée de ce fait des différences entre les temps de parcours d'une distance verticale par les billes. A un instant donné, la distribution des distances parcourues par les billes montre une courbe en forme de cloche illustrée sur la figure 1.1.a.

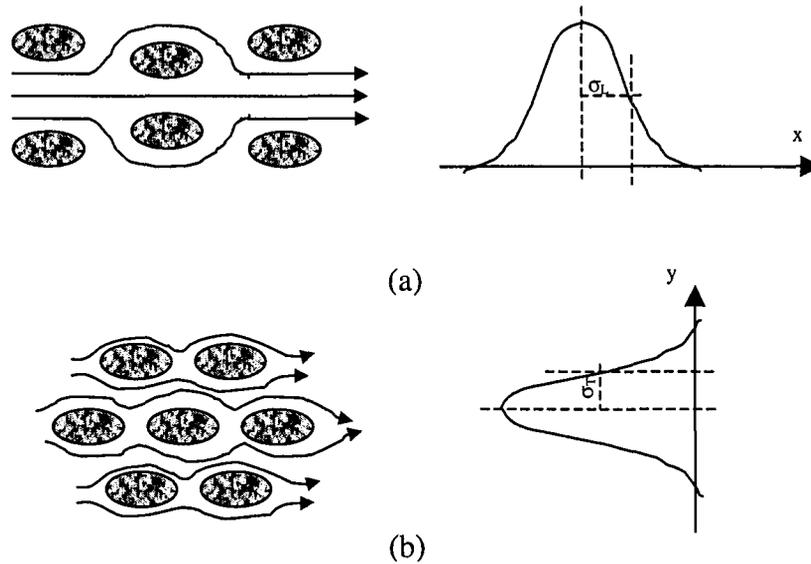


Figure 1. 1 : Représentation de la distribution des distances parcourues à un instant donné :  
(a) dans le sens longitudinal, (b) dans le sens transversal

Cette distribution représente la dispersion longitudinale, comme pour les éléments de fluide. Ce processus est dit processus de marche au hasard (ou aléatoire) et est caractérisé par une proportionnalité entre le coefficient de dispersion longitudinal,  $D_{LHyd}$ , et le carré de la distance moyenne parcourue, dans la direction du mouvement global, rapporté au temps moyen de parcours.

$$D_{LHyd} \propto \frac{l'^2}{\langle t_s \rangle} \quad \text{Eq 1. 1}$$

où :

$D_{LHyd}$  coefficient de dispersion longitudinal.

$l'$  longueur moyenne parcourue par élément de fluide pendant  $\langle t_s \rangle$ .

$\langle t_s \rangle$  temps de parcours de  $l'$ , moyen sur l'ensemble des éléments de fluide.

Si la dispersion longitudinale décrit la distribution des temps de parcours dans le sens du mouvement, les trajectoires ne sont pas droites le long de cette direction. En raison du contournement des grains (ou des rugosités pour les billes), les trajectoires sont aussi étalées de part et d'autre dans le sens transversal au mouvement principal, comme le montre la figure

1.1.b. Il faut noter cependant que la dispersion transversale est environ dix fois plus faible que la dispersion longitudinale [... ; BALNC, 1967 ; ... ; VILLERMAUX, 1993 ; APPELO et POSTMA, 1996].

Le coefficient de dispersion, longitudinal ou transversal, est défini à partir de la mesure de la variance de la distribution des distances parcourues à un instant donné :

$$D_{LHyd} = \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_L^2}{\partial t} \quad \text{Eq 1. 2}$$

$$D_{THyd} = \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_T^2}{\partial t} \quad \text{Eq 1. 3}$$

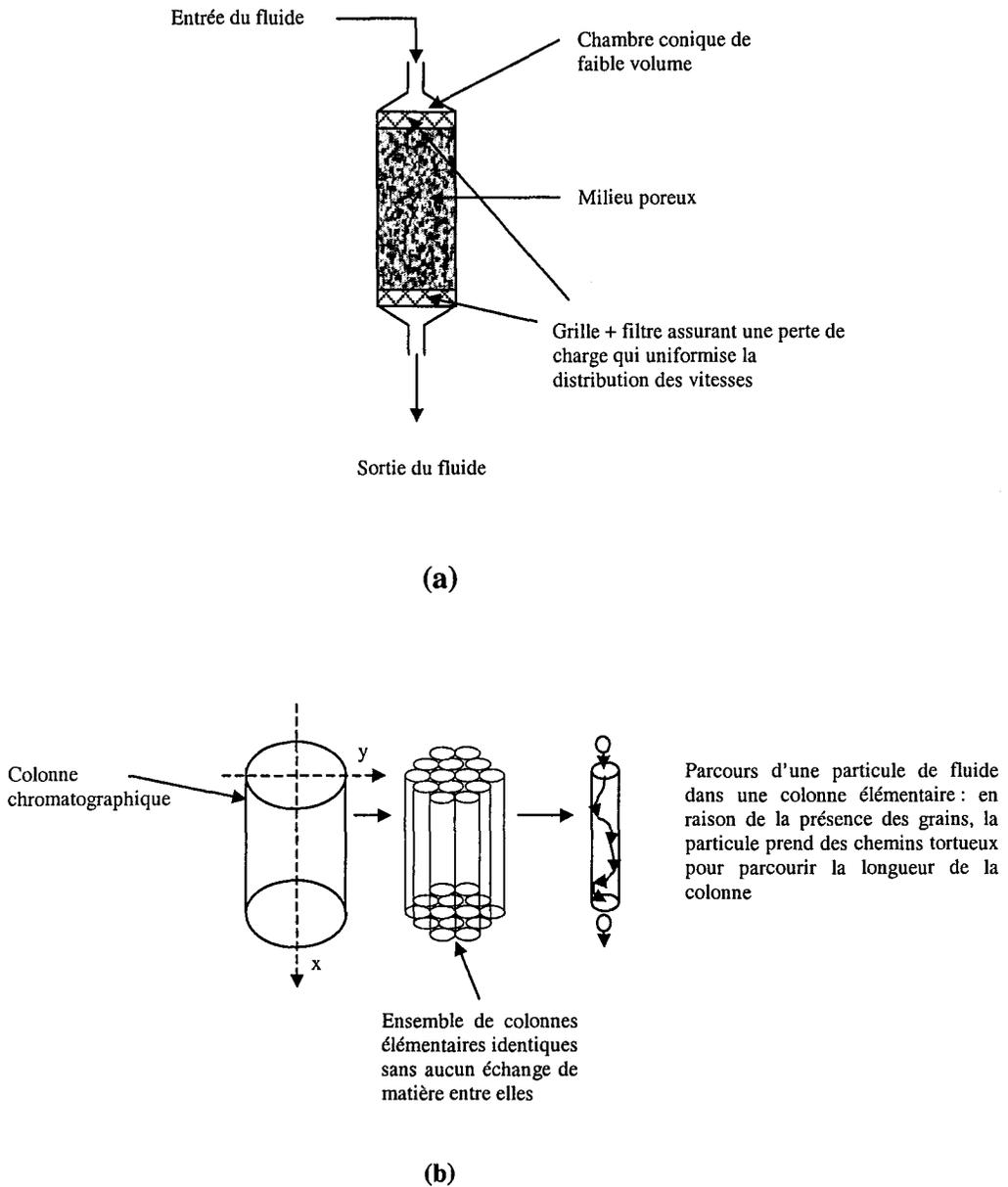
où :

$D_{THyd}$  coefficient de dispersion transversale.

$\sigma_L$  écart-type de la distribution des distances parcourues dans le sens longitudinal, x.

$\sigma_T$  écart-type de la distribution des distances parcourues dans le sens transversal, y.

En chromatographie, à l'échelle du laboratoire ou d'un procédé de séparation, on procède généralement à une répartition uniforme et instantanée du fluide à l'entrée du milieu poreux (figure 1.2.a). On évite ainsi la distribution des vitesses de déplacement sur une section transversale à l'écoulement. La composition est par conséquent uniforme sur une section droite de la colonne, quelle que soit la position. Cette représentation de l'écoulement suppose que le fluide se divise à l'entrée en colonnes élémentaires parallèles se comportant de manière identique et entre lesquelles aucun échange de matière n'a lieu (figure 1.2.b). Il est possible aussi de vérifier cette condition lorsque la dimension transversale du milieu est très faible devant la dimension longitudinale. Ainsi, on ne s'intéressera à cette échelle dans la suite qu'à la composante longitudinale de la dispersion.



**Figure 1. 2 : Description de l'écoulement dans une colonne chromatographique selon un profil de vitesses plat sur une section**

Cependant, on observe dans certains cas réels où la dispersion statistique transversale est négligeable, des fluctuations transversales des vitesses d'écoulement dans la colonne. Ces fluctuations sont dues à une hétérogénéité du remplissage de la colonne.

Un autre phénomène microscopique est aussi à l'origine de la dispersion longitudinale : la diffusion moléculaire du soluté résultant de l'agitation moléculaire. C'est également un processus de marche aléatoire, mais au niveau moléculaire, cependant la valeur du coefficient de dispersion dans ce cas est généralement beaucoup plus faible que dans le cas de l'écoulement d'un fluide, et il est dit coefficient de diffusion,  $D_{LDif}$ . Ainsi, la dispersion globale devient la somme de deux processus, le premier dû à la géométrie du milieu (dispersion hydrodynamique), et le second est dû à l'agitation moléculaire. Notons que c'est par analogie au processus de diffusion que le flux de dispersion est décrit par la loi de Fick. Nous verrons dans le paragraphe suivant l'effet de l'intensité de chacune des deux contributions sur la valeur du coefficient de dispersion global d'un soluté.

### 1.2.1.2. Effet de la dispersion hydrodynamique

La propagation du soluté entraîné par un fluide en écoulement unidirectionnel permanent dans une colonne de chromatographie, peut être représentée de deux manières :

1. Le profil de concentration à un instant  $t$  en fonction de la position  $x$ ,  $C(x)$ .
2. Le front de concentration en fonction du temps à une abscisse  $x$ ,  $C(t)$ . C'est aussi la distribution des temps de séjour, ou encore la courbe de percée lorsque la position  $z$  correspond à la sortie du milieu.

La figure 1.3 montre l'effet de la dispersion sur le profil ainsi que sur le front de concentration d'un traceur de l'eau. La distribution des longueurs parcourues à un instant  $t$  dans la colonne se traduit à la sortie par l'existence d'une distribution des temps de séjour. Le signal mesuré à la sortie du milieu poreux est plus étalé que le signal d'entrée.

La distribution temporelle de la concentration en sortie de colonne est caractérisée par son moment d'ordre un et par une suite de moments d'ordres  $n \geq 2$ , dont le plus utilisé est la variance,  $\sigma^2$ . Les moments d'ordres supérieurs caractérisent la forme (dissymétrie, aplatissement...), mais sont d'un maniement délicat [VILLERMAUX, 1978]. On exprime la variance par l'équation 1.4 :

$$\sigma^2 = \frac{\langle t_s \rangle^2 \sigma_L^2}{l'^2} \tag{Eq 1.4}$$

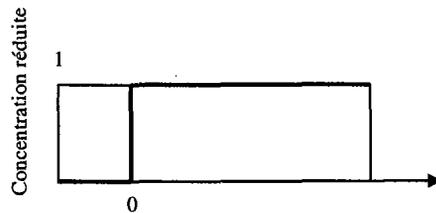
On écrit la variance temporelle réduite,  $\sigma'^2$ , exprimant l'étalement du front de concentration représenté en temps normé à  $\langle t_s \rangle$  :

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\langle t_s \rangle^2} = \frac{\sigma_L^2}{l'^2} = \frac{2D_{LHyd} \langle t_s \rangle}{l'^2} = \frac{2D_{LHyd}}{ul'} \tag{Eq 1.5}$$

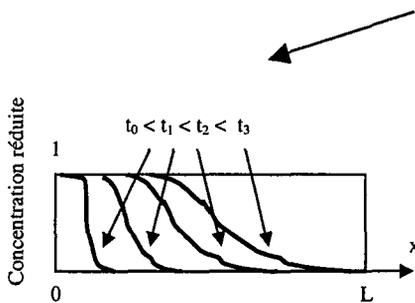
avec :

u vitesse moyenne d'écoulement (de pore, interstitielle) en  $l'$  donnée par :

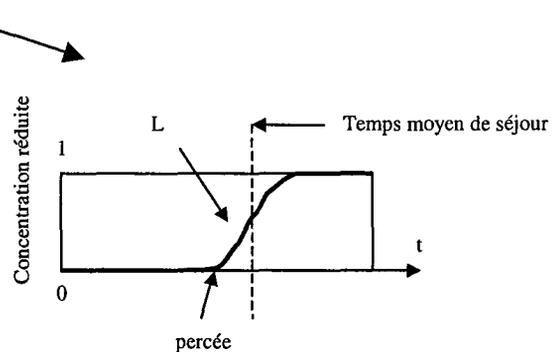
$$u = \frac{l'}{\langle t_s \rangle} \tag{Eq 1.6}$$



(a) : Injection d'un échelon d'un traceur de l'eau à l'entrée d'une colonne de chromatographie



(b) : Evolution des profils de concentration réduite à différents temps



(c) : Exemple d'un front de concentration réduite d'un traceur de l'eau en sortie de colonne (abscisse L) : effet de la dispersion.

Figure 1.3 : Effet de la dispersion longitudinale sur le profil et le front de concentration

### 1.2.1.3. Coefficient de dispersion global

Les deux processus à l'origine de la dispersion axiale, dispersion statistique et diffusion moléculaire, nous permettent d'écrire le coefficient de dispersion longitudinal global sous forme d'une somme de deux termes :

$$D_L = D_{LDif} + D_{LHyd} \quad \text{Eq 1.7}$$

avec :

$$D_{LDif} = \frac{D_{mol}}{\tau_e} \quad \text{Eq 1.8}$$

où :

$D_{mol}$  coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau en absence de solide.

$\tau_e$  tortuosité de la porosité externe, définie selon le schéma 1.4 par :

$$\tau_e = \frac{x'}{x} > 1 \quad \text{Eq 1.9}$$

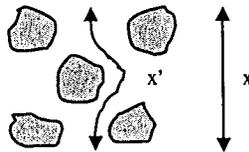


Figure 1.4 : Tortuosité de la porosité externe aux grains

Le processus qui contrôle la dispersion est lié à un nombre adimensionnel, le Péclet moléculaire de grain que l'on définit par :

$$Pe_p = \frac{u d_p}{D_{mol}} \quad \text{Eq 1.10}$$

où :

$u$  vitesse moyenne de pore.

$d_p$  diamètre moyen des grains.

La figure 1.5 illustre l'évolution du coefficient de dispersion longitudinal rapporté au coefficient de diffusion moléculaire,  $D_{mol}$ , en fonction du nombre de Péclet moléculaire de grain,  $Pe_p$ . Notons les équivalences entre nos notions et celles de la figure [d'après APPELO et POSTMA, 1996] :

$$D_l \equiv D_L, D_f \equiv D_{mol}, V \equiv u, d \equiv d_p$$

Rappelons que cette courbe est largement inspirée des travaux initiaux de Pfannkuch (1962).

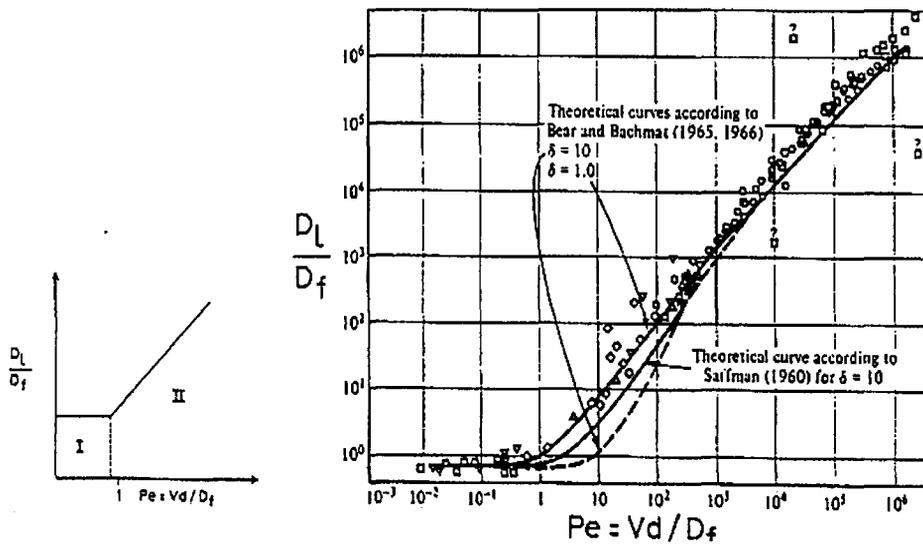


Figure 1.5 : Variation du rapport  $\frac{D_L}{D_{mol}}$  en fonction du Péclet de grain [SAFFMAN, 1960 ;

PFANNKUCH, 1962 ; APPELO et POSTMA, 1996]

On distingue deux zones principales :

- La zone I : A faible nombre de Péclet de grain ( $Pe_p < 1$ ), le coefficient de dispersion est constant et égal au terme diffusif :

$$D_L \propto D_{Ldif}$$

Eq 1. 11

En intégrant l'équation 1.2 sur un temps  $\langle t_s \rangle$ , la variance spatiale  $\sigma_L^2$  s'écrit :

$$\sigma_L^2 \propto 2D_{LDif} \langle t_s \rangle \quad \text{Eq 1. 12}$$

La variance spatiale (Eq. 1.12) est proportionnelle au temps de parcours moyen  $\langle t_s \rangle$ , et donc inversement proportionnelle à la vitesse moyenne de l'écoulement. Plus celle-ci est faible, plus le front est étalé. Le nombre de Reynolds calculé en fonction du diamètre du grain,  $Re$ , où la diffusion est prépondérante est inférieur à  $10^{-3}$ .

- La zone II : A  $Pe_p > 1$ ,  $D_L$  est proportionnel à  $Pe_p$ . Il est alors proportionnel à la vitesse de pore selon :

$$\frac{ud_p}{D_{mol}} \propto \frac{D_L}{D_{mol}} \quad \text{Eq 1. 13}$$

d'où :

$$D_L \propto [D_{mol} Pe_p = ud_p] \quad \text{Eq 1. 14}$$

La variance du front de concentration s'écrit donc :

$$[\sigma_L^2 = 2D_L \langle t_s \rangle] \propto [2d_p u \langle t_s \rangle = 2d_p l'] \quad \text{Eq 1. 15}$$

Ainsi, la dispersion n'est fonction que du diamètre moyen des grains et de la vitesse moyenne de pore. On définit en hydrogéologie la notion de dispersivité,  $\alpha_L$  en unité de longueur équivalente à la notion de hauteur équivalente d'un étage théorique en chromatographie, vérifiant :

$$D_{LHyd} = \alpha_L u \quad \text{Eq 1. 16}$$

L'équation 1.15 montre que pour le même milieu granulaire, la variance (spatiale ou temporelle) ne dépend que de la longueur parcourue. On introduit un nouveau nombre de Péclet, dynamique, défini cette fois-ci par rapport à la dispersion et à la longueur du milieu poreux  $L$  :

$$Pe = \frac{uL}{D_{LHyd}} \quad \text{Eq 1. 17}$$

Remarquons que ce nombre peut être exprimé comme le rapport de deux longueurs ou de deux temps :

$$Pe = \frac{uL}{\alpha_L u} = \frac{L}{\alpha_L} \quad \text{Eq 1. 18}$$

$$Pe = \frac{u}{L} \frac{L^2}{D_{LHyd}} = \frac{t_D}{\langle t_m \rangle} \quad \text{Eq 1. 19}$$

où :

$t_D$  temps caractéristique de dispersion donné par :

$$t_D = \frac{L^2}{D_{LHyd}} \quad \text{Eq 1. 20}$$

$\langle t_m \rangle$  temps caractéristique de convection, égale dans le cas d'absence de zones stagnante à  $\langle t_s \rangle$ . Il est donné par :

$$\langle t_m \rangle = \frac{L}{u} \quad \text{Eq 1. 21}$$

On emploie également une autre définition du nombre de Péclet dynamique de grains en fonction de la dispersion,  $Pe'_p$ , tel que :

$$Pe'_p = \frac{ud_p}{D_{LHyd}} \quad \text{Eq 1. 22}$$

Généralement,  $Pe'_p$  est égale à 0,5 pour des grains sphériques [VILLERMAUX, 1993]. Cela donne une valeur de  $\alpha_L$  d'environ deux fois le diamètre moyen des grains (ou des agrégats) du milieu poreux. Lorsque la colonne est garnie d'un milieu naturel, c'est le moment d'ordre un de la distribution des tailles des agrégats qui est considéré [ZHENG et BENNETT, 1995 ; BANTON et BANGOY, 1997 ; SALANDIN et FIORITTO, 1998]. Selon le régime d'écoulement en milieux poreux, le terme de dispersion dû à la diffusion moléculaire peut être négligé ou pas devant le terme dû au contournement des grains.

### 1.2.2. Dispersion hydrodynamique à l'échelle du terrain

A l'échelle du terrain, le milieu poreux peut être considéré comme une juxtaposition irrégulière de milieux homogènes dans lesquels les propriétés physiques sont constantes (porosité, perméabilité, ...). La dispersion est alors attribuée à la variation de perméabilité entre ces régions (dont les vitesses d'écoulement moyennes sont différentes). Dans ce cas, le coefficient de dispersion est liée à l'échelle d'hétérogénéité physique du milieu. La dispersion mesurée en colonne de laboratoire pour un échantillon du milieu n'est alors pas suffisante pour représenter celle de l'aquifère [ZHENG et BENNETT, 1995 ; BANTON et BANGOY, 1997 ; SALANDIN et FIORITTO, 1998]. La dispersivité n'est plus une propriété du milieu puisque sa valeur augmente avec la distance, contrairement au cas de la colonne de chromatographie. Les études de terrain réalisées sur des échelles par exemple hectométriques présentent des valeurs de  $\alpha_L$  d'ordre métrique, alors que celles effectuées sur des échelles kilométriques montrent des valeurs de plusieurs dizaines de mètres [BANON et BANGOY, 1997].

### 1.3. Transport de soluté interagissant linéairement avec le milieu poreux saturé

*Avant d'exposer les méthodes de représentation du transport réactif en milieux poreux, nous rappelons que pour mener notre étude dans des conditions optimales, nos expériences seront réalisées sur des milieux saturés en liquide. Ainsi, nous omettrons dans toute modélisation le cas des milieux insaturés.*

Le transport de substances réactives en milieux poreux est décrit classiquement par l'équation d'écoulement advectif-dispersif de l'eau, à laquelle est ajouté un terme représentant l'échange de matière avec la matrice solide. Qu'il s'agisse d'études réalisées à l'échelle du terrain ou à l'échelle chromatographique, le tenseur de dispersion utilisé dans l'équation de transport pour une espèce réactive est supposé identique à celui de l'eau. On expose ci-dessous la description du transport de substances réactives à partir du transport de l'eau. Nous nous limiterons au cas d'équilibre d'adsorption linéaire, et nous distinguerons deux types de

modélisation de l'écoulement unidirectionnel : le modèle multidimensionnel et le modèle unidimensionnel.

### 1.3.1. Modèle mathématique du transport de l'eau : Equation d'Advection - Dispersion Fickienne (EADF)

*On néglige le terme de diffusion moléculaire dans l'expression du coefficient de dispersion. On ne notera pas l'indice Hyd pour les différents éléments du tenseur de dispersion afin de simplifier les écritures. On considère également que la diffusion moléculaire est négligeable devant la dispersion mécanique.*

Suivant l'approche des milieux continus, le milieu est composé de deux phases : la phase fluide occupant l'espace externe aux grains, de fraction volumique  $\varepsilon$ , et la phase solide stationnaire occupant la fraction volumique  $(1-\varepsilon)$ . Le transport d'un traceur de l'eau en milieux poreux saturés est décrit par l'équation d'écoulement advectif-dispersif. Le flux de matière par dispersion dans l'une des directions de l'espace  $(x, y, z)$  est donné par analogie à la loi de Fick. Par exemple pour la direction  $x$  :

$$F_x = -D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 1. 23}$$

L'EADF est obtenue à partir du bilan de matière du soluté dans un volume élémentaire et s'écrit :

$$\text{div}(\bar{D} \cdot \text{grad} \bar{C} - C \bar{u}) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq 1. 24}$$

où :

$$\bar{u} \quad \text{vecteur vitesse moyenne de pore : } \bar{u} \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix}$$

dont les éléments sont calculés par la loi de Darcy :

$$u_{x_i} = -K_{x_i} \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial h}{\partial x_i} \quad \text{Eq 1. 25}$$

où :

$u_{xi}$  vitesse de pore dans la direction  $x_i$ .

$K_{xi}$  conductivité hydraulique dans la direction  $x_i$ .

$h$  charge hydraulique.

$\bar{D}$  tenseur de dispersion hydrodynamique :  $\bar{D} \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix}$

dont les éléments  $D_{ij}$ ,  $j \neq i$ , sont nuls lorsqu'ils sont considérés dans un repère correspondant à la direction principale de l'écoulement.

$C$  concentration du soluté en phase liquide mobile, exprimée en mole de soluté par volume de solution.

$\varepsilon$  porosité géométrique du milieu, externe aux grains.

Comme toute équation aux dérivées partielles, l'équation 1.24 possède un nombre infini de solutions possibles. Il est ainsi nécessaire de préciser le problème par des informations supplémentaires. Il s'agit de la condition initiale décrivant l'état du système à l'instant de référence, et des conditions aux limites qui contrôlent la manière dont le système borné échange de la matière avec les espaces adjacents. L'ensemble des équations de transport suivant toutes les directions avec les conditions initiales et aux limites constitue le modèle mathématique du transport [ZHENG et BENNETT, 1995]. La solution obtenue décrit la distribution spatio-temporelle de la concentration du traceur.

### ➤ *Condition initiale*

La condition initiale doit être déterminée avant la résolution de l'EADF. Elle est généralement de la forme :

$$C(x, y, z, 0) = C_0(x, y, z) \text{ sur } \Omega \quad \text{Eq 1. 26}$$

où :

$\Omega$  espace considéré.

$C_0$  une distribution de concentration connue.

➤ *Conditions aux limites*

Il existe trois types de conditions aux limites :

1- Conditions de Dirichlet décrivant une distribution de concentration à une certaine limite :

$$C(x, y, z, t) = c(x, y, z) \text{ sur } \Gamma_1 \text{ pour } t > 0 \quad \text{Eq 1. 27}$$

$\Gamma_1$  une limite de l'espace  $\Omega$ .

$c(x, y, z)$  est une distribution de concentration connue le long de la limite  $\Gamma_1$ .

2- Conditions de Neumann décrivant un gradient de concentration le long d'une certaine limite. Ce gradient décrit un flux dispersif normal à la limite considérée :

$$-\vec{D} \cdot \text{grad}C = \vec{f}(\vec{x}) \text{ sur } \Gamma_2 \text{ pour } t > 0 \quad \text{Eq 1. 28}$$

$\Gamma_2$  une limite de l'espace  $\Omega$ .

$f_i(x, y, z)$  est une distribution connue d'un flux de concentration dispersif normal à la limite  $\Gamma_2$ .

3- Conditions de Cauchy, considérant une distribution de concentration et un gradient de concentration le long de la limite précisée :

$$-\vec{D} \cdot \text{grad}C + C\vec{u} = \vec{g}(\vec{x}) \text{ sur } \Gamma_3 \text{ pour } t > 0 \quad \text{Eq 1. 29}$$

$\Gamma_3$  une limite de l'espace  $\Omega$ .

$g_i(x, y, z)$  est une distribution connue représentant le flux total (dispersif et convectif) normal à la limite  $\Gamma_3$ .

### 1.3.1.1. Solution analytique de l'EADF

La solution analytique est une expression mathématique qui satisfait exactement l'équation de transport, les conditions initiales et les conditions aux limites. En raison de la complexité du problème, la solution analytique ne peut être obtenues que sous hypothèses simplificatrices. Elle constitue cependant un moyen efficace d'encadrement et de validation des solutions numériques approchant le problème. On présente des exemples de solutions où le vecteur vitesse est unidimensionnel suivant la direction  $x$ .

➤ *Transport unidirectionnel représenté par un modèle multidimensionnel*

L'écoulement unidirectionnel est représenté par le vecteur vitesse unidimensionnel, mais la dispersion est tridimensionnelle. Les éléments du tenseur sont nuls à l'exception des éléments diagonaux. L'EADF se réduit à l'équation 1.30 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{xx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{zz} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 1. 30}$$

Considérons l'exemple des conditions initiale et aux limites suivantes :

$$C(x, y, z) = 0$$

$$C(0, y, z, t) = \begin{cases} C_0(t), & -y_0 < y < y_0, z_1 < z < z_2 \\ 0 & \end{cases}$$

$$C(\infty, y, z, t) = 0$$

$$C(x, -\infty, z, t) = 0$$

$$C(x, \infty, z, t) = 0$$

$$\frac{\partial C(x, y, B, t)}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial C(x, y, 0, t)}{\partial z} = 0$$

B correspond à une la limite du milieu dans la direction z.

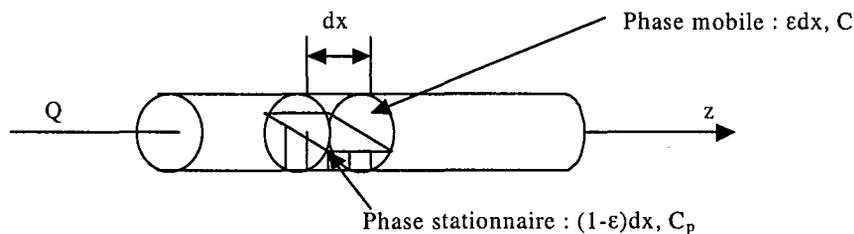
La solution dérivée par Neville (1994) [ZHENG et BENNETT, 1995] s'écrit :

$$C(x, y, z, t) = \frac{x}{4B\sqrt{\pi D_{xx}}} \int_0^t C_0(t-\xi) \frac{1}{\xi^{3/2}} \left[ -\frac{(x-u\xi)^2}{4D_{xx}} \right] \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{y-y_0}{2\sqrt{D_{yy}\xi}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{y+y_0}{2\sqrt{D_{yy}\xi}}\right) \right] \left[ (z_2 - z_1) + \frac{2B}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left[ \sin\left(\frac{n\pi z_2}{B}\right) - \sin\left(\frac{n\pi z_1}{B}\right) \right] \cos\left(\frac{n\pi z}{B}\right) \exp\left(-D_{zz} \frac{n^2 \pi^2}{B^2} \xi\right) \right] d\xi \quad \text{Eq 1. 31}$$

A partir de l'équation 1.31, la distribution spatio-temporelle de la concentration du traceur de l'eau, le cas bidimensionnel est déduit en donnant des valeurs à  $z_1$  et  $z_2$  ou encore à  $y_0$ .

➤ **Transport unidirectionnel représenté par un modèle unidimensionnel**

Le transport unidimensionnel peut être décrit par l'équation tridimensionnelle simplifiée comme pour le cas bidimensionnel, comme il peut être déduit directement en représentant le milieu par un tube où l'écoulement est du type piston avec dispersion axiale (figure 1.6). C'est l'approche utilisée en génie chimique.



**Figure 1. 6 : Représentation d'un milieu poreux unidimensionnel suivant l'approche continue : réacteur piston avec dispersion axiale**

L'équation de transport s'obtient à partir du bilan de matière du soluté dans une tranche de milieu d'épaisseur  $dx$ , l'écoulement étant suivant la direction  $x$  (considérée direction axiale ou longitudinale) :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq 1. 32}$$

Parmi les nombreux auteurs ayant travaillé sur la solution de l'EADF, on cite Ogata et Banks [OGATA et BANKS, 1961]. Van Genuchten et Alves [VAN GENUCHTEN et ALVES, 1982] offrent une large liste de modèles mathématiques (différents types de

conditions initiales et aux limites) avec les programmes informatiques permettant le calcul de la solution à l'équation de transport unidimensionnel. On présente l'exemple du cas simple d'un milieu semi-illimité en rappelant les conditions initiales et aux limites [ZHENG et BENNET, 1995] :

$$C(x,0) = 0$$

$$C(0,t) = C_0$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(\infty,t) = 0$$

La distribution de concentration s'écrit :

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x-ut}{\sqrt{4D_L t}} \right) + \exp \left( \frac{xu}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x+ut}{\sqrt{4D_L t}} \right) \right] \quad \text{Eq 1. 33}$$

### 1.3.2. Méthodes alternatives

L'objectif de la présentation de quelques exemples de solutions analytiques de l'EADF est de donner une idée sur la complexité de la solution, bien qu'obtenue sous hypothèses simplificatrices. C'est pourquoi des méthodes discrètes sont utilisées en alternative à l'approche continue et permettent effectivement la représentation de situations plus complexes, en particulier dans les systèmes bi et tridimensionnels. Ces méthodes sont classées en méthodes *Eulériennes* et méthodes *Lagrangiennes*. Les *méthodes du génie chimique* basées sont également très utilisées dans le cas des systèmes chromatographiques. On présente quelques exemples de l'approche Lagrangienne et la méthode de la distribution des temps de séjour.

#### 1.3.2.1. Approche Lagrangienne

L'approche Lagrangienne s'intéresse au déplacement d'éléments de fluide ou de particules de fluide. Les termes spatiaux sont introduit dans le terme temporel sous la dérivée substantielle  $\frac{DC}{Dt}$ . Cette quantité exprime la vitesse de variation de la concentration

correspondant à une particule ou un élément de fluide en mouvement. L'exemple du cas unidimensionnel est donné par l'équation 1.39.

$$\frac{DC}{Dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 1. 34}$$

La méthode de la marche aléatoire est l'exemple typique des méthode Lagrangiennes. L'une des procédures de représentation de la marche aléatoire est le *particle tracking*. Elle consiste à suivre un nombre de particules pendant leur déplacement dans le milieu, en associant à chaque particule une certaine masse de soluté. L'effet de la dispersion est introduit par l'ajout d'un déplacement aléatoire à la position de la particule après chaque mouvement convectif. A chaque étape, la particule fait un déplacement vers l'un des sites avoisinant. Le paramètre clé de cette approche est la longueur moyenne du saut effectué à chaque étape, ou encore le pas,  $l'$  [SAHIMI, 1995 ; ZHENG et BENNETT, 1995].

L'EADF est remplacée par l'Equation Master de Probabilité. Elle décrit la probabilité qu'une particule soit à un site donné à un instant donné. Considérons l'exemple du cas unidimensionnel. La coordonnée à l'instant  $t$  est donnée par :

$$x_p^{i+1} = x_p^i + \Delta x + X \quad \text{Eq 1. 35}$$

où :

$\Delta x$  déplacement advectif.

$X$  déplacement aléatoire sous forme de distribution aléatoire normale, de moment d'ordre un nul et de variance  $\sigma_x^2 = (2\alpha_L u t)^2$ .

A  $t+dt$ , la probabilité de trouver la particule à un site  $i$  est [DERRIDA et al., 1987] :

$$P_j(t + dt) = \sum_j W_{ji} dt P_i(t) - \sum_j W_{ij} dt P_j(t) \quad \text{Eq 1. 36}$$

avec :

$W_{ij} dt$  probabilité que la particule effectue un saut d'un site  $i$  à un site  $j$  adjacent durant l'intervalle de temps  $dt$ .

Pour une dispersion uniforme :

$$W_{ij} = W_{ji} = \alpha_L u \quad \text{Eq 1. 37}$$

La dérivation de l'équation 1.41 par rapport au temps donne enfin l'équation Master de probabilité gouvernant le transport :

$$\frac{d}{dt} P_j(t) = \sum_j W_{ij} [P_i(t) - P_j(t)] \quad \text{Eq 1. 38}$$

Dans le cas unidimensionnel, où l'on a un seul site  $j$  probable à chaque étape, l'équation 1.38 devient :

$$P_i(t) = P_j(t) + \frac{1}{W_{ij}} \frac{dP_j(t)}{dt} \quad \text{Eq 1. 39}$$

La méthode est séquentielle dans le temps pour chaque particule. La concentration du fluide au site  $i$  est obtenue par une moyenne sur l'ensemble de masses individuelles attribuées chacune à une particule visitant le site  $i$  à l'instant  $t$ . La distribution de la probabilité obtenue dans ces cas simples est une distribution de Poisson. Nous suggérons au lecteur pour plus de détails les références suivantes : [DERRIDA et al., 1987 ; SAHIMI, 1995 et ZHENG et BENNETT, 1995].

Une autre manière d'aborder la méthode Lagrangienne consiste en la méthode des moments. Elle est aussi basée sur le principe de la marche aléatoire et est souvent rencontrée dans la littérature de l'hydrogéologie [VALOCCHI, 1989 ; CHRYSIKOPOULOS et al., 1990 ; RUBIN et DAGAN, 1992 ; CVETKOVIC et DAGAN, 1994 ; SPOSITO et DAGAN, 1994 ; METZGER et al., 1996 ; DAGAN et FIORI, 1997 ; ESPINOZA et VALOCCHI, 1997 ; CVETKOVIC et DAGAN, 1998 ; RUBIN et DAGAN, 1998 ; FIORI et DAGAN, 1999 ; BERKOWITZ et al., 2000]. Il s'agit d'écrire l'équation de transport advectif dispersif en considérant chaque quantité dans l'équation comme étant une distribution  $F(X, t)$ , fonction de la position et du temps, ayant une moyenne  $\langle F(X, t) \rangle$  (le moment d'ordre un de la distribution) et des fluctuations autour de la moyenne  $F'(X, t)$  (écart-type) :

$$F(X, t) = \langle F(X, t) \rangle + F'(X, t) \quad \text{Eq 1. 40}$$

Chaque quantité  $F(X, t)$  (exemple  $C(X, t)$ ) est remplacée dans l'équation de transport par la somme de ses deux moments. Le problème devient celui de la recherche de  $\langle F(X, t) \rangle$  et de la distribution  $F'(X, t)$ , appelé problème de la petite perturbation et aucune autre

information ou détail concernant la fonction de distribution  $F(X, t)$  n'est nécessaire.

### 1.3.2.2. Méthodes du génie chimique : Distribution des temps de séjour

#### ➤ Approche continue

Si les méthodes numériques sont utilisées dans le domaine de l'hydrogéologie ou de la mécanique des fluides, le génie des séparations en milieux poreux ne s'intéresse généralement qu'à la distribution temporelle de concentration en une abscisse donnée. L'équation de transport est résolue dans le domaine de Laplace et en déduisant la fonction de transfert,  $G(s)$ , entre  $\bar{C}(L)$  et  $\bar{C}_0$  qui sont respectivement la transformée de Laplace de  $C(L, t)$  et de la concentration d'injection,  $C(0, t) = C_0$ . On trouve :

En temps réel :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 1. 41}$$

Dans le domaine de Laplace :

$$s\bar{C} = D_L \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} - u \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \quad \text{Eq 1. 42}$$

C'est une équation différentielle ordinaire de la fonction  $\bar{C}$ , qui se résout facilement tenant compte des conditions aux limites.  $G(s)$  s'écrit dans le cas du réacteur clos :

$$G(s) = \frac{4q \left[ \exp\left(\frac{Pe}{2}(1-q)\right) \right]}{(1+q)^2 - (1-q)^2 \exp(-Pe \cdot q)} \quad \text{Eq 1. 43}$$

où :

$$q = \sqrt{1 + \frac{4s}{Pe}} \quad \text{Eq 1. 44}$$

L'expression de  $C(L, t)$ , la distribution des temps de séjours, est obtenue en inversant  $G(s)$ , et on utilise pour cela la transformée de Fourier-Melin. Les moments de la distribution sont déterminés à partir de la relation de Van Der Laan par [VILLERMAUX, 1993] :

$$\mu_k = (-1)^k \left. \frac{\partial^k G(s)}{\partial s^k} \right|_{s=0} \quad \text{Eq 1. 45}$$

On s'intéresse en particulier au moment d'ordre un,  $\mu_1$  qui donne le temps de séjour moyen égal dans ce cas au temps caractéristique de convection, et aux moments d'ordre deux  $\sigma^2$  (variance) et centré d'ordre deux  $\sigma'^2$  (variance réduite) :

$$\mu_1 = (-1) \left. \frac{\partial G(s)}{\partial s} \right|_{s=0} \quad \text{Eq 1. 46}$$

$$\mu_2 = (-1)^2 \left. \frac{\partial^2 G(s)}{\partial s^2} \right|_{s=0} \quad \text{Eq 1. 47}$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad \text{Eq 1. 48}$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\mu_1^2} \quad \text{Eq 1. 49}$$

On trouve selon 1.47-1.53 :

$$\mu_1 = \langle t_m \rangle = \frac{L}{u} \quad \text{Eq 1. 50}$$

$$\sigma'^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe} (1 - e^{-Pe}) \quad \text{Eq 1. 51}$$

### ➤ *Approche discrète : cascade de mélangeurs parfaits*

La méthode consiste à remplacer le milieu continu par une suite de  $J$  mélangeurs parfaits de taille  $V/J$ , égale au volume élémentaire représentatif. Elle sera détaillée au début du chapitre 2, mais on donne ici le bilan de matière du traceur de l'eau dans un mélangeur du rang  $k$ .

$$C_{k-1} = C_k + \frac{\varepsilon V}{QJ} \frac{dC_k}{dt} \quad \text{Eq 1. 52}$$

où :

V volume du milieu poreux.

Q débit d'écoulement.

L'équation 1.52 est analogue à l'équation 1.39 obtenue par la méthode de la marche aléatoire. L'écriture de l'équation 1.52 dans le domaine de Laplace donne lieu à la fonction de transfert pour toute la cascade de mélangeurs,  $G(s)$  :

$$G(s) = \left( 1 + \frac{\langle t_m \rangle s}{J} \right)^{-J} \quad \text{Eq 1. 53}$$

L'originale dans le domaine du temps réel est la distribution des temps de séjour du traceur. C'est une distribution Gamma (ou de Poisson) [VILLERMAUX, 1993], de la même forme que celle obtenue par la méthode de la marche aléatoire. Les moments de la distribution sont obtenus par la relation de Van Der Laan comme dans le cas de l'approche continue. On trouve :

$$\mu_1 = \langle t_m \rangle = \frac{L}{u} \quad \text{Eq 1. 54}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{J} \quad \text{Eq 1. 55}$$

L'intérêt de présenter la méthode des cascades en série ici est l'analogie qu'elle présente avec la méthode de la marche aléatoire dans le cas d'un seul site. En effet, l'interprétation de la dispersion selon un processus physique de marche aléatoire relie le coefficient de dispersion longitudinal à la longueur moyenne de saut que peuvent effectuer les particules dans ce sens. Cette longueur devient une longueur représentative du VER de l'hydrodynamique, donnée selon l'approche du génie chimique par  $V/J$  [SCHWEICH, 1987].

### 1.3.2. Introduction de l'interaction linéaire dans l'EADF

Le transport de substances s'adsorbant selon un processus linéaire irréversible en milieu poreux est décrit par le mouvement de l'eau auquel est ajouté un terme d'accumulation dans la phase adsorbée (stationnaire). L'EADF 1.24 devient alors :

$$\operatorname{div}(\bar{D} \operatorname{grad} \bar{C} - C \bar{u}) = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad \text{Eq 1. 56}$$

où :

$C_p$  concentration du soluté en phase stationnaire, exprimée en mole de soluté par volume de phase stationnaire.

La loi de partage entre phase mobile et phase stationnaire s'écrit :

$$C_p = \alpha C \quad \text{Eq 1. 57}$$

où :

$\alpha$  coefficient de distribution entre phase stationnaire et phase mobile.

La solution analytique de l'équation de transport, en considérant les conditions initiale et aux limites, est de la même forme que la solution obtenue pour le traceur de l'eau. La seule différence est que les paramètres de transport,  $u_i$  et  $D_{ij}$ , sont remplacés par  $u_{ir}$  et  $D_{ijr}$ , qui sont respectivement la vitesse de déplacement des molécules interactives dans une direction donnée et l'élément  $ij$  du tenseur de dispersion effectif pour le réactif. Ces nouveaux paramètres sont définis par :

$$u_{ir} = \frac{u_i}{R} \quad \text{Eq 1. 58}$$

$$D_{ijr} = \frac{D_{ij}}{R} \quad \text{Eq 1. 59}$$

où :

$R$  facteur de retard défini par :

$$R = 1 + K' \quad \text{Eq 1. 60}$$

$K'$  facteur de capacité donné par :

$$K' = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \alpha \quad \text{Eq 1. 61}$$

—Il ne s'agit pas d'introduire dans l'EADF les paramètres  $u_{ir}$  et  $D_{ijr}$  avec le terme d'accumulation en phase stationnaire, mais c'est la réduction de l'équation 1.56 en une expression analogue à celle du transport de l'eau qui implique ces nouveaux paramètres dits *effectifs*. Elle devient alors :

$$\text{div}(\bar{D}_r \cdot \text{grad} \bar{C} - C \bar{u}_{ir}) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq 1. 62}$$

Ainsi, il ne s'agit que d'une superposition de la réaction au transport. Il s'en suit que les particules du traceur réactif sont retardées par rapport au mouvement de l'eau mais leur panache dans le milieu suit exactement les mêmes chemins que le panache d'un traceur inerte.

### Remarques

1-Les grandeurs  $K_d$ ,  $K'$ ,  $\alpha$ , et  $R$  sont représentatives du partage du soluté entre la phase liquide mobile et la phase stationnaire.  $K_d$  étant la grandeur thermodynamique (coefficient d'adsorption) exprimée en volume de solution par masse de solide,  $\alpha$  exprime la grandeur thermodynamique mais en volume de solution par volume de phase stationnaire.  $K'$  est alors la valeur adimensionnelle du coefficient d'adsorption, en le rapportant à la densité apparente du solide. La grandeur  $R$ , est une grandeur représentative de la distribution entre phase mobile et phase stationnaire par le biais de  $K'$  et qui exprime le retard du traceur réactif par rapport au traceur de l'eau. Elle est plus utilisée par la littérature spécialisée en hydrogéologie, alors qu'en génie chimique, on utilise plus fréquemment  $K'$  et  $\alpha$ .

2-L'introduction d'un terme représentatif de la réaction en rapportant seulement les paramètres de transport au facteur de retard implique que les propriétés chimiques du milieu sont uniformément distribuées sur l'espace considéré.

3-De la même manière que pour la solution analytiques, les méthodes numériques tiennent aussi compte de l'interaction par le biais de la vitesse de transition de la particule et la grandeur représentative de la dispersion.

### 1.3.3. Imperfection de l'écoulement

Compte tenu des hypothèses à la base desquelles les méthodes de résolution de l'équation d'advection-dispersion précédentes ont été développées, les solutions obtenues sont similaires et tendent vers des distributions de concentrations (dans le temps et l'espace) normales (Gaussiennes). En réalité, la solution temporelle n'est pas exactement gaussienne mais grâce au théorème central limite, elle tend vers une loi normale. Le principe du théorème est que le mouvement de la particule de fluide est tantôt accéléré, tantôt freiné par les différents obstacles et ouvertures du milieu poreux, mais le déplacement à chaque étape est proche du déplacement moyen sur le nombre d'étapes durant le mouvement global [GUYON et HULIN, 1997]. Ainsi, tant que les pas ou les déplacements individuels restent indépendants et tous proches de leur valeur moyenne, le coefficient de dispersion est représenté par la loi de Fick. C'est analogue à la diffusion moléculaire où les molécules, pendant leur agitation, se déplacent aléatoirement dans tous les sens mais leurs déplacements sont presque tous de la même longueur. La nature de cet état asymptotique normal dépend, cependant, de l'échelle du milieu considéré.

#### 1.3.3.1. Echelle du terrain

A l'échelle de l'aquifère, l'hypothèse de validité de l'état asymptotique normal dépend de l'uniformité du champ de vitesse dans le milieu [SPOSITO et al., 1986]. En raison de la forte hétérogénéité des aquifères, la conductivité hydraulique est représentée par une fonction spatiale aléatoire  $K(x, y, z)$ . Le champ de vitesse  $\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$  est aussi aléatoire et est lié au champ de conductivité hydraulique par la loi de Darcy [BELLIN et al., 1993 ; DAGAN et CVETKOVIC, 1993 ; CVETKOVIC et al., 1998 ; DAGAN et FIORI, 1999 ; FIORI et DAGAN, 1999 ;]. Cependant, il est fréquent que ce champ de vitesse ne soit pas uniforme, c'est-à-dire que la loi probabiliste représentant ce champ ne soit pas unique sur tout le milieu considéré, et que la solution de l'équation de transport ne puisse pas être approchée par une distribution Gaussienne. On parle alors d'éléments du tenseur de dispersion qui évoluent en fonction du temps (ou de la position) et qui ne suivent plus la loi de Fick [DERRIDA et al., 1987 ; SAHIMI, 1995 ; BERKOWITZ et al., 2000], c'est le cas de phénomènes de transferts importants ou de fractures. Dans cette situation, l'équation d'advection-dispersion Fickienne

n'est plus suffisante pour décrire le transport.

### 1.3.3.2. Echelle chromatographique

A l'échelle de la colonne de laboratoire, la géométrie du milieu est considérée régulière malgré la présence d'une éventuelle distribution des tailles des grains. Les déplacements individuels des particules sont dans ce cas tous proches de leur valeur moyenne et si la distribution (en particulier temporelle) n'est pas normale, la raison ne peut provenir de la géométrie du milieu, mais des phénomènes microscopiques. En général, les temps caractéristiques des phénomènes microscopiques sont faibles devant le temps caractéristique de convection, ainsi l'état asymptotique est supposé valide [SPOSITO et al., 1986]. C'est l'hypothèse de l'équilibre local. Cependant, l'expérience montre souvent des distributions temporelles de concentration asymétriques et dont les variances sont plus importantes que les valeurs prévues.

La présence de zones de fluide immobile en est la principale origine car un processus de transfert de matière a lieu entre les deux zones fluides. Il est représenté par une loi de diffusion de Fick transversale ou une approximation de type force motrice selon une loi linéaire. L'équation de transport unidimensionnelle devient un système de deux bilans de matière, le premier en phase mobile où le transfert est reporté comme un terme source, le second en phase stationnaire. On obtient :

➤ En phase mobile :

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + k_M (C - C^*) = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq 1. 63}$$

➤ Echange entre phase fluide mobile et phase fluide immobile

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = k_M (C - C^*) \quad \text{Eq 1. 64}$$

➤ Loi d'équilibre de partage

$$C^* = \alpha \frac{C_p}{C} \quad \text{Eq 1. 65}$$

Où :

$C^*$  concentration en phase liquide immobile en équilibre avec la concentration en phase stationnaire.

$k_M$  conductance de transfert de matière.

On montre que la variance de la distribution  $C(L,t)$ , solution du système d'équations 1.63 et 1.65 à  $x = L$ , est la somme de deux termes indépendants :

$$\sigma^2 = \sigma^2_{Hyd} + \sigma^2_{Transfert} \quad \text{Eq 1. 66}$$

où :

$\sigma^2_{Hyd}$  variance due à l'hydrodynamique donnée par :

$$\sigma^2_{Hyd} = 2D_L \frac{\langle t_s \rangle^2}{uL} \quad \text{Eq 1. 67}$$

$\sigma^2_{Transfert}$  variance due au transfert de matière dont on verra par la suite l'expression.

### Remarques

1-Le terme  $\sigma^2_{Transfert}$  ne représente pas la diffusion moléculaire au sein du fluide qui est ici négligée dans l'expression de  $\sigma^2_{Hyd}$ .

2- Contrairement au cas de l'échelle du terrain, le terme de cinétique de transfert n'est pas automatiquement introduit dans le terme représentant la dispersion hydrodynamique à l'échelle de la colonne de laboratoire, qui suit toujours la loi de Fick.

3-Le traceur s'adsorbant suivant un équilibre linéaire subit également cette imperfection de l'écoulement de la même manière que le traceur de l'eau, mais la variance relative à l'échange entre phases liquides dépend du temps caractéristique de transfert du soluté qui dépend à son tour de son coefficient de diffusion dans la phase immobile.

## 1.4. Conclusion

Cette revue bibliographique permet de conclure que la dispersion hydrodynamique est une grandeur liée à la géométrie. Sa valeur est déterminée par l'échelle de l'hétérogénéité qui contrôle le mouvement de l'eau à travers le milieu : grain, agrégat, fracture, ...

Les méthodes de résolution de l'équation de transport sont plus ou moins complexes selon les informations exigées de la solution. En effet, dans le domaine de la mécanique des fluides et de l'hydrogéologie, la distribution de concentration du traceur (réactif ou non) dans l'espace et dans le temps est l'information principale. Les méthodes numériques Eulériennes et/ou Lagrangiennes remplacent le plus souvent la solution analytique. Dans le domaine du génie des séparations en milieux poreux, il s'agit simplement de la distribution temporelle en une position donnée. Les milieux souvent uniformes et l'écoulement unidirectionnel, le modèle de transport est unidimensionnel, mais la solution analytique nécessite toutefois le passage au domaine de Laplace. La distribution en temps réel est obtenue par la transformée inverse de Fourier-Melin.

Le transport de soluté linéairement interactif avec le milieu est décrit par une superposition du mouvement d'entraînement par l'eau et de l'interaction proprement dite. Le panache de molécule du traceur réactif suit exactement les mêmes chemins que ceux du panache du traceur de l'eau, mais il est plus étalé dans le temps et retardé en une position donnée de l'espace, en raison de l'interaction.

## **Partie II : Dispersion réactive : Opposition entre les conséquences théoriques du modèle classique de transport réactif et quelques réalités expérimentales**

Autant la notion de dispersion hydrodynamique est claire et physiquement concrète, la notion de dispersion réactive n'a pas encore été définie. La première partie du chapitre a montré que la dispersion hydrodynamique est une grandeur géométrique, mais aussi que les molécules du traceur réactif suivent les mêmes chemins que les molécules d'un traceur de l'eau. Cependant, les temps de parcours individuels sont plus étalés par rapport au temps de parcours moyen de l'ensemble que dans le cas de l'eau. La littérature de l'hydrogéologie parle alors de dispersion réactive effective. Cela ne signifie pas que l'on remplace le coefficient de dispersion hydrodynamique dans l'équation de transport par un autre coefficient propre au réactif, puisque sur le plan géométrique, le comportement des deux traceurs est le même. C'est par rapport au temps que les auteurs précisent le concept de dispersion réactive effective dans le but de distinguer l'étalement de la courbe de percée du réactif.

Ce fait théorique ne s'accorde pas toujours avec les résultats expérimentaux. Certaines études expérimentales parlent d'une augmentation de la dispersion effective par rapport à ce que prévoit le modèle de transport et plusieurs explications plus ou moins réalistes ont été données. Nous résumons dans cette partie la contradiction entre la théorie du transport advectif dispersif et quelques réalités expérimentales, en discutant les interprétations disponibles dans la littérature.

### **1.5. Conséquences théoriques du modèle de transport advectif - dispersif**

Afin d'expliquer au mieux les conséquences théoriques du modèle de transport sur la dispersion réactive, nous nous limiterons à la méthode de la distribution des temps de séjour dans le cas de l'équilibre thermodynamique local. Cette démarche sera adoptée le long de notre étude. Elle présente l'avantage de traiter le problème de façon simple et ne nécessite pas de grands moyens de modélisation. La grandeur représentant le coefficient de dispersion

hydrodynamique longitudinal est alors la variance temporelle réduite de la percée du traceur de l'eau comme il a été montré dans la première partie du chapitre.

Dans le cas du traceur linéairement réactif, nous avons montré aussi que le transport est décrit par l'équation de mouvement de l'eau en ajoutant seulement un terme d'interaction avec la phase stationnaire. Tenant compte des relations 1.56-1.61, l'équation de transport devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{Lr} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_r \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 1. 68}$$

Elle est exactement de la même forme que celle décrivant le transport de l'eau dans des conditions d'équilibre local (Eq 1.32), mais avec des paramètres ( $u_r$  et  $D_{Lr}$ ) différents. On définit le nombre de Péclet de colonne (dynamique) pour le traceur réactif,  $Pe_r$ , comme pour le traceur de l'eau :

$$Pe_r = \frac{u_r L}{D_{Lr}} \quad \text{Eq 1. 69}$$

On trouve les moments de la distribution  $C(L, t)$  en référence à la résolution de l'équation de transport en unidimensionnel :

$$\mu_1 = \frac{L}{u} (1 + K') \quad \text{Eq 1. 70}$$

$$\sigma_r^2 = \frac{2\mu_1^2}{Pe_r} - \frac{2\mu_1^2}{Pe_r^2} (1 - e^{-Pe_r}) \quad \text{Eq 1. 71}$$

Or, selon les relations 1.58 et 1.59, on obtient :

$$Pe_r = \frac{uL}{D_L} = Pe \quad \text{Eq 1. 72}$$

La variance réduite s'écrit alors uniquement en fonction du nombre de Péclet et elle est égale à la variance réduite de la distribution de concentration d'un traceur de l'eau. :

$$\sigma_r^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} (1 - e^{-Pe}) = \sigma^2 \tag{Eq 1. 73}$$

La signification de ce résultat est que l'utilisation d'un même coefficient de dispersion longitudinal pour l'eau que pour le traceur réactif, implique que le front de concentration en temps absolu est retardé par rapport au front de concentration du traceur inerte et plus étalé en raison de l'interaction (figure 1.7.a). La représentation, en revanche, de la percée en temps rapporté au moment d'ordre un de la distribution aussi bien pour l'eau que pour le traceur réactif, nous donne des fronts superposés comme le montre la figure 1.7.b.

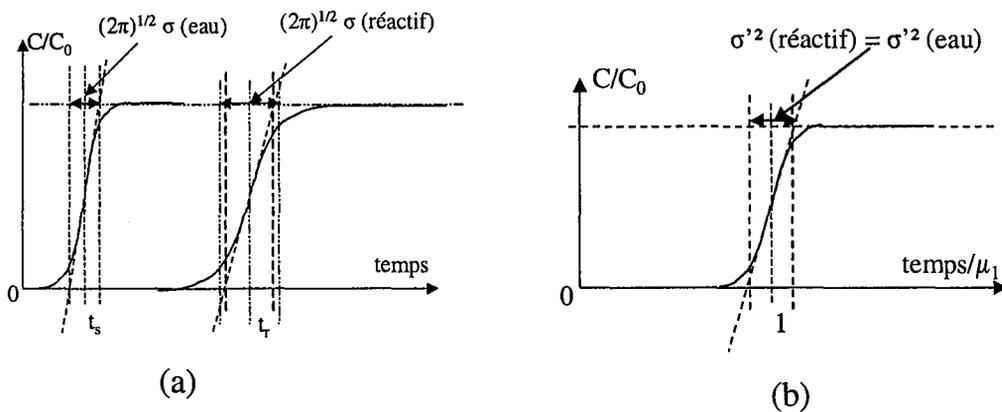


Figure 1. 7 : Courbes de percées d'un front du traceur de l'eau et d'un front de soluté interactif représentées en temps absolu (a) et en temps relatif au moment d'ordre un (b)

Lorsque le nombre de Péclet est relativement important ( $Pe \geq 20$ ), la variance réduite devient :

$$\sigma_r^2 = \frac{2}{Pe} \tag{Eq 1. 74}$$

Si l'on remplace  $Pe$  par son expression en fonction du coefficient de dispersion, on trouve :

$$\sigma_r^2 = \frac{2D_L}{uL} \tag{Eq 1. 75}$$

Ce résultat est de la même forme que l'équation 1.5.

## 1.6. Observations expérimentales : Augmentation de la dispersion du traceur réactif par rapport à la dispersion hydrodynamique

Selon la littérature, les prévisions théoriques du comportement d'un soluté réactif dans le milieu, à partir du coefficient de dispersion du traceur de l'eau, ne s'accordent pas toujours avec les résultats expérimentaux. Les courbes de percées présentent une plus grande dispersion que prévue, et parfois même une dissymétrie.

Ce type de constat a été rapporté par Tevissen [TEVISSSEN, 1993] lors de l'étude de la migration du chrome dans une colonne d'alluvions naturelles. Les courbes de percées du chrome hexavalent (chromate), traceur linéairement interactif avec le milieu, présentent après normation au moment d'ordre un, une dispersion et une traînée plus importantes que celles du front du traceur de l'eau.

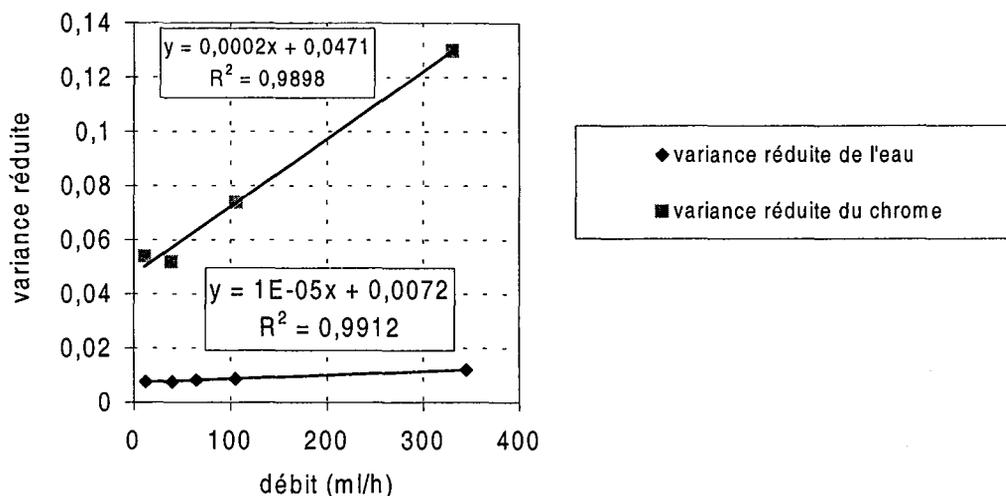
Tevissen a fait varier le débit aussi bien pour le traceur réactif que pour le traceur de l'eau et a mesuré la variance à chaque fois. Il obtient ainsi les points de la figure 1.8. La théorie de la chromatographie linéaire montre, comme nous le verrons à la suite au chapitre 2, qu'il existe une relation linéaire entre le débit et la variance réduite quand une cinétique de transfert existe :

$$\sigma'^2 = \sigma'^2_0 + kQ \quad \text{Eq 1.76}$$

$k$  est une constante qui dépend du temps caractéristique de transfert de matière vers la phase stationnaire et du facteur de capacité. Si le facteur de capacité est nul, cette constante est nulle également.  $\sigma'^2_0$  ne dépend que de l'hydrodynamique. Cette grandeur est équivalente au  $\sigma'^2_{\text{Hyd}}$ .

Dans le cas du traceur de l'eau, l'existence d'une zone d'eau immobile conduit à une relation du même type mais avec une valeur de  $k$  beaucoup plus faible. Mais théoriquement, la valeur de  $\sigma'^2_0$  devrait être la même que celle obtenue avec le traceur réactif. La figure 1.8 montre qu'il n'en est rien, puisque la variance réduite à l'origine des chromates est environ dix fois supérieure à celle du traceur de l'eau.

Tevisse étudie des cinétiques de différentes origines pour l'interprétation de ce phénomène, mais n'obtient pas une explication définitive et quantifiée.

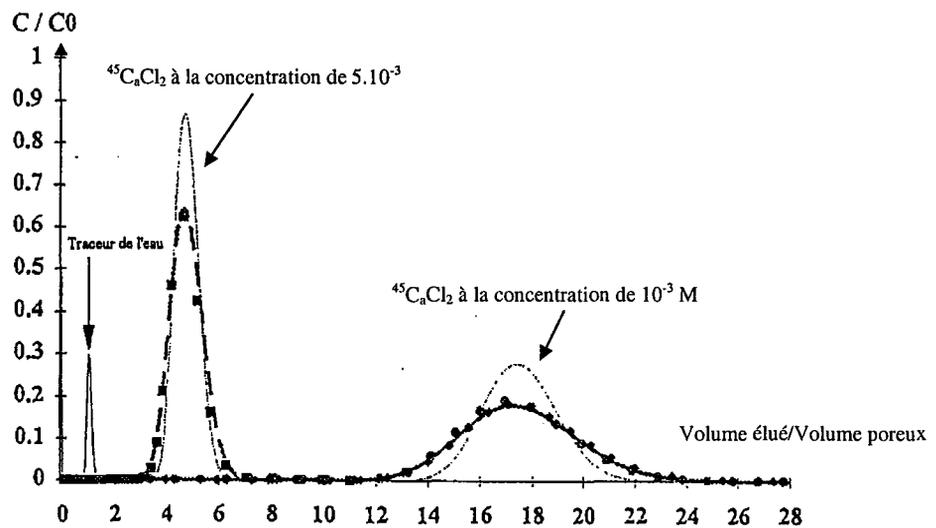


**Figure 1. 8 : variation de la variance réduite de l'eau et du chrome sur la même colonne en fonction du débit : ordonnée à l'origine  $\sigma^2_0$  de la droite de régression de 0,007 pour l'eau et de 0,047 pour le chrome [TEVISSEN, 1993]**

Un autre résultat intéressant a été obtenu par Lefèvre [LEFEVRE, 1996 ; LEFEVRE et al., 1996]. Elle a préparé deux milieux poreux argilo-sableux à partir des mêmes matériaux et en même pourcentages, en modifiant simplement le mode de préparation. Le premier milieu a été préparé par simple mélange de bentonite et de sable de quartz à sec. On obtient alors une colonne où les grains de sable forment un continuum avec de la bentonite entre les grains. Le second milieu a été préparé par voie humide : sable et argiles sont mélangés dans une solution de  $\text{CaCl}_2$ . Cette méthode permet l'adhésion des particules d'argiles sur les grains sans former d'agrégats argileux entre grains. Les grains habituellement blancs apparaissent ainsi jaunes, de la couleur de la bentonite et, après séchage, peuvent être manipulés pour remplir une colonne. Le traceur réactif utilisé est du  $^{45}\text{Ca}$ .

Les résultats expérimentaux sont alors simulés par un modèle de transport utilisant comme valeur de paramètre de dispersion la valeur déduite des expériences de traçage de l'eau. Dans le premier cas (milieu hétérogène), il y a un large écart de dispersion entre les pics

simulés et les pics expérimentaux (Figure 1.9). Dans le cas du milieu homogène (cas humide), il y a superposition (Figure 1.10). Ce fait expérimental particulièrement net est celui qui nous a le plus motivés pour entreprendre une étude expérimentale dans laquelle nous avons contrôlé l'hétérogénéité du mélange.



**Figure 1. 9 : Milieu hétérogène : Comparaison entre les résultats de simulation tenant compte du coefficient de dispersion de l'eau (trait) entre les courbes expérimentales à 1 mL/min à deux concentrations différentes (trait-points) [LEFEVRE, 1996]**

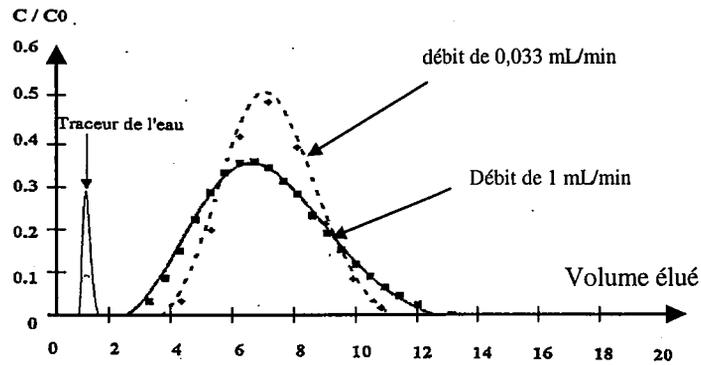


Figure 1. 10 Milieu homogène : Simulation ( trait ) des courbes de percées expérimentales ( points ) du  $^{45}\text{CaCl}_2$   $2.10^{-3}$  M, à deux différents débits avec le coefficient de dispersion de l'eau [LEFEVRE, 1996]

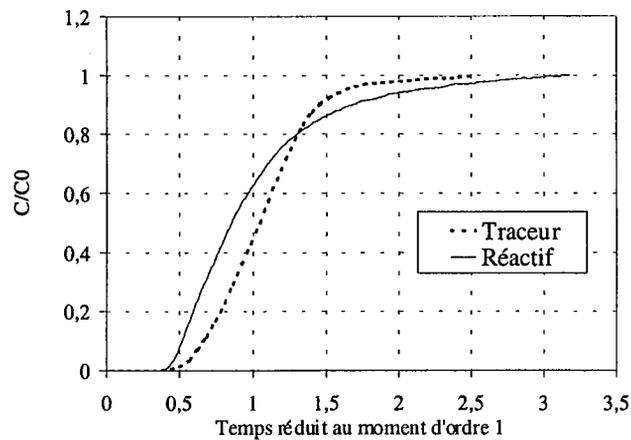


Figure 1. 11 : Comparaison de la courbe de percée du traceur de l'eau et du naphthalène à une concentration de 8% de la solubilité dans l'eau sur le sable organique des Pays Bas [APPERT-COLLIN, 1999]

Les deux précédentes études concernent des solutés ioniques interagissant avec les argiles des milieux. Un autre type d'interaction avec la matrice solide du milieu mais toujours dans le domaine linéaire, présente le même problème. Il s'agit de l'adsorption de solutés organiques apolaires par la matière organique naturelle. C'est le cas des HAP sur un sable organique des Pays Bas [DRIDI-DHAOUADI, 1997 ; APPERT-COLLIN, 1999 ; APPERT-COLLIN et al., 1999], présenté en figure 1.11 où l'on observe un écart important de dispersion entre le traceur et le réactif (naphtalène).

Les études citées ci-dessus sont des exemples de situations où les paramètres du transport de l'eau associés aux paramètres de l'adsorption ne sont pas suffisant pour décrire le transport réactif. On trouve, alors, dans la littérature de nombreux cas où les auteurs, afin d'ajuster un modèle de transport aux résultats expérimentaux, prennent en compte des processus essentiellement cinétiques faisant intervenir un ou plusieurs paramètres supplémentaires.

Lefèvre [LEFEVRE, 1996], par exemple, a simulé dans un premier temps les courbes de percées expérimentales avec un modèle advectif-dispersif à l'équilibre local à trois paramètres : le temps caractéristique de convection, le coefficient de dispersion hydrodynamique et le coefficient de distribution. Dans le cas du mélange homogène, les paramètres hydrodynamiques déterminés par le traceur de l'eau ont pu être utilisés directement pour le traceur réactif (courbe 1.10). Dans le cas du mélange hétérogène, l'ajustement des pics du traceurs réactif n'a pu être obtenu qu'en augmentant le coefficient de dispersion hydrodynamique.

Afin d'affiner la représentation, Lefèvre a proposé de faire intervenir un processus de cinétique de transfert vers des agglomérats d'argiles. Avec cette hypothèse, elle a construit un modèle à quatre paramètres : le temps caractéristique de convection, le facteur de capacité, le coefficient de dispersion hydrodynamique et le temps caractéristique de transfert de matière. Utilisant alors les paramètres du transport du traceur de l'eau, elle a obtenu un excellent ajustement grâce au quatrième paramètre.

Une cinétique plus importante pour un réactif que pour les particules de l'eau est aussi cité par Neretnieks et al. [NERETNIEKS et al., 1982], et Moreno et al. [MORENO et al.,

1985] concernant le transport du césium et du strontium dans des blocs de granite naturellement fissurés. Les auteurs ont observé que l'adsorption des réactifs sur les parois de la fracture était limitée par une diffusion au sein de cette fracture.

La limitation du processus d'adsorption par une cinétique chimique ou physique est également invoquée par Pickens et al. [PICKENS et al., 1981]. Ils ont introduit un terme représentatif d'une cinétique d'adsorption du premier ordre dans le terme de dispersion dans l'équation de transport afin de modéliser la courbe de percée de l' $^{131}\text{I}$  dans un aquifère sableux du Canada. Dridi-Dhaouadi [DRIDI-DHAOUADI,1997] et Appert-Collin [APPERT-COLLIN, 1999] ont utilisé quant à eux pour le transport de HAP dans des milieux naturels un modèle à deux sites : le premier permettant une adsorption linéaire instantanée, alors que l'autre présente une limitation par une cinétique du premier ordre.

## 1.7. Discussion des interprétations données par la littérature

Bien que Lefèvre [LEFEVRE, 1996] ait réussi à représenter la courbe de percée du réactif avec un temps caractéristique de transfert, elle n'a pu trancher quant à l'origine de cette cinétique en absence de mesures de courbes de percées en fonction du débit. D'autre part, la superposition qu'elle a observée entre le modèle à dispersion hydrodynamique importante à l'équilibre local et le modèle à dispersion hydrodynamique avec échange plus important pour le réactif que le traceur inerte, est notée par Villermaux et Antoine [VILLERMAUX et ANTOINE, 1973]. L'introduction d'un terme de cinétique dans l'expression du coefficient de dispersion globale ne permet pas de modifier la structure du modèle. Elle permet seulement d'évaluer son influence lorsqu'elle joue un faible rôle dans le transport, mais sans représenter la forme de la courbe de percée lorsque le rôle de la cinétique est limitant (courbe de percée avec forte traînée).

Le modèle d'échange avec un ou plusieurs sites permet une large représentation des courbes de percées. Son utilisation est donc fréquente mais peu justifiée. Les exemples donnés par Dridi-Dhaouadi [DRIDI-DHAOUADI,1997] et Appert-Collin [APPERT-

COLLIN, 1999] montrent qu'au delà de son utilisation pratique, il évoque des phénomènes mal interprétés.

Appert-Collin [APPERT-COLLIN, 1999] en particulier, a trouvé, grâce à des expériences de transport de HAP dans un sable organique, que le processus d'augmentation de la dispersion des solutés réactifs était directement lié à la nature des sites avec lesquels ils réagissent. Pour cela, il illustre, sur la figure 1.12, trois HAP réagissant selon une loi de partage non linéaire (type Langmuir) avec la matière organique du sol. Les constantes de l'isotherme d'adsorption par contre sont différentes pour les trois composés.

Suivant la théorie de la chromatographie non linéaire, les fronts de percées de ces solutés, en coordonnées réduites, devraient être moins dispersés que celui du traceur de l'eau. Or, on observe une forte dispersion de ces fronts. Cette dispersion est par ailleurs la même pour tous les HAP utilisés. Ce dernier point montre à l'évidence que c'est la nature des sites, voire leur répartition, qui déterminent la dispersion du soluté qui réagit avec eux. D'ailleurs, le milieu fabriqué par Lefèvre par simple mélange d'argile et de quartz, montre une certaine hétérogénéité de la distribution des zones réactives (particules argileuses). Elle sont effectivement regroupées entre les grains quartzueux alors que dans le milieu préparé en humide, elles sont uniformément réparties et collées sur les grains de sable (images en annexe 1).

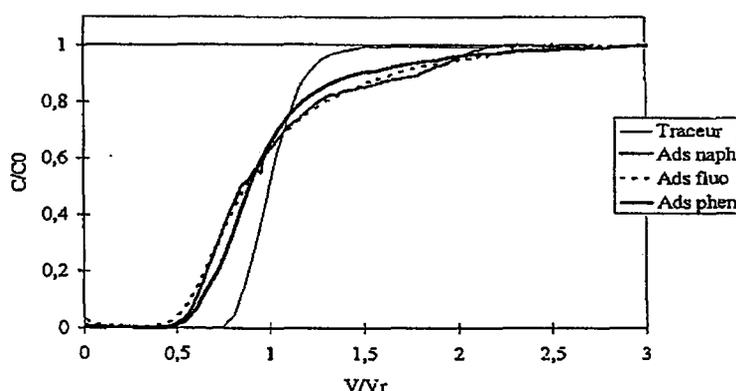


Figure 1. 12 : Comparaison des fronts d'adsorption de 3 HAP, le naphthalène, le phénanthrène et le fluorène à une concentration de 80% de la solubilité dans l'eau, et du traceur ( $\text{CaCl}_2$ )

[APPERT-COLLIN, 1999]

Cette notion d'hétérogénéité des propriétés interactives est généralement abordée dans la littérature hydrogéologique, alors qu'on considère dans les processus chromatographiques une distribution homogène des paramètres aussi bien de l'interaction que du transfert de matière. La distribution des types de sites sur un grain est toutefois prise en compte en catalyse hétérogène, mais l'on revient toujours à une uniformisation à l'échelle du réacteur.

Cependant, il s'avère que l'hétérogénéité chimique (des sites interactifs) peut être à l'origine d'une amplification du phénomène de dispersion pour un traceur réactif, même à l'échelle chromatographique. Les travaux qui y ont été consacrés vont être classés en deux catégories :

➤ *L'hétérogénéité chimique corrélée avec l'hétérogénéité physique*

L'objectif essentiel de ce type d'études est de suivre le panache du soluté par la méthode des moments : le profil de concentration moyenne en fonction du temps et la variance spatiale et/ou temporelle du panache (cf. § 1.3.1) [VAN DER ZEE et VAN RIEMSDIJK, 1987 ; CVETKOVIC et DAGAN, 1994 ; BOSMA et VAN DER ZEE, 1995 ; CVETKOVIC et al., 1998]. Ces études sont malheureusement rarement validées par des résultats expérimentaux, mais l'on retient les travaux de Bellin et Rinaldo [BELLIN et RINALDO, 1995] dans le cas d'adsorption linéaire qui aboutissent à des conclusions intéressantes. L'hétérogénéité chimique est représentée par les auteurs par une distribution aléatoire du facteur de retard. La solution de l'équation de transport par la méthode des moments indique que l'hétérogénéité du facteur de retard influence de façon importante la variance longitudinale du soluté interactif alors qu'elle n'a pas d'effet sur la variance transversale. Cette influence dépend par contre du degré de corrélation avec l'hétérogénéité physique.

➤ *L'hétérogénéité chimique en absence d'hétérogénéité physique*

Ces études sont également rarement confirmées par des résultats expérimentaux. Cependant, les conclusions tirées des solutions analytiques et leurs implications méritent d'être retenues. Il faut noter que même si des processus de transfert de matière sont inclus dans ces modèles, le milieu est considéré physiquement homogène pour deux raisons :

1. soit la dimension du milieu est très petite. Tel est le cas de transport en colonne de laboratoire et donc la conductivité hydraulique est constante. On suppose alors une hétérogénéité chimique unidimensionnelle dans la direction de l'écoulement,
2. soit pour simplifier l'étude, on néglige la variation de la conductivité hydraulique et l'hétérogénéité chimique, dans ce cas, n'est pas forcément unidimensionnelle.

L'étude de Chryssikopoulos et al. [CHRYSIKOPOULOS et al., 1990] tient compte d'un équilibre d'adsorption linéaire dans un milieu hétérogène unidimensionnel. L'hétérogénéité chimique est représentée par une distribution aléatoire quelconque du facteur de retard. Les auteurs expliquent qu'aux temps courts, c'est-à-dire pour des distances parcourues courtes, la dispersion du soluté augmente avec l'hétérogénéité puisque le centre massique du panache avance plus lentement que dans le cas homogène. Lorsque la distance parcourue est beaucoup plus grande que l'échelle de corrélation du facteur de retard, les distributions des temps de rétention dans le cas homogène et hétérogène sont identiques.

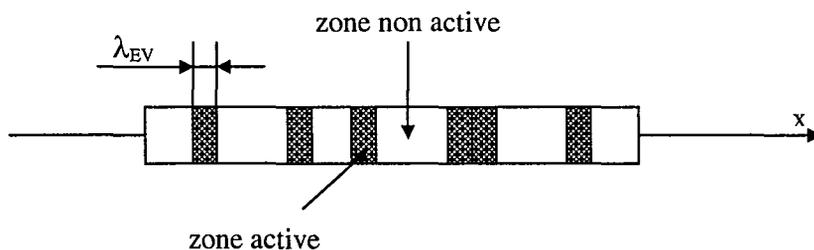
Parmi les rares études validées par des résultats expérimentaux, notons celle de Sugita et Gillham [SUGITA et GILLHAM, 1995]. L'hétérogénéité est représentée par une variation du facteur de retard en raison d'une distribution des tailles des pores. L'approche de modélisation est une approche Eulerienne-Lagrangienne. Le transport non réactif dans un milieu unidimensionnel est déterminé par la méthode des différences finies, alors que le transport réactif est dérivé par la méthode des moments en supposant une distribution log normale du facteur de retard. Les courbes de percées théoriques présentent des points de percée précoces et de longues traînées, même dans un milieu physiquement homogène et sous des conditions d'équilibre de partage.

Pour valider les résultats théoriques, les auteurs ont utilisé différents lits de billes de verre de différentes distributions de tailles des pores, où ils ont injecté le  $^{36}\text{Cl}$  comme traceur de l'eau et le  $^{85}\text{Sr}$  comme traceur réactif. L'hypothèse de l'équilibre local a été vérifiée par une variation de débit qui n'a montré aucune influence sur le comportement des deux traceurs. Cependant, bien que les fronts du traceur de l'eau soient symétriques, la forme des percées du réactif dépend de la variabilité des tailles des pores. Plus celle-ci est importante, plus la percée est asymétrique. Enfin, les dispersivités calculées pour le traceur réactif par le modèle sont

beaucoup plus élevées que celles calculées pour le traceur parfait mais, d'autre part, inférieures aux valeurs réelles obtenues expérimentalement. Ce dernier résultat montre d'après les auteurs, que la variabilité du facteur de retard peut expliquer une grande partie de l'augmentation de la dispersion des fronts d'adsorption de réactifs mais n'en est pas la seule cause.

Venons maintenant aux travaux d'Espinoza et Valocchi [ESPINOZA et VALOCCHI, 1997] qui considèrent un milieu chimiquement hétérogène très proche des systèmes réels que nous avons utilisés. Leur travail sera exposé avec plus de précision et leur résultats reviendront le long de ce manuscrit en comparaison avec les nôtres.

Espinoza et Valocchi ont développé en 1997 un modèle de l'hétérogénéité chimique reposant sur une répartition aléatoire du milieu en bandes transversales actives d'épaisseur  $\lambda_{EV}$  réparties aléatoirement parmi les bandes non actives. (figure 1.13).



**Figure 1. 13: Milieu hétérogène continu réparti en zones actives (largeur  $\lambda_{EV}$ ) dispersées aléatoirement parmi les zones actives**

Les auteurs ont considéré le transport d'un soluté interagissant avec la phase active selon un processus d'adsorption linéaire limitée par une cinétique du premier ordre. Les bilans de matière du soluté dans chaque phase sont donnés par les équations 1.77 et 1.78 où l'on utilise le même coefficient de dispersion longitudinal que pour le cas hydrodynamique.

➤ Phase mobile :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 1. 77}$$

➤ Phase solide :

$$\frac{dS}{dt} = k_{des} [K'_d(x) \times C - S] \quad \text{Eq 1. 78}$$

avec :

$S$  concentration en phase solide relative au volume de la solution aqueuse (unité fréquemment utilisée dans la littérature de l'hydrogéologie).

$K_{des}$  coefficient de désorption.

$K'_d(x)$  coefficient de distribution entre phase solide et phase mobile dans le cas hétérogène défini suivant une distribution aléatoire de Bernoulli par :

$$K'_d(x) = K'_d \Phi(x) \quad \text{Eq 1. 79}$$

où :

$K'_d$  coefficient de distribution volumique, relatif au volume de la zone réactive.

$\Phi(x)$  processus aléatoire de Bernoulli. Cette fonction ne prend que l'une des deux valeurs suivantes :

$$\Phi(x) = 1 \quad \text{avec une probabilité } \gamma_L$$

$$\Phi(x) = 0 \quad \text{avec une probabilité } (1-\gamma_L)$$

Les statistiques de la fonction  $\Phi(x)$  sont :

$$\text{Moyenne sur l'espace : } \bar{\Phi} = \gamma_L$$

$$\text{Variance dans l'espace : } \sigma_\Phi^2 = \bar{\Phi}(1 - \bar{\Phi})$$

$$\text{Echelle de corrélation : } \Lambda = \frac{u\lambda_{EV}}{D_L}$$

Le facteur de retard est aussi une fonction aléatoire de la position dont la moyenne est  $\bar{R}$ , donné par l'expression 1.80.

$$\bar{R} = 1 + K'_d \bar{\Phi} \quad \text{Eq 1. 80}$$

Le facteur de retard moyen s'écrit en fonction du produit  $K'_d \times \bar{\Phi}$ , ce produit est le même que le facteur de capacité global dans l'expression du moment d'ordre un du modèle détaillé. Il est égal au coefficient de distribution volumique relatif initialement à la zone réactive (valeur hétérogène), rapporté au volume global du milieu (valeur homogène).

Par la méthode de la petite perturbation (cf. § 1.3.1) et grâce aux moments temporels, les auteurs déduisent les paramètres effectifs de transport du réactif lorsque  $x$  tend vers l'infini. Ils trouvent :

$$u_r = \frac{u}{\bar{R}} \quad \text{Eq 1. 81}$$

et :

$$D'_{Lr} = \frac{D_L}{\bar{R}} + \frac{\bar{\Phi} K'_d u^2}{\bar{R}^3 D_a} + \frac{D_L \sigma_\Phi^2 K_d'^2}{\bar{R}^3} \left( 1 - e^{-u\Lambda/2D_L} + \frac{u\Lambda}{2D_L} \right) \quad \text{Eq 1. 82}$$

où :

$D_a$  nombre de Damkohler proportionnel à  $k_{des}$ .

La solution analytique est comparée à la solution numérique par la méthode de Monte Carlo qui semble aboutir aux mêmes constats : l'analyse des moments spatiaux et temporels a montré un effet pseudo cinétique ou macro cinétique de l'hétérogénéité même si les conditions d'équilibre local sont supposées. Effectivement, le coefficient de dispersion effectif est la somme de deux termes, le premier correspond au coefficient dans le cas de l'équilibre local et le second correspondant à l'hétérogénéité chimique. on remarque aussi que le terme de dispersion due à la cinétique d'adsorption est indépendant de l'échelle de l'hétérogénéité. Ce résultat implique aussi que la dispersion du soluté évolue dans le temps (ou dans l'espace) avant d'arriver à une valeur asymptotique effective égale à celle du cas homogène. Le même résultat a été rapporté par Chrysiopoulos et al. [CHRYSIKOPOULOS et al., 1990].

## 1.8. Conclusions

L'échelle de l'hétérogénéité qui contrôle le mouvement de l'eau à travers le milieu poreux détermine la valeur du coefficient de dispersion hydrodynamique. Tant que cette échelle reste dominante, on peut utiliser un coefficient de dispersion lié à la variance temporelle de la distribution de concentration du traceur de l'eau et constant quelle que soit la longueur. Dans le cas du traceur linéairement réactif, on utilise ce même coefficient dans l'équation de transport. On obtient aussi un coefficient de dispersion réactive effectif constant qui exprime la superposition simple de transport et d'interaction. Il engendre un plus grand étalement des courbes de percées du réactif par rapport aux courbes du traceur de l'eau.

Les résultats de la littérature montrent cependant que le coefficient de dispersion effectif du traceur réactif est, dans certains cas, supérieur à celui que prévoit le rapport du coefficient de dispersion hydrodynamique au facteur du retard. Mais cette affirmation demande à être vérifiée et quantifiée, ce qui fait l'objectif principal de notre étude.

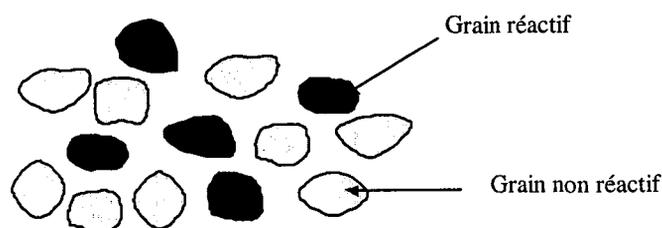
La quantification d'un paramètre représentatif de la dispersion réactive ne dépendant plus ou pas seulement de la dispersion hydrodynamique, est fonction de la conceptualisation des processus microscopiques et de la géométrie du milieu. Nous tentons justement par ce travail, de contribuer à la compréhension de l'origine de l'augmentation de la dispersion d'un réactif par rapport à ce que prévoit l'équation de transport classique.

Parmi les causes citées par les études précédentes, l'hétérogénéité chimique du milieu à l'échelle de l'agrégat, nous paraît un facteur influençant possible. L'observation d'Appert-Collin [APPERT-COLLIN, 1999] sur la similitude du transport de trois HAP différents sur le même sable naturel peut effectivement être une preuve que le comportement du traceur réactif est influencé par la nature chimique du milieu.

On conçoit la relation entre l'hétérogénéité chimique et la dispersion de la manière suivante : si l'échelle d'hétérogénéité des sites avec lesquels le traceur réactif interagit est inférieure à l'échelle hydrodynamique, l'utilisation du coefficient de dispersion de l'eau est possible. Si, au contraire, il existe une échelle d'hétérogénéité de longueur supérieure à celle

de l'échelle hydrodynamique, cette approche n'est plus valable, et donc le coefficient de dispersion utilisé dans l'équation de transport devient plus important que celui de l'eau.

Notre méthodologie est donc d'inclure les effets d'une hétérogénéité chimique contrôlée dans les processus de la chromatographie linéaire. Il s'agit plus précisément de déterminer une corrélation entre une grandeur représentative de l'hétérogénéité chimique et l'étalement d'une courbe de percée d'un soluté organique apolaire, retenu par la matière organique du milieu. L'hétérogénéité chimique est représentée par la présence de grains réactifs dispersés au milieu d'autres grains inertes. C'est une hétérogénéité à l'échelle d'un agrégat comme le montre la figure 1.14.



**Figure 1. 14 : Dispersion des grains réactifs parmi les grains inerte :  
hétérogénéité chimique à l'échelle de l'agrégat**

L'hétérogénéité chimique à cette échelle n'a jusqu' alors pas été prise en considération dans la modélisation du transport réactif en colonnes chromatographiques. L'intérêt de l'étude à cette échelle est d'obtenir des résultats extrapolables à l'échelle du terrain, sachant qu'à cette dimension l'hétérogénéité chimique n'est jamais absente.

Le chapitre suivant présente la méthodologie expérimentale et les outils d'exploitation et de modélisation utilisés au cours de ce travail. L'approche de modélisation consiste en une méthode discontinue basée sur la discrétisation de l'équation de transport convectif-dispersif en éléments successifs (étages) de taille identique, VER. L'observation expérimentale de la nature de l'interaction propre avec les grains réactifs est présentée en milieux chimiquement homogènes dans une deuxième partie du chapitre. Le transport en milieux poreux est présenté

au chapitre 3 en examinant les différents paramètres pouvant influencer la relation entre la dispersion et l'hétérogénéité chimique. Enfin, les résultats expérimentaux sont comparés aux modèles de transport proposés en chapitre 4.

## Chapitre 2

## Chapitre 2 : Méthodes expérimentales, théoriques et étude préliminaire

### Sommaire du chapitre 2

<b>PARTIE I : METHODES EXPERIMENTALES ET OUTILS THEORIQUES D'EXPLOITATION.....</b>	<b>71</b>
<b>2.1. METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>73</b>
2.1.1. Matériaux composant les milieux poreux modèles et traceurs.....	73
2.1.2. Montage expérimental.....	75
2.1.3. Détermination expérimentale des distributions de concentration et méthode d'exploitation.....	76
<b>2.2. APPROCHE DISCRETE DE MODELISATION DU TRANSPORT EN MILIEUX POREUX.....</b>	<b>80</b>
2.2.1. Modélisation de l'hydrodynamique.....	82
2.2.2. Modélisation du transport d'un traceur linéairement interactif en milieu chimiquement homogène.....	89
<b>2.3. CONCLUSION.....</b>	<b>96</b>
<b>PARTIE II : CARACTERISATION DE L'INTERACTION DU TOLUENE AVEC LA PHASE REACTIVE.....</b>	<b>98</b>
<b>2.4. PARTAGE DE SOLUTES ORGANIQUES ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE ET LA MATIERE ORGANIQUE DES SOLS NATURELS.....</b>	<b>98</b>
<b>2.5. MESURE DE L'ISOTHERME D'ABSORPTION DU TOLUENE SUR LE CHROMOSORB IMPREGNE DE HMN :.....</b>	<b>100</b>
<b>2.6. COMPARAISON ENTRE L'ABSORPTION DU TOLUENE PAR LE HMN ET SON ADSORPTION PAR LA MATIERE ORGANIQUE D'UN SOL NATUREL.....</b>	<b>104</b>
<b>2.7. TRANSPORT DU TOLUENE EN MILIEU HOMOGENE.....</b>	<b>106</b>
<b>2.8. CONCLUSION.....</b>	<b>112</b>

## Partie I : Méthodes expérimentales et outils théoriques d'exploitation

A l'issue de la revue bibliographique et de la discussion présentées dans le chapitre premier, nous étudions par voie expérimentale la relation hétérogénéité chimique – dispersion réactive sur des milieux chimiquement hétérogènes artificiels. La méthode consiste à comparer, suivant un protocole expérimental de chromatographie éluto-frontale, les fronts de percée d'un traceur linéairement interactif aux fronts de percée d'un traceur de l'eau. La comparaison est réalisée en représentant ces fronts en temps normés au moment d'ordre un correspondant. Quant à l'exploitation des résultats, elle est basée sur le principe de la distribution des temps de séjour. On rappelle les définitions représentant la dispersion hydrodynamique et réactive, et utilisées le long de ce travail en les liant aux informations principales fournies par la méthode de la distribution des temps de séjour. Rappelons que l'on considère un modèle d'écoulement unidimensionnel.

- Coefficient de dispersion hydrodynamique varie linéairement avec la vitesse d'écoulement, comportement vérifié pour les débits expérimentés où  $Re$  du grain est supérieur à  $10^{-3}$  :

$$D_L = \alpha_L u$$

où :

$\alpha_L$      dispersivité.

$u$         vitesse moyenne de pore.

- Vitesse effective de déplacement des molécules du réactif dans le cas linéaire homogène :

$$u_r = \frac{u}{R}$$

où :

$R$         facteur de retard donné par :

$$R = 1 + K'$$

$K'$         facteur de capacité

- Coefficient de dispersion effectif pour le réactif dans le cas homogène :

$$D_{Lr} = \frac{D_L}{R} = \alpha_L u_r$$

- variance et variance réduite temporelles pour l'eau :

$$\sigma^2 = \frac{2\langle t_s \rangle^2 D_L}{uL} + \sigma_{\text{Transfert}}^2$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\langle t_s \rangle^2}$$

où :

$\langle t_s \rangle$  temps de séjour moyen du traceur de l'eau.

d'où :

$$\sigma'^2 = \frac{2D_L}{uL} + \sigma'^2_{\text{Transfert}}$$

- variance et variance réduite temporelles pour le réactif :

$$\sigma_r^2 = \frac{2\mu_1^2 D_L}{uL} + \sigma_{r,\text{Transfert}}^2$$

$$\sigma_r'^2 = \frac{2D_L}{uL} + \sigma_{r,\text{Transfert}}'^2$$

où :

$\mu_1$  temps de rétention moyen du traceur réactif.

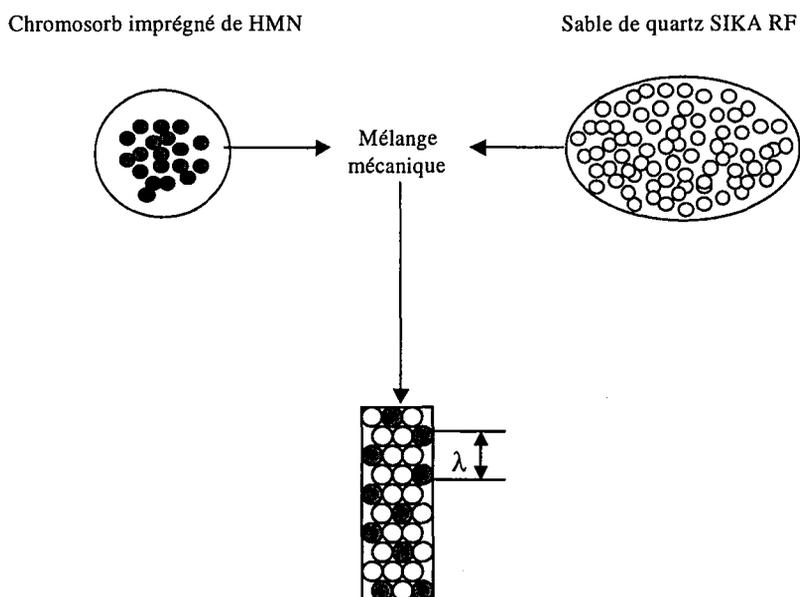
$\sigma'^2$  et  $\sigma_r'^2$  seront les paramètres représentant respectivement la dispersion du traceur de l'eau et du traceur réactif que nous étudierons. On les nommera dans la suite dispersion de percée. Cela justifie la considération de la distribution temporelle de la concentration en sortie du milieu seulement, plus facile à obtenir expérimentalement. Elle sera modélisée par une approche discrète.

## 2.1. Méthodes expérimentales

### 2.1.1. Matériaux composant les milieux poreux modèles et traceurs

Nous utilisons deux catégories de milieux poreux modèles. Des milieux réactifs homogènes et des milieux hétérogènes. Les premiers constitués d'une seule phase réactive, servent à caractériser l'interaction proprement dite avec le traceur interactif, et en particulier à mettre en évidence une éventuelle limitation par une cinétique de diffusion. La seconde catégorie de milieux poreux est constituée de deux types de grains de même granulométrie : des grains réactifs et des grains inertes. La proportion des grains réactifs détermine le degré de l'hétérogénéité chimique du milieu. Plus ils sont nombreux, plus ils sont proches les uns des autres et moins le milieu est hétérogène. L'échelle de l'hétérogénéité chimique que l'on notera  $\lambda$ , est représentée alors par la distance moyenne entre deux grains réactifs successifs dans la direction longitudinale. La figure 2.1 illustre le mélange des deux types de grains.

Le choix des phases constituant les milieux modèles détermine le choix des traceurs inerte et interactif. Plusieurs matériaux ont été testés (mélange sable de quartz/agglomérats d'argiles, mélange sable de quartz/agglomérats de complexe argilo-humique, mélange billes de verre/agglomérats de complexe argilo-humique), mais ils présentent tous une instabilité lorsque ils sont percolés par le liquide. Le système final est plus stable. Il s'agit d'un sable naturel de quartz (appelé SIKA RF) comme phase inerte, et d'un support solide très poreux (chromosorb, un copolymère de styrène et de divinylbenzène) imprégné par une huile (heptaméthylnonane : HMN) comme phase réactive. L'imprégnation est réalisée en répartissant l'huile en gouttes sur un tas de chromosorb et en homogénéisant la répartition grâce à une spatule. Les grains poreux du chromosorb absorbent si bien l'huile que l'enceinte de préparation ne garde aucune trace de HMN. Tout le HMN est alors fixé à l'intérieur des grains plutôt qu'adsorbé en surface. Ceci nous permet de bien maîtriser l'échelle de l'hétérogénéité chimique.



**Figure 2. 1 : Fabrication de milieu hétérogène modèle avec grandeur représentative de l'hétérogénéité,  $\lambda$**

Ce système présente toutefois des inconvénients engendrés par la porosité importante du chromosorb. Pourtant c'est grâce à elle qu'il est utilisé comme support de phase organique stationnaire en chromatographie. Cette forte porosité peut engendrer un problème de double porosité, mais aussi une limitation de l'imprégnation par le HMN. Le taux d'imprégnation limite étant de l'ordre de 1,84 mL de HMN par gramme de chromosorb (1,25 g HMN/g chromosorb), il est impératif de le respecter afin d'éviter l'entraînement du HMN par la phase mobile.

Les traceurs choisis sont un traceur ionique,  $\text{CaCl}_2$ , comme traceur inerte et un traceur organique apolaire, le toluène, comme traceur réactif. On regroupe les propriétés des matériaux et solutions utilisés dans le tableau 2.1

Tableau 2. 1: Propriétés des matériaux et produits utilisés

Sable de silice SIKA RF	Pureté à 99%. Masse volumique : $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$ . Diamètre médian en volume $\approx 450 \text{ }\mu\text{m}$ (annexe 2). Non poreux.
Chromosorb W/AW-DMCS	Copolymère de styrène et de divinylbenzène, utilisée en chromatographie liquide-liquide dans le but de fixer la phase stationnaire. Lavée à l'acide et traitée au DiMéthylDiChloroSilane (DMCS). masse volumique apparente : $\rho_a = 0,505 \text{ g/cm}^3$ . Diamètre moyen : $180 \text{ }\mu\text{m} \leq d_p \leq 250 \text{ }\mu\text{m}$ . Porosité interne $\approx 0,93$ .
HMN (Heptaméthylnonane)	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ Masse volumique : $d = 0,793 \text{ g/mL}$ .
Toluène	$\text{C}_7\text{H}_8$ , traceur organique réactif avec le HMN. Solubilité dans l'eau à $25^\circ \text{ C}$ : $S_w = 515 \text{ mg/L}$ ( $5,6 \cdot 10^{-3}$ mole/L).
Solutions de $\text{CaCl}_2$ à $10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Masse volumique : $d \approx 1 \text{ g/mL}$ , solution de fond et traceur de l'eau, respectivement.

### 2.1.2. Montage expérimental

On utilise un protocole expérimental de chromatographie éluoto-frontale illustré sur la figure 2.2. Il se compose d'une pompe HPLC, d'une colonne en verre à hauteur de lit ajustable grâce à deux pistons, d'un court-circuit aux extrémités de la colonne, d'un conductimètre et d'un détecteur U.V en ligne. Le corps de la pompe (pistons et frittés) est en acier inoxydable afin d'éviter l'adsorption du traceur organique. Les tuyaux et les vannes sont en téflon mais leur faible surface d'échange permet d'y négliger le phénomène d'adsorption.

L'hydrodynamique est connue grâce à la mesure en ligne de la conductivité électrique de la solution du traceur de l'eau,  $\text{CaCl}_2$ . La concentration du toluène à la sortie de la colonne est suivie en continu par détection U.V. à 259 nm.

La colonne garnie d'un milieu poreux donné et insérée dans le montage est purgée au  $\text{CO}_2$  afin de chasser l'air qui s'y trouve, puis alimentée en solution de fond (solution de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-3}$  M) dans laquelle le  $\text{CO}_2$  est dissous. Le milieu est alors parfaitement saturé en liquide.

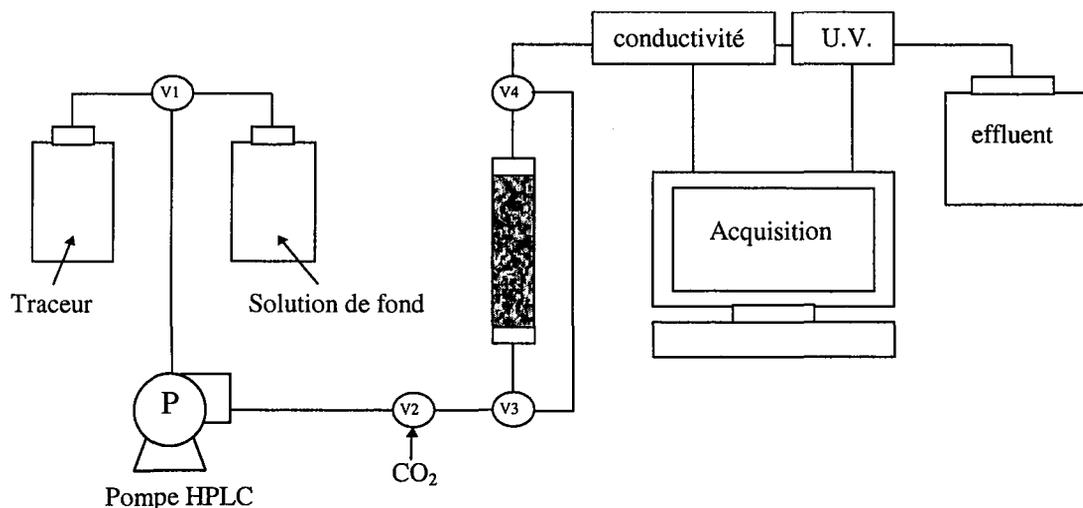


Figure 2. 2 : Montage expérimental de chromatographie utilisé pour la réalisation des expériences en milieux chimiquement homogènes et hétérogènes

### 2.1.3. Détermination expérimentale des distributions de concentration et méthode d'exploitation

La méthode expérimentale consiste à injecter une solution de traceur (réactif ou non) dans le milieu poreux sujet à une percolation permanente par la solution de fond, et à suivre la concentration du traceur dans le fluide de sortie par une propriété physique caractéristique (conductivité pour le traceur ionique et absorption U.V. pour le traceur organique). Les deux injections le plus souvent utilisées sont :

- a. Injection-impulsion (ou injection Dirac) : C'est une injection instantanée du traceur à l'entrée du système. En pratique, le temps d'injection doit être inférieur à 1% de l'estimation du temps de séjour moyen, pour que le mode d'injection soit assimilé à un Dirac.
- b. Injection-échelon, purge-échelon : ce type d'injection est utile en cas de sensibilité limitée des détecteurs. L'injection est réalisée en faisant passer instantanément, à l'entrée de la colonne, la concentration du traceur d'une valeur nulle (ou minimale dans le cas d'injection et maximale dans le cas de purge) à une valeur  $C_0$  (maximale dans le cas d'injection et minimale dans le cas de purge). La courbe obtenue en fonction du temps est appelée courbe  $F(t) = C(t)/C_0$ . Lorsque le traceur est réactif avec le milieu, la courbe  $F(t)$  représente son front d'adsorption (désorption en cas de purge).

Pour avoir directement accès à la capacité de fixation du milieu, nous avons choisi l'injection du type échelon. La solution de fond est une solution de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-3}$  M, traversant la colonne en permanence, le traceur de l'eau est une solution de  $\text{CaCl}_2$   $2.10^{-3}$  M. Le toluène est injecté à 10% de la solubilité dans l'eau afin d'assurer une adsorption dans le domaine linéaire (voir la deuxième partie de ce chapitre).

L'exploitation des résultats expérimentaux suit la méthode de la distribution des temps de séjour. Le concept est généralement utilisé pour la description du comportement global des réacteurs à lit fixe. Il est aussi bien appliqué à l'étude de l'hydrodynamique qu'au déplacement d'un soluté interagissant avec le milieu poreux. Ainsi, dans le cas de l'hydrodynamique, la Distribution est dite Distributions des Temps de Séjours (DTS), dans le second cas, elle est dite Distribution des Temps de Réention (DTR). La méthode repose, pour un fluide incompressible, sur les hypothèses suivantes :

1. Le système étudié est un milieu poreux possédant une seule entrée et une seule sortie (sans fuites).
2. Le fluide est en régime d'écoulement permanent et est uniformément réparti à l'entrée sur la section de l'écoulement selon un profil de vitesse plat.

3. L'écoulement à l'entrée et à la sortie se fait par convection forcée sans mélange en retour ni diffusion (hypothèse généralement vérifiée en colonne de laboratoire de faibles dimensions de tuyaux d'entrée et de sortie).
4. Le milieu ne doit pas évoluer au cours du temps (reproductibilité des résultats).

On définit la distribution des temps de séjours  $E(t)$  (signal de sortie en cas d'injection-impulsion) comme la fraction de débit de sortie contenant les molécules ayant séjourné durant un temps compris entre  $t$  et  $t + dt$  dans le milieu.  $E(t)$  peut aussi être assimilée à la densité de probabilité du temps de séjour dans le débit de sortie [VILLERMAUX, 1993], puisqu'elle vérifie la condition :

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad \text{Eq 2. 1}$$

Comme pour chaque distribution statistique, on définit les moments d'ordre  $i$ ,  $\mu_i$ , de la DTS par :

$$\mu_i = \int_0^{\infty} t^i E(t) dt \quad \text{Eq 2. 2}$$

En particulier,  $\mu_1$ , la moyenne de la distribution, appelé temps de séjour moyen des molécules dans le réacteur.

Et les moments centrés d'ordre  $i$ ,  $\mu'_i$ , par :

$$\mu'_i = \int_0^t (t - \mu_1)^i E(t) dt \quad \text{Eq 2. 3}$$

En particulier,  $\mu'_2 = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$ , la variance de la distribution. Elle caractérise sa dispersion autour de la moyenne  $\mu_1$ .

Le mode d'injection que nous avons choisi donne accès à la distribution  $F(t)$  qui n'est rien d'autre que l'intégrale de la fonction  $E(t)$  :

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad \text{Eq 2. 4}$$

Les relations 2.2, 2.3 et 2.4 permettent d'écrire  $\mu_1$  et  $\sigma^2$  en fonction de  $F(t)$  comme :

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} (1 - F(t)) dt \quad \text{Eq 2. 5}$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} 2t(1 - F(t)) dt - \mu_1^2 \quad \text{Eq 2. 6}$$

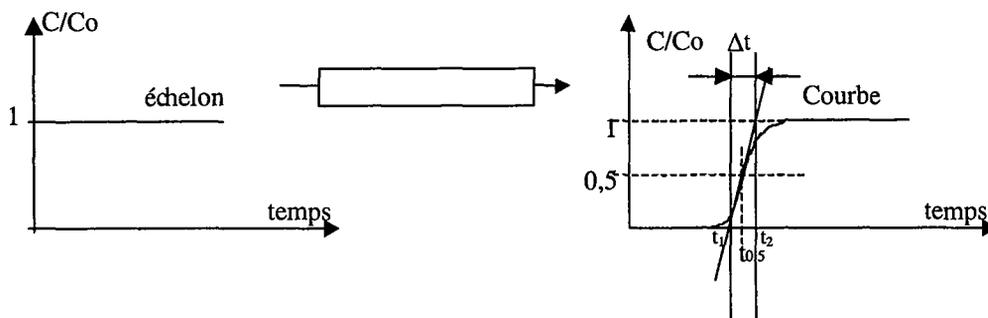
Lorsque la distribution est symétrique, les moments sont obtenus graphiquement selon les équations 2.7 et 2.8, et la figure 2.3 :

$$\mu_1 = t_{0,5} \quad \text{Eq 2. 7}$$

$$\sigma^2 = \frac{(\Delta t)^2}{2\pi} \quad \text{Eq 2. 8}$$

où  $\Delta t$  est obtenu en traçant la tangente la courbe de percée, il est donné par :

$$\Delta t = t_2 - t_1$$



**Figure 2. 3 : Réponses en sortie de colonne à une injection échelon d'un traceur :  
détermination graphique du moment d'ordre un et du moment centré d'ordre deux**

## 2.2. Approche discrète de modélisation du transport en milieux poreux

On utilise une approche systémique discrète qui fournit des informations globales sur l'hydrodynamique mais suffisantes pour décrire le comportement de solutés transportés en milieu poreux [VILLERMAUX, 1981]. La méthode consiste à diviser le milieu, de longueur  $L$  et de section  $A$ , en  $J$  éléments successifs, appelés mélangeurs, de taille finie identique. Chaque mélangeur contient deux phases, l'une mobile et de composition uniforme, l'autre stationnaire de composition uniforme ou non et échangeant du soluté avec la première selon un processus d'adsorption réversible, limité ou non par une cinétique d'origine physique ou chimique.

La taille du mélangeur est égale au volume représentatif de l'hydrodynamique,  $VER$ , tel que :

$$VER = \frac{V}{J} \quad \text{Eq 2.9}$$

où  $V$  représente le volume du lit.

La taille du  $VER$  se réduit à sa longueur,  $L/J$ , qui représente en chromatographie la hauteur équivalente à un étage théorique (HET).

Le principe de l'approche discrète est basé sur la représentation d'un écoulement piston-dispersif par une série d'un nombre fini de mélangeurs parfaits. L'écart par rapport au comportement piston idéal, quantifié dans l'approche continue par l'introduction du coefficient de dispersion axiale, est représenté dans la méthode discrète par le nombre  $J$  (figure 2.4).

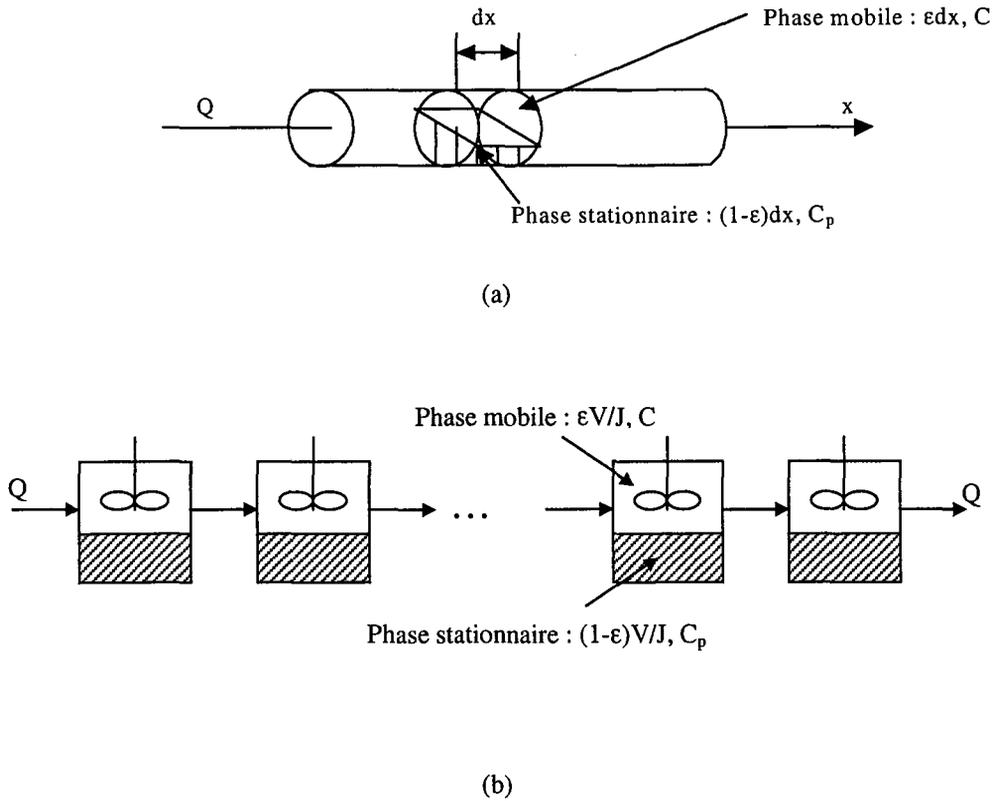


Figure 2. 3 : Représentation d'un milieu poreux selon l'approche systémique : (a): réacteur piston avec dispersion axiale ; (b) : cascade de J mélangeurs

Définissons les paramètres géométriques du système [SARDIN, 1993 ; SARDIN et al., 1991] :

- $\varepsilon_T$  porosité totale du milieu.
- $\varepsilon$  porosité du milieu externe aux grains.
- $\varepsilon_{in}$  porosité interne des grains.
- $\theta_m$  fraction de volume de liquide mobile rapportée au volume du lit.
- $\theta_{im}$  fraction de volume de liquide immobile rapportée au volume du lit.
- $f_s$  fraction de volume de solide rapportée au volume du lit.
- $\beta_{im}$  fraction de volume de liquide immobile à l'intérieur de l'agrégat, rapportée au volume de l'agrégat.
- $\rho_a$  masse volumique apparente du solide.

$\rho$  masse volumique réelle du solide.

Avec :

$$\varepsilon_T = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_{in} \quad \text{Eq 2.10}$$

$$\rho_a = (1 - \varepsilon)\rho \quad \text{Eq 2.11}$$

$$\varepsilon_T + f_s = 1 \quad \text{Eq 2.12}$$

Lorsque le milieu est saturé, la porosité totale est entièrement occupée par le liquide et l'on a :

$$\varepsilon_T = \theta_m + \theta_{im} \quad \text{Eq 2.13}$$

Le protocole expérimental utilisé nous permet d'assurer la saturation du milieu et l'on considérera toujours l'équation 2.13.

### **Remarque**

*Il ne faut pas confondre la porosité interne des grains et la fraction de liquide immobile à l'intérieur de l'agrégat constitué d'un ensemble de grains poreux ou non. Comme les milieux utilisés dans l'étude de l'hétérogénéité sont constitués en majorité de grains de sable non poreux, nous négligerons la porosité interne des grains de chromosorb, et la porosité totale  $\varepsilon_T$  se réduit à la porosité externe aux grains  $\varepsilon$ . Cela n'empêche pas l'éventualité de présence d'une certaine fraction  $\beta_{im}$  de liquide immobile dans l'agrégat.*

## **2.2.1. Modélisation de l'hydrodynamique**

Dans cette approche, l'équation de transport est obtenue à partir des bilans de matière dans chaque phase liquide du mélangeur en incorporant les échanges du traceur de l'eau entre ces phases. On rencontre deux situations :

- Le cas où toute la fraction de liquide est soumise à l'écoulement convectif. L'équation 2.13 devient alors :

$$\varepsilon = \theta_m$$

Eq 2. 14

Le modèle hydrodynamique est alors un modèle des mélangeurs en cascade (MC) à deux paramètres, en l'occurrence le temps caractéristique de convection,  $t_m$ , et le nombre de mélangeurs,  $J$ .

- Le cas où une fraction de liquide est stagnante et échange de la matière avec la fraction mobile selon un processus de transfert de matière. On tient compte dans ce cas de l'équation 2.13 mais avec  $\varepsilon_T = \varepsilon$ . Le modèle, dit modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE), nécessite l'introduction des deux autres paramètres : le temps caractéristique de transfert de matière,  $t_M$ , et le rapport des fractions liquides immobile et mobile,  $K_{im}$ , défini par :

$$K_{im} = \frac{\theta_{im}}{\theta_m}$$

Eq 2. 15

Une fois les bilans de matière écrits et l'équation de transport déduite, la résolution du problème, et donc la déduction de  $E(t)$  en sortie de colonne, est obtenue en utilisant la transformée de Laplace. Elle conduit à l'écriture de la fonction de transfert entre cette concentration à la sortie et la concentration à l'entrée. La solution analytique en temps réel est obtenue en appliquant la transformée de Fourier–Melin.

Dès que la fonction de transfert devient quelque peu complexe, on utilise une méthode numérique, la transformée de Fourier rapide. Elle est à la base du code de calcul CHROMATO, écrit au sein de l'équipe de recherche par D. Schweich en FORTRAN. Développé à partir des différentes écritures de l'équation d'échange comme :

- un transfert du premier ordre à un site,
- un transfert du premier ordre multisite discret ou continu, ou
- un transfert externe et transfert interne suivant la loi de Fick,

il permet de représenter différentes situations de transport et d'interaction linéaire. Il permet d'obtenir aussi des chromatogrammes théoriques à partir des valeurs des paramètres du modèle choisi, ou au contraire d'optimiser les paramètres du modèle à partir de résultats

expérimentaux. Il sera appliqué dans ce travail pour l'optimisation des DTS et des DTR expérimentales, aussi bien dans le cas homogène qu'hétérogène.

### Remarque

Le temps de séjour moyen et le temps caractéristique de convection notés respectivement dans le chapitre un  $\langle t_s \rangle$  et  $\langle t_m \rangle$  seront notés dorénavant  $t_s$  et  $t_m$ , maintenant que l'on sait que ce sont des grandeurs moyennées sur l'ensemble des molécules du traceur.

#### 2.2.1.1 Modèle des Mélangeurs en Cascade (MC) : dispersion hydrodynamique pure

Le bilan de matière pour un traceur de l'eau s'écrit dans un mélangeur de rang  $k$  représenté sur la figure 2.4 :

$$QC_{k-1} = QC_k + \varepsilon \frac{V}{J} \frac{dC_k}{dt} \quad \text{Eq 2. 16}$$

où :

$Q$  débit d'écoulement du fluide.

$C_k$  concentration du soluté dans le fluide mobile et à la sortie du mélangeur  $k$ .

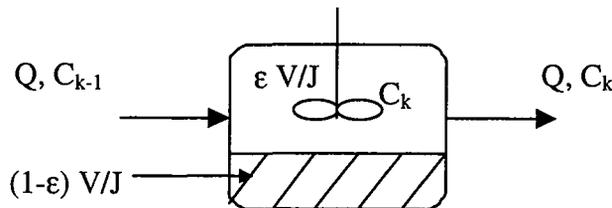


Figure 2. 4 : Schéma représentatif d'un mélangeur de rang  $k$  d'une série de  $J$  mélangeurs

La fonction de transfert  $g_k(s)$  dans le mélangeur  $k$  est :

$$g_k(s) = \frac{\bar{C}_k}{\bar{C}_{k-1}} = \left[ 1 + \frac{t_m s}{J} \right]^{-1} \quad \text{Eq 2. 17}$$

où :

$\bar{C}_k$  transformée de Laplace de la concentration du mélangeur  $k$ .

$t_m$  temps caractéristique de convection, défini ici par :

$$t_m = \frac{\varepsilon V}{Q} \quad \text{Eq 2. 18}$$

Pour une cascade de  $J$  mélangeurs, on obtient la fonction de transfert globale,  $G(s)$  :

$$G(s) = \frac{\bar{C}_J}{\bar{C}_0} = \left[ 1 + \frac{t_m s}{J} \right]^{-J} \quad \text{Eq 2. 19}$$

où :

$\bar{C}_J$  transformée de Laplace de la concentration à la sortie de la colonne.

$\bar{C}_0$  transformée de Laplace de la concentration à l'entrée de la colonne.

Les moments de  $E(t)$  sont donnés par la relation de Van Der Laan (cf. chapitre 1, Eq. 1.49) :

➤ Le moment d'ordre un ou encore le temps de séjour moyen :  $t_s = t_m$  Eq 2. 20

➤ Le moment d'ordre deux centré :  $\sigma^2 = \frac{t_m^2}{J}$  Eq 2. 21

➤ La variance réduite :  $\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{\mu_1^2} = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{1}{J}$  Eq 2. 22

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'approche continue (§ 1.3.1.3) nous permet d'écrire :

$$\sigma'^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} (1 - e^{-Pe}) \quad \text{Eq 2. 23}$$

Pour un nombre de Péclet supérieur ou égal à 20,  $\sigma'^2$  se réduit à :

$$\sigma'^2 \approx \frac{2}{Pe} \tag{Eq 2. 24}$$

La comparaison entre les relation 2.22 et 2.24 nous permet d'écrire :

$$J = \frac{Pe}{2} = \frac{uL}{2D_L} \tag{Eq 2. 25}$$

Villiermaux [VILLERMAUX, 1981] précise que le meilleur ajustement entre les deux modèles est obtenu par  $J = \frac{Pe}{2} - 1$

**2.2.1.2. Modèle des Mélangeurs en Cascade avec Echange (MCE) :  
présence de zone liquide stagnante**

Dans le paragraphe précédent, on suppose que le mélange est uniforme dans toute la zone fluide. Cette fois-ci, afin de mieux approcher le comportement réel d'une colonne de chromatographie, on considère une fraction de fluide immobile,  $\theta_{im}$ , et une fraction de fluide mobile,  $\theta_m$ . La composition dans chaque zone fluide est uniforme dans un VER. Le seul échange de matière entre les deux zones se fait par un transfert de matière selon une loi simplifiée du premier ordre. On trouve sur la figure 2.5 une illustration d'un mélangeur d'ordre k avec les différentes zones et compositions.

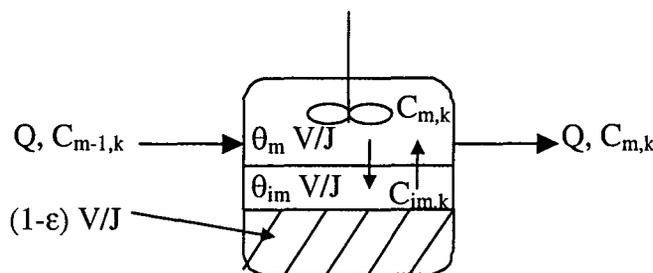


Figure 2. 5 : Schéma représentatif d'un mélangeur contenant une fraction liquide immobile échangeant de la matière avec la fraction de liquide mobile par un processus de transfert de matière

Les bilans de matière dans la cellule k s'écrivent :

$$\text{Phase fluide mobile : } QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \frac{\theta_m V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \frac{k_M V}{J} (C_{m,k} - C_{im,k}) \quad \text{Eq 2. 26}$$

$$\text{Phase fluide immobile : } \theta_{im} \frac{dC_{im,k}}{dt} = k_M (C_{m,k} - C_{im,k}) \quad \text{Eq 2. 27}$$

Où :

$C_{m,k}$  concentration en phase liquide mobile dans le mélangeur k.

$C_{im,k}$  concentration en phase liquide immobile dans le mélangeur k.

$k_M$  coefficient de transfert de matière.

La résolution du système des équations Eq 2.29 et 2.30 dans le domaine de Laplace permet d'écrire la fonction de transfert pour une cascade de J mélangeurs :

$$G(s) = \frac{\bar{C}_J}{C_0} = \left[ 1 + \frac{st_m}{J} (1 + M(s)) \right]^{-J} \quad \text{Eq 2. 28}$$

$$\text{avec : } t_m = \frac{\theta_m V}{Q} \quad \text{Eq 2. 29}$$

$$M(s) = \frac{\theta_{im} \bar{C}_{im,k}}{\theta_m \bar{C}_{m,k}} = K_{im} \frac{\bar{C}_{im,k}}{\bar{C}_{m,k}} \quad \text{Eq 2. 30}$$

où :

$\bar{C}_{im}$  la transformée de Laplace de  $C_{im}$ .

$\bar{C}_m$  la transformée de Laplace de  $C_m$ .

On définit,  $t_M$ , le temps caractéristique de transfert de matière comme :

$$t_M = \frac{\theta_{im}}{k_M} \quad \text{Eq 2. 31}$$

M(s) devient :

$$M(s) = \frac{K_{im}}{1 + st_M} \quad \text{Eq 2. 32}$$

Le calcul des moments de la DTS donne alors :

$$t_s = t_m (1 + M(0)) = t_m (1 + K_{im}) \quad \text{Eq 2. 33}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sigma^2}{\mu_1^2} = \frac{1}{J} - \frac{2M'(0)}{(1 + M(0))t_s} \frac{1}{J} = \frac{1}{J} + \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} \frac{t_M}{t_s} \quad \text{Eq 2. 34}$$

où  $M(0)$  et  $M'(0)$  sont respectivement les valeurs de la fonction  $M(s)$  et de sa fonction dérivée lorsque  $s$  prend la valeur zéro.

La variance réduite est dans ce cas composée de deux termes, la dispersion hydrodynamique pure (géométrique) représentée par  $1/J$ , et la dispersion due aux effets de cinétique.

$K_{im}$  et  $t_M$  sont indépendants du débit. En remplaçant le temps de séjour moyen par le rapport du volume poreux au débit, on trouve le résultat utilisé par Tevissen [TEVISSSEN, 1993] exprimant la variance réduite comme une fonction linéaire du débit :

$$\sigma^2 = \frac{1}{J} + \frac{2K_{im}}{1 + K_{im}} \frac{t_M}{(V_p/Q)} = \frac{1}{J} + kQ \quad \text{Eq 2. 35}$$

### Remarque

*L'approche de la cascade de mélangeurs est aussi analogue à l'approche de la marche aléatoire dans le cas de présence d'échange entre phases liquide. Cet échange, pris en compte dans l'approche déterministe par l'expression de la fonction de transfert  $M(s)$ , est représenté dans la méthode probabiliste par l'expression de la grandeur  $W_{ij}$  qui tient compte d'un transfert vers des sites  $ik$  reliés à chaque site  $i$ . Dans le cas où  $ik = 1$ , le transfert est vers une phase unique. Pour plus d'information, se référer à [SCHWEICH, 1987].*

## 2.2.2. Modélisation du transport d'un traceur linéairement interactif en milieu chimiquement homogène

Ce paragraphe illustre les différents processus microscopiques pouvant avoir lieu lors d'une adsorption linéaire. L'agrégat saturé peut présenter plusieurs niveaux d'échelles comme le montre la figure 2.6 [SARDIN et al., 1991].

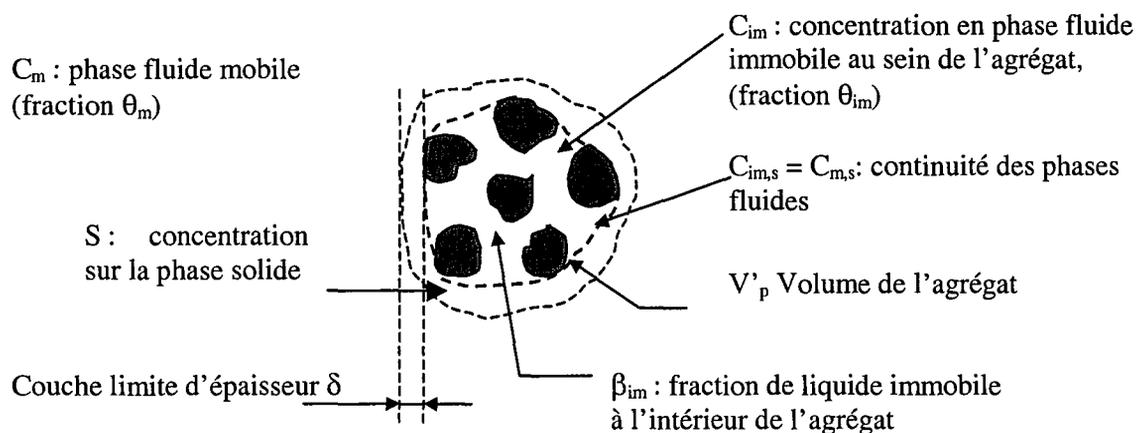


Figure 2. 6 : Schéma détaillé d'un agrégat

La concentration du soluté en phase stationnaire et notée  $C_p$  et rapportée au volume de l'agrégat s'écrit en un point de cet agrégat :

$$C_p = \beta_{im} C_{im} + \rho_a S \quad \text{Eq 2. 36}$$

L'unité de  $S$  est la masse de soluté par masse de solide, alors que celle de  $C_p$  est la masse de soluté par volume apparent de phase stationnaire.

L'approche des mélangeurs en cascade est appliquée au transport d'un traceur réactif en considérant dans chaque mélangeur (figure 2.7) deux phases, l'une fluide mobile (fraction volumique  $\theta_m$ ) de composition homogène  $C_m$  dans un VER, l'autre stationnaire (fraction volumique  $(1-\theta_m)$  et composition globale  $C_p$ ), se composant de deux phases de compositions  $C_{im}$  et  $S$ . Le VER du transport réactif est égal à celui déterminé par l'hydrodynamique.

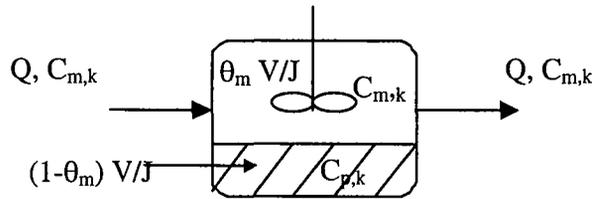


Figure 2. 7 : Schéma représentatif d'un mélangeur de rang k tenant compte de la concentration du soluté en phase agrégat

L'hypothèse de l'équilibre local instantané au sein de l'agrégat conduit à écrire :

$$S = K_d C_{im} \quad \text{Eq 2. 37}$$

D'après la relation 2.39,  $C_p$  devient :

$$C_p = (\beta_{im} + \rho_a K_d) C_{im} \quad \text{Eq 2. 38}$$

On définit alors le coefficient de distribution volumique  $\alpha$  (cf. chapitre 1, § 1.3.2.) par :

$$\alpha = \beta_{im} + \rho_a K_d \quad \text{Eq 2. 39}$$

Deux cas peuvent être considérés :

- celui d'une composition  $C_p$  non uniforme sur le volume de l'agrégat, mais fonction de la position. Pour le cas d'un agrégat sphérique par exemple, la variable étant le rayon  $r$ , on écrit :

$$C_p(r) = \beta_{im} C_{im}(r) + \rho_a S(r) \Rightarrow C_p = \alpha C(r)_{im} \quad \text{Eq 2. 40}$$

- celui d'une composition uniforme calculée en moyennant  $C_{im}$  et  $S$  sur le volume de l'agrégat :

$$\langle C_p \rangle = \beta_{im} \langle C_{im} \rangle + \rho_a \langle S \rangle = \alpha \langle C_{im} \rangle \quad \text{Eq 2. 41}$$

Ne considérant dans ce qui suit que le cas uniforme sur le volume de l'agrégat, le bilan de matière dans le mélangeur k est :

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \frac{\theta_m V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \frac{(1-\theta_m)V}{J} \frac{d\langle C_{p,k} \rangle}{dt} \quad \text{Eq 2. 42}$$

L'établissement d'un modèle de transport consiste à écrire la fonction de transfert  $G(s)$  telle que :

$$G(s) = \left[ 1 + \frac{t_m s}{J} (1 + M(s)) \right]^{-J} \quad \text{Eq 2. 43}$$

où :

$M(s)$  fonction de transfert représentant les phénomènes microscopiques à l'échelle de l'agrégat, donnée à son tour par

$$M(s) = \frac{1-\theta_m}{\theta_m} L(s) \quad \text{Eq 2. 44}$$

avec :

$$L(s) = \frac{\overline{\langle C_p \rangle}}{C_m} \quad \text{Eq 2. 45}$$

$L(s)$  représente une fonction de transfert du processus de distribution entre la phase stationnaire et la phase fluide mobile. Elle dépend des différents processus de cinétique avant l'adsorption proprement dite. Les moments obtenus par la relation de Van Der Laan s'écrivent comme dans le cas du modèle hydrodynamique MCE :

$$\mu_1 = t_m (1 + M(0)) \quad \text{Eq 2. 46}$$

$$\sigma_r^2 = \frac{1}{J} - \frac{2M'(0)}{(1+M(0))\mu_1} \quad \text{Eq 2. 47}$$

### Remarque

Dans les équations 2.45 et 2.47, nous avons choisi de faire référence à la fraction de fluide mobile, plutôt qu'à la porosité externe au grains, contrairement à ce qui est mentionné

par Sardin et al. [SARDIN et al., 1991], car cela nous paraît plus cohérent avec les définitions du système données au paragraphe 2.2.

### 2.2.2.1. Equilibre entre phases

Lorsque les temps caractéristiques d'échanges entre les différentes phases sont faibles devant le temps caractéristique de convection, on ne peut plus distinguer la fraction d'eau mobile de la fraction d'eau immobile. Dans ce cas, toute la fraction d'eau semble participer au processus de convection. La concentration  $C_p$  devient alors égale à la concentration  $S$  rapportée au volume de solide. L'équation 2.45 devient :

$$QC_{k-1} = QC_k + \frac{\varepsilon V}{J} \frac{dC_k}{dt} + \frac{(1-\varepsilon)V}{J} \frac{dC_p}{dt} \quad \text{Eq 2. 48}$$

$L(s)$  est alors réduite au coefficient de distribution volumique avec :

$$\alpha = \rho K_d \quad \text{Eq 2. 49}$$

$M(s)$  devient :

$$M(s) = M(0) = K'_d \quad \text{Eq 2. 50}$$

avec  $K'_d$ , coefficient de distribution adimensionnel, défini par :

$$K'_d = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho K_d \quad \text{Eq 2. 51}$$

Les moments de la distribution de concentration en temps réel, s'écrivent alors :

$$\mu_1 = t_m (1 + K'_d) \quad \text{Eq 2. 52}$$

$$\sigma_r'^2 = \frac{1}{J} \quad \text{Eq 2. 53}$$

On montre par la relation 2.56 l'égalité des variances réduites des percées du traceur de l'eau et du réactif.

### 2.2.2.2. Présence d'une cinétique d'échange entre deux phases

Dans la partie concernant l'hydrodynamique, nous avons présenté le cas où une fraction de solution aqueuse est immobile. Le traceur du réactif, comme le traceur de l'eau est sujet à l'échange entre ces deux phases. Le transport est alors décrit par le modèle MCE tenant compte de l'équilibre d'adsorption. La traînée observée dans ce cas est dilatée dans le temps par rapport à la traînée de la DTS d'un facteur  $(1+M(0))$ .  $M(0)$  s'écrit dans ce cas comme :

$$M(0) = K' = K_{im} + \frac{1-\theta_m}{\theta_m} \rho_a K_d \quad \text{Eq 2. 54}$$

La variance réduite est calculée :

$$\sigma'^2 = \frac{1}{J} + \frac{2K' t_M}{1+K' \mu_1} \quad \text{Eq 2. 55}$$

L'expression 2.58 est analogue à l'équation 2.37 correspondant au cas de l'hydrodynamique où le facteur de capacité se réduit à  $K_{im}$ . Il faut noter cependant que  $t_M$  dans ce cas dépend de la valeur du coefficient de diffusion moléculaire du réactif. S'il est proche de celui du traceur de l'eau, les temps caractéristiques de transfert pour les deux solutés sont égaux et les traînées sont identiques. Dans le cas contraire, la dispersion du réactif est généralement plus importante.

Cependant, il existe bien des situations où le transfert est plus important entre phase mobile et phase agrégat, qu'entre phases liquides. Les échanges pouvant avoir lieu sont relatifs au schéma de l'agrégat illustré sur la figure 2.6, et sont de façon générale successifs. Au bilan 2.45 est alors ajouté un ou plusieurs des bilans d'accumulations suivants :

- Le transfert externe à travers la couche limite autour de l'agrégat :

$$t_e \frac{dC_{ms,k}}{dt} + C_{ms,k} = C_{m,k} \quad \text{Eq 2. 56}$$

- Une diffusion au sein du liquide stagnant intra-agrégat :

$$t_i \frac{dC_{im,k}}{dt} + C_{im,k} = C_{ms,k} \quad \text{Eq 2. 57}$$

- Une cinétique de fixation proprement dite :

$$t_a \frac{dS_k}{dt} + S_k = K_d C_{im,k} \quad \text{Eq 2. 58}$$

où :

$t_e$  temps caractéristique de transfert externe.

$t_i$  temps caractéristique de diffusion interne.

$t_a$  temps caractéristique de cinétique de fixation.

Les temps caractéristiques de transferts externe et interne dépendent du coefficient de diffusion moléculaire du traceur réactif dans le liquide.

Lorsque l'une des cinétiques est négligeable devant les autres ou lorsque le processus microscopique correspondant est absent, le temps caractéristique de ce processus est égal à zéro. Le temps caractéristique de l'ensemble des processus,  $t_M$  (temps global de transfert), est donné, dans le cas de l'approximation du premier ordre, par la somme des trois temps [SARDIN et al., 1991] :

$$t_M = t_e + t_i + t_{des} \quad \text{Eq 2. 59}$$

Dans ce cas là, le modèle est confondu à un transfert unique entre zone mobile et zone stationnaire, avec un paramètre,  $t_M$  (représentant toutes les cinétiques) et un équilibre d'adsorption.

Parmi les trois temps de transfert de matière, seul le temps de transfert externe est fonction de la vitesse d'écoulement, puisque l'expansion de la couche limite en dépend. Le coefficient de transfert de matière,  $k_e$ , s'obtient en effet par une relation du type :

$$Sh = \frac{k_e d}{D_{mol}} = \frac{d}{\delta} = a + b \times Re^{1/2} \times Sc^{1/3} \quad \text{Eq 2. 60}$$

où :

$Sh$  nombre de Sherwood.

$k_e$  coefficient de transfert externe.

$d$  diamètre moyen de l'agrégat.

$\delta$  épaisseur de la couche limite autour de l'agrégat.

$Re$  nombre de Reynolds donné par :

$$Re = \frac{\rho_{eau} u d}{\mu} \quad \text{Eq 2. 61}$$

où :

$\rho_{eau}$  masse volumique de la solution aqueuse.

$\mu$  viscosité de la solution aqueuse.

$Sc$  nombre de Schmidt donné par :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_{eau} D_{mol}} \quad \text{Eq 2. 62}$$

où :

$D_{mol}$  coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans la solution aqueuse.

a et b sont des constantes données dans la littérature en fonction de la valeur du nombre de Reynolds.

On remarque d'après les relation 2.63 et 2.64 que l'épaisseur de la couche limite est inversement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de pore. Sachant que le temps de transfert externe est inversement proportionnel au  $k_e$ , il devient proportionnel à cette épaisseur et donc diminue lorsque la vitesse d'écoulement augmente.

Les temps de transferts interne et chimique ne dépendent pas de la vitesse d'écoulement. La distinction entre le transfert de matière et la cinétique chimique ne s'obtient expérimentalement que par la variation du diamètre des grains.

**Remarque importante**

*Il existe des cas où le milieu poreux est constitué d'un matériau solide n'interagissant pas avec le traceur réactif, mais qui sert uniquement de support pour la phase liquide l'imprégnant et constituant la phase absorbante (généralement un solvant organique). Cette méthode de fabrication des milieux poreux est connue sous le nom de chromatographie liquide-liquide. Le transfert interne dans ce cas peut être réalisé en deux étapes. La première a lieu au sein de la solution aqueuse intra agrégat, l'autre consiste en une diffusion dans la phase absorbante. Le temps caractéristique de diffusion dans la solution aqueuse est généralement très faible devant le temps caractéristique de diffusion dans la phase organique. Le temps caractéristique de transfert interne global se réduit alors au temps de diffusion dans le solvant. Cette diffusion peut être modélisée par une loi d'approximation linéaire ou par la loi de Fick. Notre système est susceptible d'engendrer un tel comportement du traceur réactif. L'étude préalable de l'interaction avec la phase chromosorb/HMN dans la seconde partie du chapitre nous en révélera plus.*

**2.3. Conclusion**

La méthode des mélangeurs en série permet d'accéder à des informations globales mais très utiles pour la représentation du transport en milieux poreux à l'échelle de la colonne de laboratoire. L'analogie avec la méthode probabiliste montre l'intérêt de la méthode en particulier la facilité de calcul.

La construction du modèle est basée sur une certaine hiérarchie de fonctions de transfert représentant l'écoulement macroscopique et les différents processus d'échanges microscopiques. Dans le cas où tous les échanges suivent des lois linéaires, le temps caractéristique de l'ensemble des processus est la somme des temps caractéristiques individuels.

Les moments de la distribution de concentration du traceur (réactif ou non) s'écrivent de façon générale comme :

$$\mu_1 = t_m (1 + M(0))$$

$$\sigma'^2 = \frac{1}{J} - \frac{2M'(0)}{(1+M(0))\mu_1}$$

La valeur de la fonction de transfert,  $M(s)$ , lorsque  $s$  prend la valeur zéro est appelé facteur de capacité,  $K'$ , et est représentative de l'échange entre phase mobile et phase stationnaire. Elle prend les valeurs suivantes selon la nature du traceur et des processus d'échange entre phases mobile et stationnaire :

1-Cas du traceur de l'eau : -MC :  $K' = 0$

-MCE :  $K' = K_{im}$

2-Cas du traceur réactif : -MC :  $K' = K'_d = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho K_d$

-MCE :  $K' = K_{im} + K'_d = K_{im} + \frac{1-\theta_m}{\theta_m} (\beta_{im} + \rho_a K_d)$

Quant à la variance réduite, c'est la somme de deux termes, le premier représentant la dispersion hydrodynamique pure (mécanique ou encore statistique), le second comprend les temps caractéristiques des processus d'échange et de fixation, dans le terme  $M'(0)$ .

## **Partie II : Caractérisation de l'interaction du toluène avec la phase réactive**

L'étude de l'influence de l'hétérogénéité chimique par la méthode de la distribution des temps de séjour, nécessite l'uniformisation des paramètres globaux de l'interaction, en l'occurrence le taux global de HMN dans le milieu. Le taux d'imprégnation, défini par la quantité de phase huileuse par gramme de support, doit par conséquent être modifié d'un milieu à un autre afin de vérifier un taux global constant. Ainsi, dans une étape préliminaire à l'étude de l'hétérogénéité, le traçage de deux colonnes homogènes de chromosorb imprégné de HMN à deux différents taux d'imprégnation fera l'objet principal de ce chapitre.

La rétention du toluène par le chromosorb est négligeable devant la rétention par le HMN, mais, la diffusion dans la microporosité des grains peut être un facteur limitant. On utilise pour cela deux milieux fortement imprégnés pour ne considérer que l'interaction avec la phase organique liquide. Mais avant d'étudier le transport, on mesure l'isotherme d'absorption du toluène par le HMN que l'on compare avec l'isotherme d'absorption par la matière organique naturelle.

### **2.4. Partage de solutés organiques entre une solution aqueuse et la matière organique des sols naturels**

Le partage entre la solution et la phase organique imprégnée peut être caractérisé par une isotherme d'absorption de la forme générale :

$$S = f(C)$$

où :

$S$  concentration du soluté à l'équilibre en phase organique mole/kg de matière organique.

$C$  concentration du soluté en phase aqueuse en mole/L de solution.

A faible concentration vis-à-vis de la solubilité de l'hydrocarbure dans l'eau, la fonction  $f(C)$  est linéaire et l'on peut ainsi définir un coefficient de distribution,  $K_d$ , par :

$$K_d = \left( \frac{S}{C} \right)_{\text{équilibre}} \quad \text{Eq 2. 63}$$

Le coefficient de distribution est de façon générale fonction de la température, mais il est y peu sensible dans le cas de la rétention de soluté organique par la matière organique.

La répartition linéaire est valable jusqu'à une concentration en phase aqueuse d'environ 20% de la solubilité du soluté dans l'eau. L'écart à la linéarité peut être représenté par une loi de puissance de type Freundlich, de la forme :

$$S = K_f C^n \quad \text{Eq 2. 64}$$

où :

$K_f$  constante de Freundlich.

$n$  paramètre de Freundlich mesurant l'écart par rapport à la linéarité.

Le coefficient de distribution défini par la relation 2.66 n'est alors plus constant. Il est calculé pour chaque concentration en phase aqueuse :

$$K_d = K_f C^{n-1} \quad \text{Eq 2. 65}$$

La pente de la fonction à l'origine dépend de la valeur de  $n$ . Elle est infinie pour  $n > 1$ , et nulle pour  $n < 1$ . L'isotherme de Freundlich est aussi caractérisée par une linéarité en coordonnées Log-Log. Cette propriété est évidemment incompatible avec la tendance à la linéarité quand  $C$  tend vers zéro. Cette contradiction est atténuée par le fait que l'effet de tangente nulle ou infinie apparaît dans un domaine de concentration très faible par rapport aux valeurs étudiées.

Une autre représentation de la fonction  $f(C)$  de la forme suivante peut être utilisée :

$$S = \frac{aC}{1-bC} \quad \text{Eq 2. 66}$$

Elle représente également la particularité de linéarité en coordonnées  $1/C$  et  $1/S$ . L'intérêt de cette fonction, dite aussi modèle de Langmuir négatif [SCHWARZENBACH et al., 1993], est qu'elle pallie le problème de pente à l'origine nulle ou infinie. Lorsque  $C$  tend

vers l'infini,  $S$  tend vers  $a \times C$ .

Le coefficient de distribution est défini par :

$$K_d = \frac{a}{1-bC} \quad \text{Eq 2. 67}$$

## 2.5. Mesure de l'isotherme d'absorption du toluène sur le chromosorb imprégné de HMN :

Pour réaliser cette mesure, nous avons utilisé un système qui sera à la base des expériences de mesure de l'effet de l'hétérogénéité : le mélange quartz - chromosorb imprégné. Notre choix s'est fixé sur le milieu, appelé A, dont les propriétés sont données dans le tableau 2.2 :

Tableau 2. 2 : Caractéristiques de la colonne et composition du milieu A

L (cm)	D (cm)	M (g)	% massique de quartz	% massique de chromosorb	% massique de HMN	Taux d'imprégnation (mL HMN/g chromosorb)	% massique de carbone organique
10	0,8	7,05	95	4	1	0,31	0,85

L'isotherme est déterminée par la méthode de la DTR en utilisant le montage expérimental cité au chapitre 2. On injecte des échelons de toluène à différentes concentrations  $C$ . On calcule pour chaque concentration  $C$  le moment d'ordre un  $\mu_1(C)$ , et connaissant le temps de séjour moyen du traceur de l'eau,  $t_s$ , on calcule la quantité de toluène fixée en colonne,  $S(C)$ , en mole par unité de masse de matière adsorbante, selon :

$$S(C) = (\mu_1(C) - t_s)QC \frac{1}{M} \quad \text{Eq 2. 68}$$

où :

$Q$  est le débit d'écoulement.

$M$  masse de HMN.

On trouve une courbe convexe que l'on approche par le modèle de Freundlich à exposant supérieur à l'unité, et celui de Langmuir négatif.

Les deux modèles représentent effectivement l'écart à la linéarité jusqu'à environ 50% de la solubilité dans l'eau, mais au-delà de cette valeur, le modèle de Langmuir négatif est moins efficace. On conclut alors que la concentration d'équilibre en phase organique suit la loi de Freundlich suivante :

$$S\left(\frac{\text{mole}}{\text{kgHMN}}\right) = 0,61 \times \left[ C\left(\frac{\text{mmole}}{\text{L}}\right) \right]^{1,17} \quad \text{Eq 2. 69}$$

L'isotherme aux faibles concentrations dans le cas du HMN, (jusqu'à environ 120 mg/L = 1,3 mmole/L), est linéaire comme l'indique la figure 2.9. Le coefficient de distribution du toluène entre la solution aqueuse et le HMN est :

$$K_d = 671 \text{ L.kg}^{-1} \text{ HMN.}$$

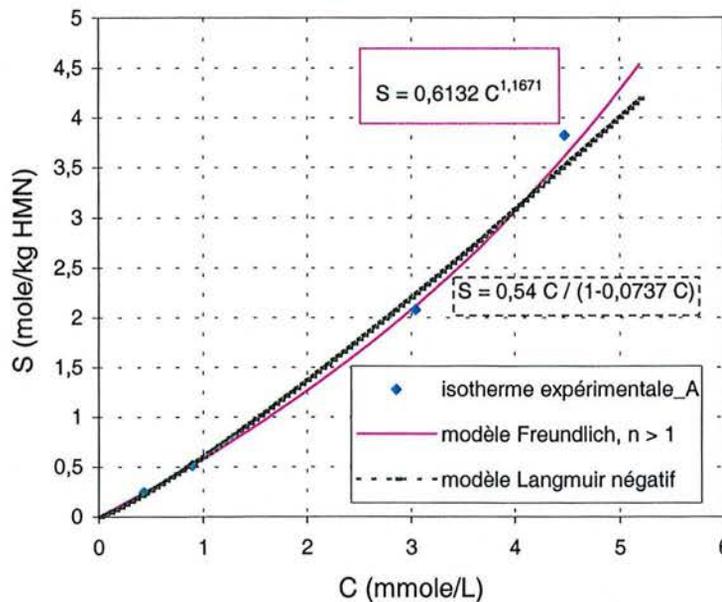


Figure 2. 8 : Isotherme d'adsorption du toluène sur le HMN modélisée par deux modèles : Langmuir négatif et Freundlich à n > 1

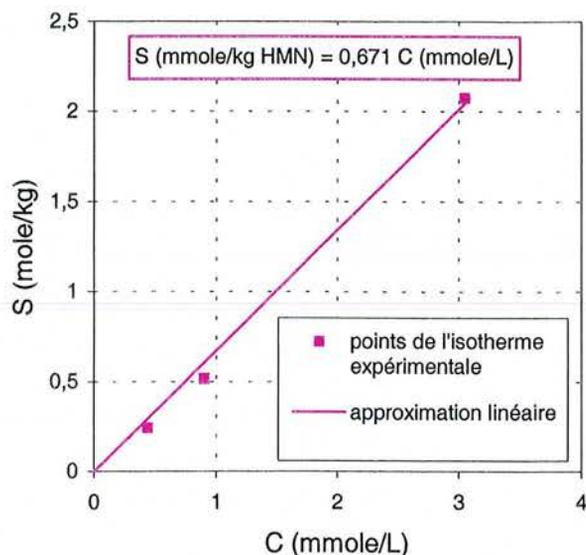


Figure 2. 9 : Linéarité de l'adsorption du toluène sur le HMN

à faible concentration (jusqu'à environ 1,3 mmole/L ou 20% de la solubilité dans l'eau à 25°C)

Des travaux antérieurs avec un système imprégné ont été réalisés par B. Harmand [HARMAND, 1996]. Il s'agit de milieu constitué de sable argilo-calcaire naturel (sable de Güe), uniformément imprégné au taux massique global de HMN de 0,5% (milieu appelé BH\_Güe\_05). La comparaison avec les résultats de Harmand (Figure 2.10) montre une absorption du toluène dans le cas du milieu A plus faible que sur le milieu Güe imprégné.

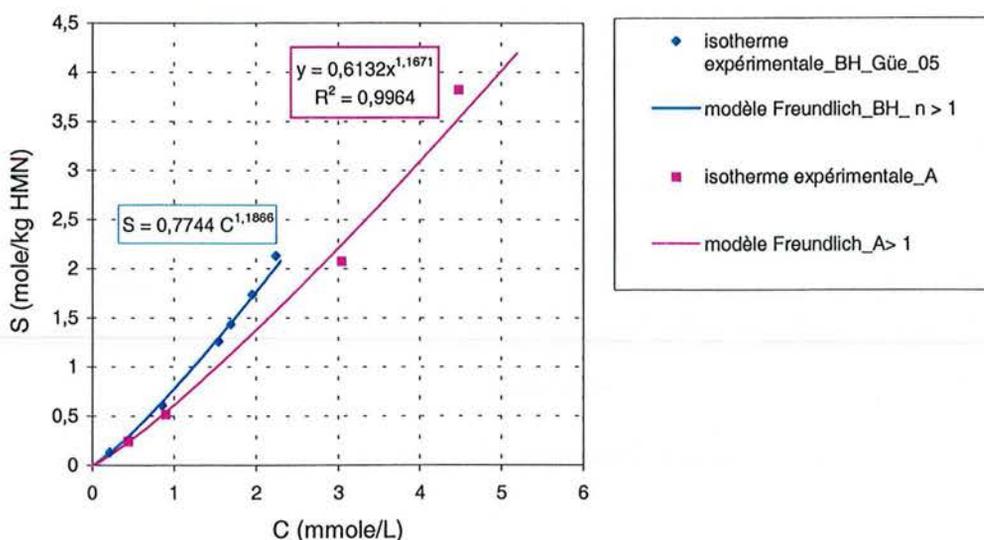


Figure 2. 10 : Comparaison entre l'isotherme d'absorption du toluène par le HMN sur un milieu uniformément imprégné (sable de Güe imprégné à 5% en masse totale) et un milieu hétérogène (sable de quartz + chromosorb imprégné à 1% en masse totale)

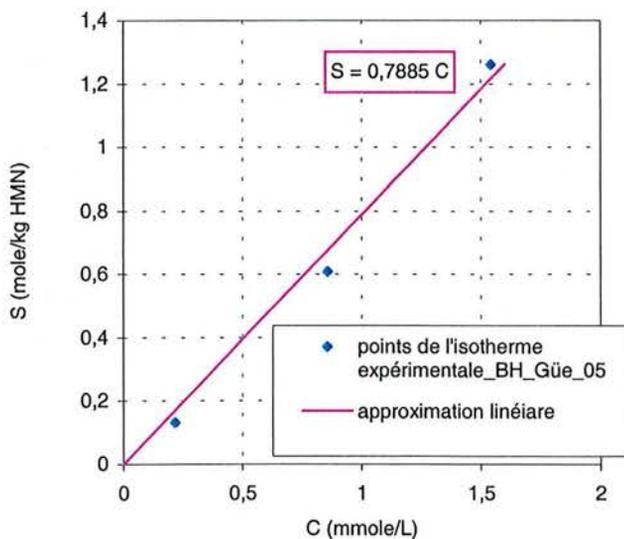


Figure 2. 11 : Partie linéaire de l'isotherme d'absorption du toluène par le HMN en milieu Güe imprégné

Le coefficient de distribution dans le domaine (jusqu'à environ 138 mg/L) linéaire reste du même ordre de grandeur par rapport à la valeur que nous avons trouvée, même si elle est légèrement plus élevée :  $K_d(BH) = 788,5 \frac{L}{kgHMN}$  (Figure 2.11). Le milieu hétérogène rend compte d'une interaction unique (ou prépondérante) avec le HMN au taux d'imprégnation de 0,31 mL de HMN par gramme de chromosorb.

## 2.6. Comparaison entre l'absorption du toluène par le HMN et son adsorption par la matière organique d'un sol naturel

L'étude conduite essentiellement sur des milieux modèles a pour objectif de simuler le comportement de traceurs interactifs dans des milieux naturellement hétérogènes. Ainsi, une comparaison de l'isotherme d'absorption du toluène par le HMN nécessite une comparaison avec les résultats d'un sol naturel, que nous appellerons sable organique des Pays Bas. Rappelons que ce sable a été utilisé par Appert-Collin [APPERT-COLLIN, 1999] pour la caractérisation du transport des HAP en milieux poreux organiques naturels. Les propriétés du milieu utilisé sont données dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Caractéristiques de la colonne et composition du sable organique des Pays Bas

L (cm)	D (cm)	M (g)	% massique de quartz	% massique d'argiles	% massique de carbone organique
5,7	1	6	84	4	2

Les mêmes étapes que dans le cas du milieu la1\_1 sont suivies pour déterminer l'isotherme d'adsorption du toluène par la matière organique (M. O.) du sable naturel. On trouve également une courbe convexe approchée également par le modèle de Freundlich.

La concentration d'équilibre en phase solide est donnée alors par :

$$S \left( \frac{\text{mole}}{\text{kgM.O.}} \right) = 1,19 \times \left[ C \left( \frac{\text{mmole}}{L} \right) \right]^{1,9077} \quad \text{Eq 2.70}$$

Pour les faibles concentrations en phase aqueuse, le coefficient de distribution est constant jusqu'à environ 0,7 mmole/L, comme le montre la figure 2.13.

$$K_d = 137,8 \text{ L.kg}^{-1} \text{ M.O.}$$

Le coefficient de distribution linéaire est trois fois plus faible que celui obtenu pour le HMN, ce qui est normal en raison de la nature des composants de la matière organique naturelle plus hydrophiles (acides humiques) que le HMN (hydrocarbure saturé).

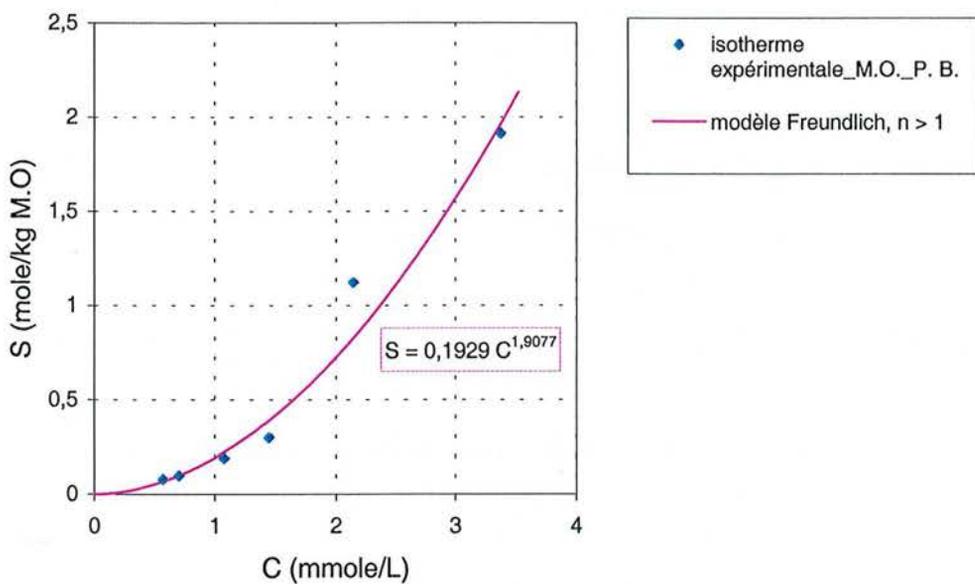


Figure 2. 12 : Isotherme d'adsorption du toluène par la matière organique d'un sable naturel des Pays Bas

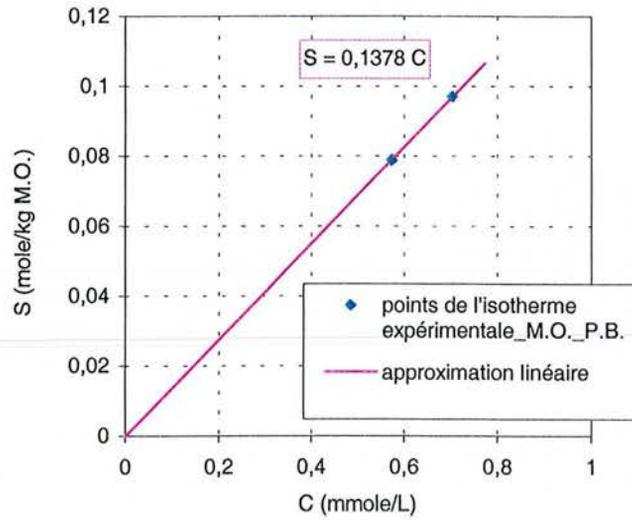


Figure 2. 13 : Partie linéaire de l'isotherme d'adsorption du toluène par la matière organique du sable des Pays Bas

## 2.7. Transport du toluène en milieu homogène

Nous étudions dans ce paragraphe les processus d'échange du toluène entre la solution aqueuse et la phase réactive. Le tableau 2.4 résume les caractéristiques de deux milieux homogènes constitués de chromosorb imprégné à deux taux différents de HMN.

Tableau 2. 4 : Caractéristiques des colonnes et compositions des milieux chromo1 et chromo2

colonne	% massique de chromosorb	% massique HMN	Taux d'imprégnation (mL HMN/g chromosorb)	D (cm)	L (cm)	M (g)	V <sub>p</sub> (mL)	J
chromo1	71,61	28,39	0,5	1	6,4	1,52	4,2	82
chromo2	62,71	37,29	0,75	1	5	1,76	3,0	64

L'hydrodynamique a été étudiée en fonction du débit à 1, 2 et 5 mL/min. Les DTS sont représentées sur les figures 2.14 et 2.15.

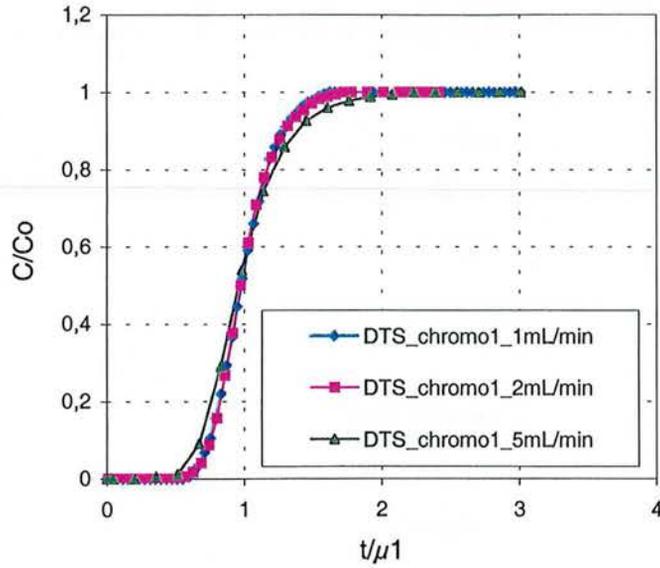


Figure 2. 14 : Effet du débit sur les DTS en milieu chromo1

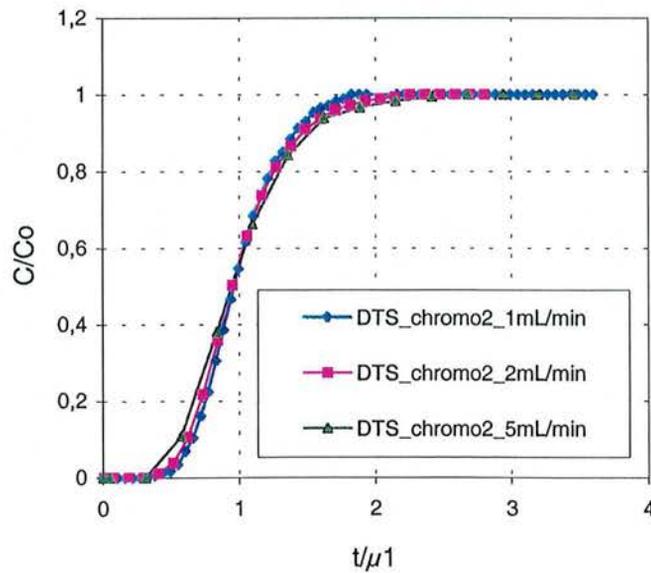


Figure 2. 15 : Effet du débit sur les DTS en milieu chromo2

Les DTS présentent une légère augmentation de la dispersion avec le débit entre 2 et 5 mL/min. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'une fraction d'eau immobile, qui échange du soluté avec la phase mobile. Lorsque le débit est inférieur ou égal à 2 mL/min, une bonne superposition des percées à ces deux vitesses d'écoulement de fluide est observée. A ces vitesses d'écoulement, on considère que l'équilibre local est atteint.

Le comportement du toluène est également étudié en fonction du débit à 1, 2 et 5 mL/min. La dispersion des courbes de percées obtenues augmente avec la vitesse d'écoulement, comme le montrent les figures 2.16 et 2.17, même pour les débits où l'équilibre local est atteint pour le traceur de l'eau.

Le coefficient de diffusion du toluène dans l'eau est proche du coefficient de diffusion du  $\text{CaCl}_2$  (annexe 2). Ainsi, les temps de transfert entre phase aqueuses sont du même ordre pour les deux traceurs. Le temps de rétention du traceur réactif est cependant très grand devant le temps de séjour moyen du fluide dans le milieu, comme le montre le tableau 2.5.

Tableau 2. 5 : Temps de séjours et de rétention moyens à 1mL/min

milieu	$t_s$ (min)	$t_r$ (min)
Chromo1	4,3	291
Chromo2	3	416

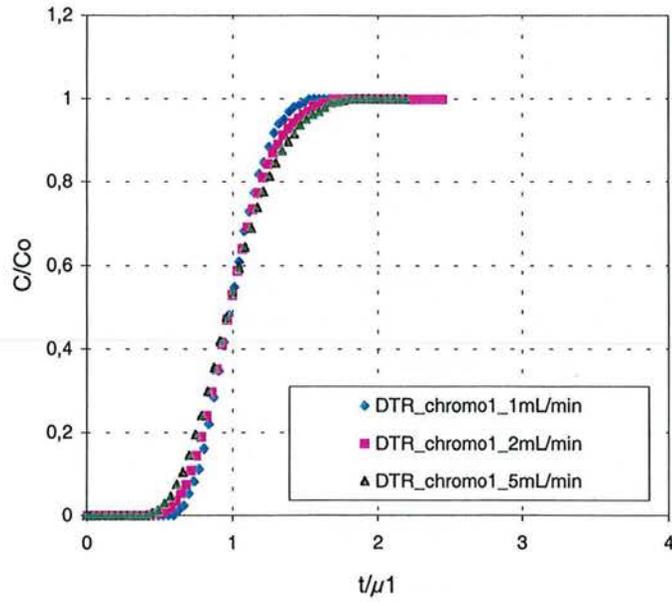


Figure 2. 16 : Effet du débit sur les percées du toluène en milieu chromo1

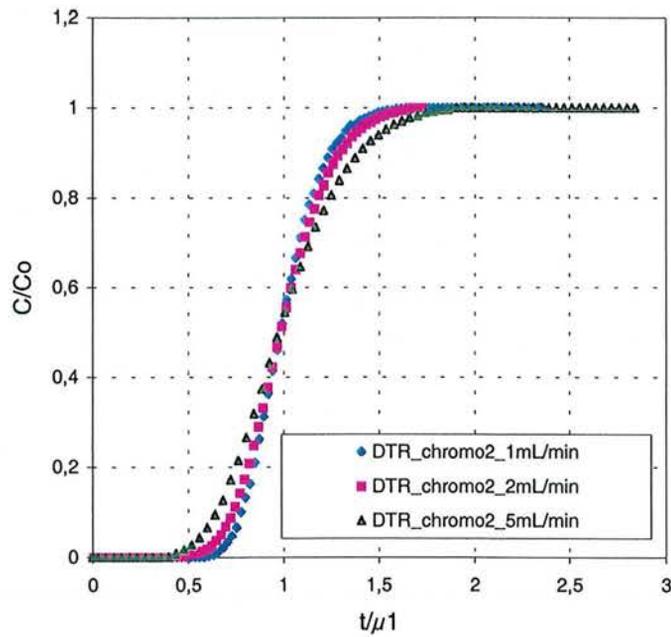


Figure 2. 17 : Effet du débit sur les percées du toluène en milieu chromo2

Considérant seulement le transfert du traceur réactif entre phases aqueuses, le modèle MCE permet d'écrire la variance réduite comme :

$$\sigma^2 = \frac{1}{J} + \frac{2K' t_M}{1 + K' \mu_1}$$

$t_M$  étant peu important devant  $t_s$  comme l'indique les DTS, le terme  $\frac{t_M}{\mu_1}$  tend vers zéro. Ainsi,

un tel échange ne peut pas être à l'origine de l'augmentation de la dispersion des DTR en fonction du débit. L'échange de soluté réactif a lieu plutôt entre la phase aqueuse mobile et la phase agrégat (cf. § 2.2.2). Il est toutefois représenté par une loi du premier ordre. Les valeurs optimisées des paramètres du modèle MCE sont données au tableau 2.6. L'ajustement des courbes de percées du toluène à 1 mL/min par le modèle est présenté sur les figures 2.18 et 2.19 (les autres débits en annexe2).

**Tableau 2. 6 : Paramètre du modèle MCE représentant le transport du toluène en milieux homogènes**

colonne	J	1 mL/min		2 mL/min		5 mL/min	
		K'	$t_M$ (min)	K'	$t_M$ (min)	K'	$t_M$ (min)
Chromo1	82	67	4,1	49	3,32	54	2,11
Chromo2	64	138	3,8	132	3,4	129	2,9

*On remarque que le temps de transfert global, quoique très faible devant le temps de rétention moyen, diminue lorsque le débit augmente, c'est une caractéristique d'un transfert à travers la couche limite entourant l'agrégat. Quant au transfert interne, rappelons qu'il consiste en une diffusion au sein du HMN.*

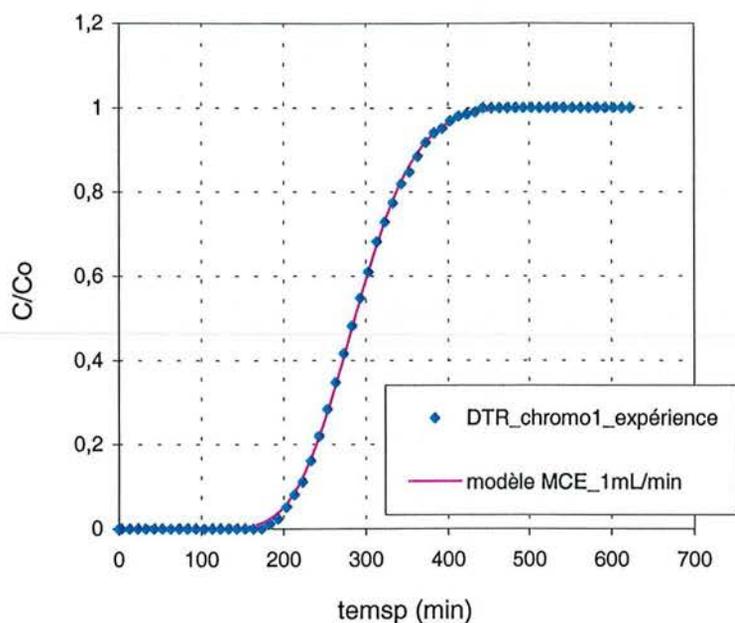


Figure 2. 18 : Ajustement de la percée du toluène sur le milieu chromo1 à 1mL/min par le modèle MCE

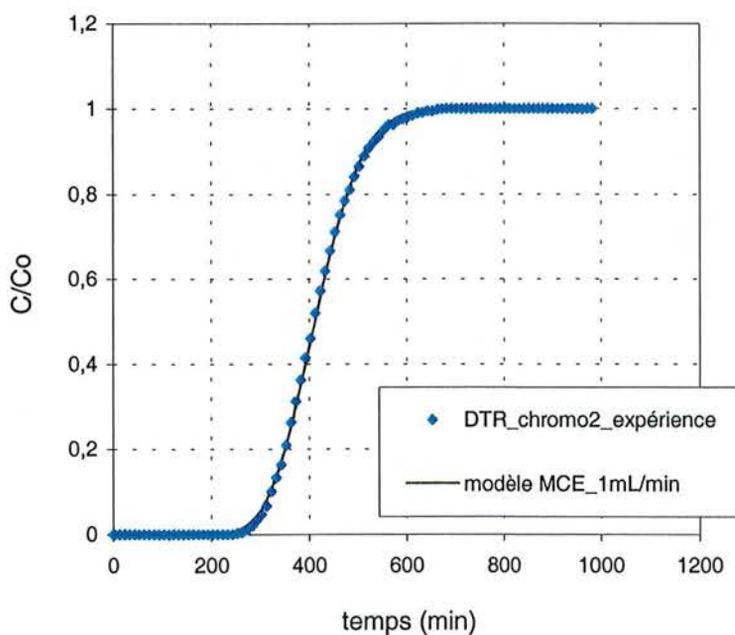


Figure 2. 19 : Ajustement de la percée du toluène sur le milieu chromo2 à 1mL/min par le modèle MCE

## 2.8. Conclusion

Cette partie préliminaire consacrée à l'étude de l'interaction du toluène avec la phase chromosorb/HMN aboutit aux conclusions suivantes :

L'isotherme d'absorption du toluène par le chromosorb imprégné de HMN a été déterminée à la température ambiante ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ) sur une colonne composée de grains de chromosorb imprégné et de grains de sable de quartz naturel, non réactif vis-à-vis du toluène. Cette isotherme est linéaire aux faibles valeurs de concentrations en phase aqueuse (environ 20% de la solubilité du toluène dans l'eau). Lorsque la concentration en solution augmente, l'isotherme présente une non linéarité convexe, caractéristique des processus de partage entre une phase organique et une phase aqueuse.

Cette isotherme a été représentée par deux modèles, un modèle de Freundlich comme l'avait fait auparavant B. Harmand [HARMAND, 1996], et un modèle du type Langmuir négatif. Ces deux modèles conduisent à un très bon ajustement. Les valeurs d'absorption obtenues sur le milieu hétérogène utilisé sont légèrement plus faibles que celles obtenues par B. Harmand [HARMAND, 1996], mais restent du même ordre de grandeur.

Comparé aux résultats obtenus sur un sable organique naturel, le comportement du toluène vis-à-vis du HMN est le même qu'avec la matière organique naturelle. L'isotherme est également convexe avec des valeurs de concentration de linéarité dans le même domaine. Ce résultat soutient le choix du HMN comme substance simulant la matière organique des milieux naturels, malgré un coefficient de distribution plus élevé dans le cas du solvant. Cette différence s'explique par la non polarité du HMN, contrairement à la matière organique naturelle, généralement insaturée et hydrolysée.

L'étude du transport du toluène sur deux lits de chromosorb, imprégnés à 28% et 37% de la masse totale du milieu, met en évidence une cinétique de transfert au sein du grain imprégné, suivie d'une diffusion dans le HMN. Les processus semblent être bien représentés par des lois linéaires. Les temps de transfert globaux restent toutefois faibles devant les temps de rétention moyens, malgré une importante imprégnation.

## **Chapitre 3**

**Chapitre 3 : Influence de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion d'un traceur linéairement interactif : Observations expérimentales**

**Sommaire du chapitre 3**

<b>3.1. MODELISATION DE L'ECHELLE DE L'HETEROGENEITE CHIMIQUE .....</b>	<b>116</b>
<b>3.2. EFFET DE L'ECHELLE D'HETEROGENEITE CHIMIQUE SUR LA DISPERSION DES PERCEES DU TRACEUR REACTIF A CAPACITE CONSTANTE.....</b>	<b>117</b>
<b>3.2.1. Caractérisation de l'hydrodynamique .....</b>	<b>118</b>
<b>3.2.2. Absorption du toluène par le HMN.....</b>	<b>120</b>
<b>3.2.3. Relation échelle d'hétérogénéité chimique - dispersion réactive expérimentale...</b>	<b>121</b>
<b>3.2.3. Influence du débit sur la relation hétérogénéité - dispersion.....</b>	<b>125</b>
<b>3.3. INFLUENCE DE LA LONGUEUR SUR LA RELATION ENTRE L'HETEROGENEITE CHIMIQUE ET LA DISPERSION DES DTR .....</b>	<b>130</b>
<b>3. 4. CAS D'UN FACTEUR DE CAPACITE TRES FAIBLE : COMPORTEMENT ATYPIQUE DU TRACEUR REACTIF.....</b>	<b>135</b>
<b>3.5. CONCLUSIONS.....</b>	<b>141</b>

Nous étudions dans ce chapitre l'influence de l'hétérogénéité chimique à l'échelle de l'agrégat sur la dispersion du toluène. La nature de l'interaction avec la phase active a été présentée au chapitre précédent et caractérisée à faible concentration par un processus d'absorption linéaire, avec une faible diffusion dans le HMN. L'étude présentée dans ce chapitre consiste en une observation expérimentale de l'influence de quatre facteurs sur la relation hétérogénéité chimique – dispersion du traceur réactif :

- 1- l'échelle de l'hétérogénéité à l'équilibre local et à facteur de capacité constant,
- 2- la présence d'une cinétique de transfert superposée à la variation de l'échelle d'hétérogénéité chimique,
- 3- la longueur du milieu, et
- 4- le taux global de matière organique imprégnant le chromosorb.

L'étude a été menée sur différentes séries de milieux dont l'échelle de l'hétérogénéité chimique a été variée en modifiant la proportion de grains de chromosorb de la manière indiquée au chapitre 2. Pour chaque série, les milieux contiennent le même taux global de HMN.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux, il est important de mentionner les limitations du système SIKA RF/chromosorb. La grande différence de densité entre ces deux matériaux engendre deux situations limites par rapport au taux global de HMN. Il suffit d'une très faible variation de la masse de chromosorb pour que le nombre de grains actifs soit fortement modifié. Ainsi, dans le cas d'un très faible taux de HMN, les grains de chromosorb, nombreux en milieux peu hétérogènes, peuvent être insuffisamment imprégnés et la diffusion dans le solide peut ne pas être négligeable devant la rétention par le solvant organique. Dans le cas contraire, c'est-à-dire, pour un taux de HMN très élevée, ce sont les milieux très hétérogènes qui peuvent être instable en raison de l'entraînement de l'huile qui risque de dépasser le taux d'imprégnation maximal (cf. chapitre 2, § 2.1.1).

Il s'en suit que nous n'avons pu étudier en fonction de l'échelle de l'hétérogénéité chimique que trois séries (la première à 0,4%, la deuxième à 0,3 % et la troisième à des taux plus faibles et variables). Nous n'avons pas pu balayer, non plus, une large fourchette de l'échelle d'hétérogénéité, également pour les mêmes raisons.

### 3.1. Modélisation de l'échelle de l'hétérogénéité chimique

Une méthode simple de détermination de l'échelle d'hétérogénéité de chaque milieu est de calculer la distance moyenne entre les grains réactifs à partir de leur proportion dans le milieu,  $N_{ch,V}$  (grains/cm<sup>3</sup>). Pour cela, il faut calculer le nombre de grains de chromosorb pour chaque taux de mélange sable/chromosorb, sachant que pour 1g de chromosorb, l'on a environ 380500 grains. Le nombre  $N_{ch,V}$  est obtenu tenant compte de la masse de chromosorb,  $M_{ch}$ , par la relation :

$$N_{ch,V} = 380500 \left( \frac{\text{grains}}{g} \right) \frac{M_{ch}}{V} \quad \text{Eq 3.1}$$

où  $M_{ch}$  est en grammes et  $V$ , volume du lit, est en cm<sup>3</sup>.

La distance moyenne entre les grains réactifs,  $\lambda$ , dépend du schéma de disposition des grains dans un volume unitaire. Considérons le schéma donné par la figure 3.1. Cette disposition est un empilement cubique isotrope d'un mélange stochastique de grains réactifs et inertes dans un volume unitaire de lit.

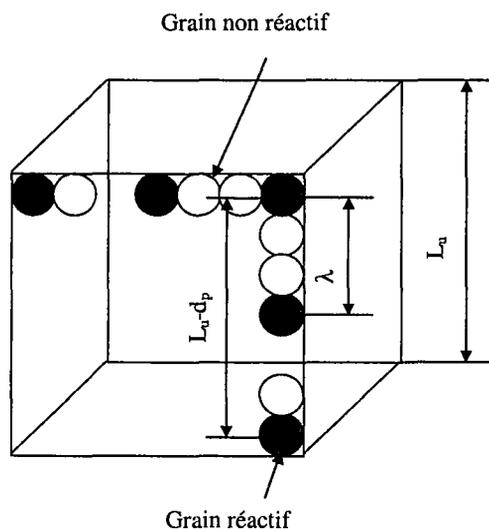


Figure 3.1 : Schéma de disposition isotrope des grains dans un volume de lit unitaire

Faisant l'hypothèse que  $\lambda$  est la distance entre les centres de deux grains réactifs et qu'il existe  $N_{ch,L}$  grains réactifs sur une arête d'un élément de volume de longueur unité  $L_u$ , le nombre d'intervalles de longueurs  $\lambda$  par arête est donné par la quantité  $(N_{ch,L} \times L_u - 1)$ , de la même façon que l'on calcule les longueurs d'intervalles séparant des nombres réels équidistants. Ainsi,  $\lambda$  est donné par :

$$\lambda = \frac{L_u - d_p}{N_{ch,L} \times L_u - 1} \quad \text{Eq 3.2}$$

La quantité  $N_{ch,L}$  est la racine cubique de  $N_{ch,V}$  rapporté au volume du solide :

$$N_{ch,L} = \sqrt[3]{N_{ch,V} (1 - \varepsilon)} \quad \text{Eq 3.3}$$

Le schéma considéré signifie que l'échelle de l'hétérogénéité ne dépend que de la proportion des grains réactifs et que dans le cas homogène, elle est égale au diamètre moyen des grains,  $d_p$  (ou au moment d'ordre un de la distribution des tailles des grains).

*Cette méthode géométrique de définir la distance moyenne entre les grains réactifs n'est qu'une façon simpliste de calcul approximatif. L'objectif est de permettre seulement le suivi de l'évolution de la dispersion des percées en fonction de l'échelle de l'hétérogénéité chimique.*

### 3.2. Effet de l'échelle d'hétérogénéité chimique sur la dispersion des percées du traceur réactif à capacité constante

L'influence de l'échelle de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion du traceur linéairement interactif est observée sur quatre milieux hétérogènes dont les caractéristiques sont regroupées au tableau 3.1. Ces milieux sont notés A1, B1, C1 et D1, selon un ordre croissant de l'échelle de l'hétérogénéité. Le chiffre « 1 » désigne la première série de milieux hétérogènes.

Tableau 3. 1 : Caractéristiques des milieux hétérogènes de la série 1

colonne	% massique de SIKA RF	% massique de chromosorb	% massique de HMN	M (g)	D (cm)	L (cm)
A1	95,6	4	0,4	6,97	1	6,6
B1	97,6	2	0,4	8,13	1	7,3
C1	98,6	1	0,4	8,45	1	7,3
D1	99,1	0,5	0,4	5,92	1	5,1

Avant d'étudier la relation entre l'hétérogénéité chimique et la dispersion du traceur réactif, on vérifie que l'hétérogénéité chimique est le seul paramètre sensiblement variable entre les milieux hétérogènes.

### 3.2.1. Caractérisation de l'hydrodynamique

Des DTS ont été réalisées à 0,5, 1, et 2 mL/min et aussi à 4,5 mL/min pour les deux premiers. On présente l'exemple de la colonne B1 sur la figure 3.2 (les autres milieux sont présentés en annexe 3). L'influence du débit est faible sur les percées qui ne présentent qu'une légère dissymétrie aux débits supérieurs à 1 mL/min.

Les DTS des différents milieux, en temps réduit au moment d'ordre un, sont comparées à chaque débit. La figure 3.3 illustre le cas de 1 mL/min, les autres débits étant donnés en annexe 3. Une superposition quasi parfaite des DTS des trois premiers milieux montre une bonne régularité du remplissage malgré la variation du nombre de grains de chromosorb. Une légère dispersion de la percée obtenue sur le milieu D1.

Un même comportement hydrodynamique des milieux hétérogènes permet non seulement de comparer le comportement du toluène à celui du traceur de l'eau pour chaque hétérogénéité, mais permet surtout d'observer l'évolution de la dispersion avec l'hétérogénéité chimique.

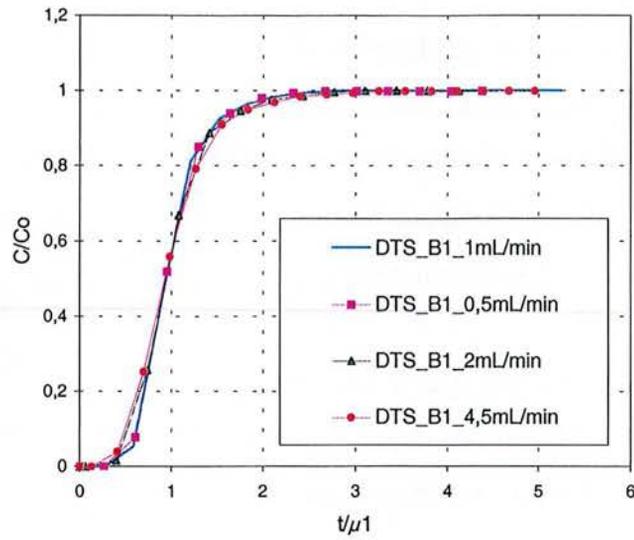


Figure 3. 2 : Comparaison des DTS du milieu B1 en fonction du débit

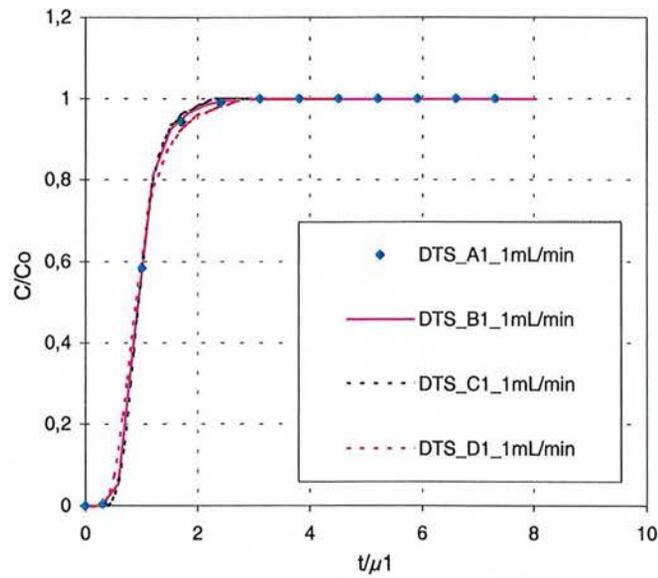


Figure 3. 3 : Comparaison des DTS des milieux de la série 1 à 1 mL/min

### 3.2.2. Absorption du toluène par le HMN

Bien que nous ayons montré que la rétention du toluène par le chromosorb/HMN était linéaire aux concentrations utilisées, nous vérifions la validité de cette hypothèse en comparant le front d'adsorption ( $C/C_0$ ) au front de désorption ( $1-C/C_0$ ). La figure 3.4 montre dans le cas du milieu A1 une bonne superposition entre les deux fronts. Le même résultat est obtenu sur les autres milieux, présentés en annexe 3.

D'autre part, il faut s'assurer que le taux global de HMN est constant. Le processus d'interaction étant linéaire, le facteur de capacité global, réduit dans le cas de l'équilibre local thermodynamique au coefficient de distribution adimensionnel expérimental,  $K'_{d\text{exp}}$ , est donné par la relation :

$$K'_{d\text{exp}} = \frac{\mu_1}{t_s} - 1 \quad \text{Eq 3.4}$$

Les résultats d'exploitation des courbes de percées du toluène et des DTS sur les quatre milieux sont indiqués dans le tableau 3.2.

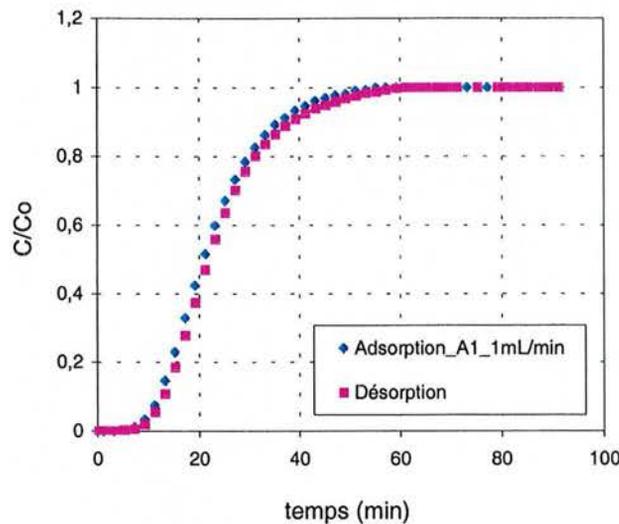


Figure 3.4 : Comparaison des fronts d'adsorption et de désorption ( $1-C/C_0$  en ordonnée) pour le milieu A1 à 1 mL/min

Tableau 3. 2 : Valeurs du facteur de capacité global des milieux hétérogènes de la série 1

colonne	$K'_{dth}$	$t_s$ (min)	$\mu_1$ (min)	$K'_{dexp}$	err1 $\times$ 100%	err2 $\times$ 100%
A1	6,56	2,86	22,65	6,92	5,5	1,1
B1	6,77	3,22	24,96	6,75	0,3	1,3
C1	7,60	2,99	24,37	7,15	5,6	4,5
D1	7,48	2,13	16,08	6,55	12,43	4,3

$$K'_{dth} = \frac{M_{HMN}}{\varepsilon V} K'_d \quad \text{Eq 3. 5}$$

$$K'_{dmoy} = 6,84$$

$K'_{dmoy}$  valeur moyenne de  $K'_{dexp}$  sur les quatre milieux.

$K'_{dth}$  valeur théorique de  $K'_d$ , calculée de par la relation 3.5.

$$err1 = \frac{|K'_{dexp} - K'_{dth}|}{K'_{dth}} \quad \text{Eq 3. 6}$$

$$err2 = \frac{|K'_{dexp} - K'_{dmoy}|}{K'_{dmoy}} \quad \text{Eq 3. 7}$$

Les valeurs obtenues sur tous les milieux sont très proches et l'erreur relative maximale obtenue par rapport à leur valeur moyenne,  $K'_{dmoy}$ , est d'environ 4,3%. La quantité de HMN s'avère bien suffisante pour imprégner uniformément les grains de chromosorb et assurer un facteur de capacité global,  $K'_d$ , constant représentant la seule interaction avec le HMN. Ainsi, le seul facteur variable dans cette partie de l'étude comparative est l'échelle de l'hétérogénéité chimique.

### 3.2.3. Relation échelle d'hétérogénéité chimique - dispersion réactive expérimentale

Sur la figure 3.5, on compare les DTR avec l'une des DTS (représentative de l'hydrodynamique de tous les milieux) en fonction de l'hétérogénéité à 1 mL/min.

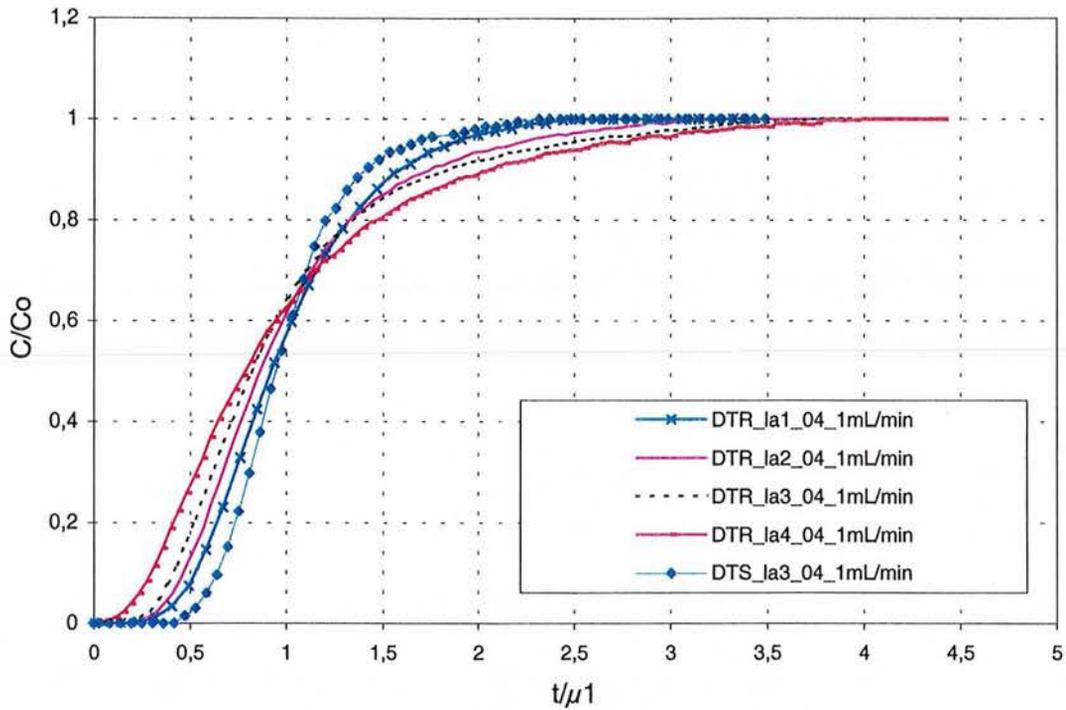


Figure 3.5 : Comparaison entre la DTS du milieu C1 et les percées du toluène

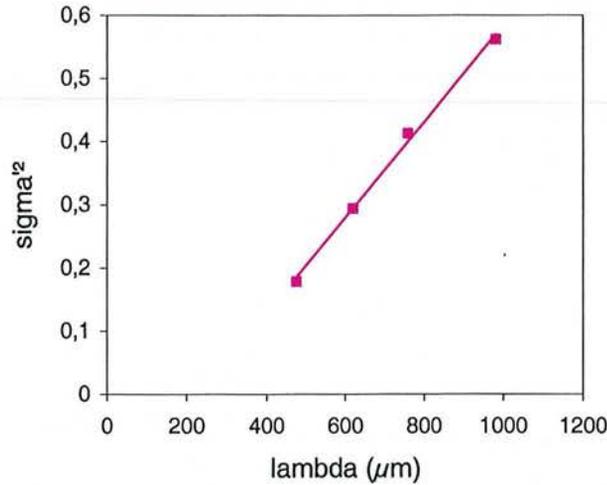
obtenues sur les milieux de la série 1, à 1 mL/min

On constate que lorsque l'échelle de l'hétérogénéité augmente, les percées sont de plus en plus dispersées par rapport à la DTS et deviennent de plus en plus asymétriques. La dispersion des courbes de percées du toluène, quantifiée en terme de variance réduite (cf. Eq 1.5 et Eq 2.6), est donnée dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Comparaison des variances réduites des DTS et DTR à 1 mL/min

milieu	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma'^2$	$\sigma'^2_r$
A1	476	0,102	0,179
B1	619	0,102	0,295
C1	758	0,108	0,414
D1	981	0,143	0,562

On représente ainsi les variations de  $\sigma_r^2$  en fonction de  $\lambda$  sur la figure 3.6. Ces variations suivent une loi linéaire, mais la signification de la pente et de l'ordonnée à l'origine dépend de la conception du modèle de transport en milieu chimiquement hétérogène, qui sera présentée dans le chapitre suivant.



**Figure 3. 6 : Variation de la dispersion du toluène en fonction de la longueur de l'hétérogénéité chimique**

L'objectif principal de notre étude est de quantifier la valeur d'un coefficient de dispersion longitudinal propre au traceur réactif dans le cas de milieux chimiquement hétérogènes. La variance réduite est certes proportionnelle à ce coefficient (cf. chapitre 1, Eq 1.5), mais aussi inversement proportionnelle à la longueur du milieu. En raison d'une légère variation de la longueur des colonnes utilisées, il est important d'examiner l'évolution de la quantité  $\alpha_L = [L \times \sigma^2]$  pour les deux traceurs, en fonction de l'hétérogénéité, que l'on représente sur le graphique 3.7 (valeurs données dans le tableau 3.4). Comme le montre l'égalité 3.8, cette quantité représente la dispersivité hydrodynamique dans le cas du traceur inerte (cf. chapitre 1, § 1.2.1), et la dispersivité réactive dans le cas du toluène.

$$\sigma^2 = \frac{2D_L}{uL} = \frac{2\alpha_L u}{uL} \quad \text{Eq 3.8}$$

d'où :

$$L \times \sigma'^2 = 2\alpha_L$$

Eq 3.9

Tableau 3.4 : Variation de la dispersivité réactive en fonction des grandeurs géométriques des milieux

milieu	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$L \times \sigma'^2$ (cm)	$L \times \sigma'^2_r$ (cm)
A1	476	0,73	1,18
B1	619	0,73	2,15
C1	758	0,73	3,02
D1	981	0,73	2,87

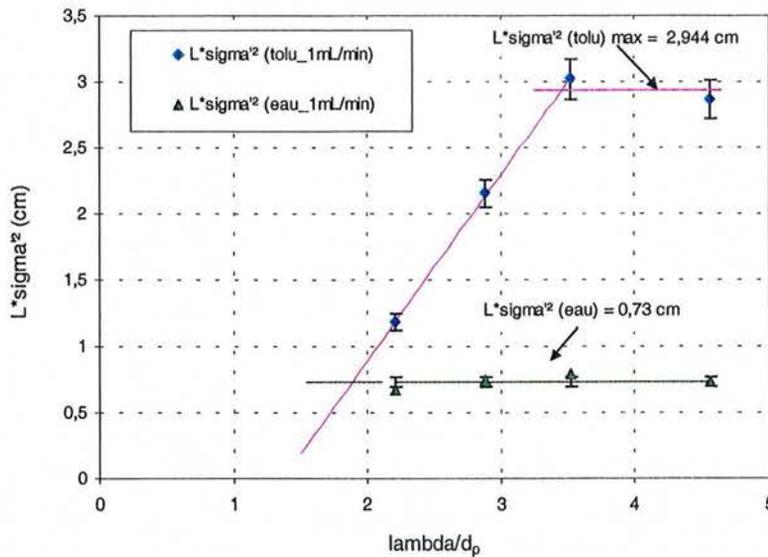


Figure 3.7 : Variation des dispersivités hydrodynamique et réactive en fonction de l'échelle de l'hétérogénéité chimique à 1 mL/min

Les points correspondant à l'hydrodynamique sont approchés par leur valeur moyenne constante ( $\approx 0,73$  cm) avec une erreur de 5%. Ils montrent que le remplissage est parfait et reproductible, que la dispersion est ici un phénomène purement hydrodynamique. Cette dispersivité correspond à la hauteur équivalente à un étage théorique en chromatographie. Ceux obtenus pour le toluène permettent de distinguer deux zones : la première pour  $\lambda/d_p \leq 3,5$  ( $\lambda \leq 758 \mu\text{m}$ ) où l'évolution du coefficient de dispersion longitudinal réactif est linéaire.

Au delà de cette valeur, zone 2, la dispersivité semble atteindre une valeur limite. Les points expérimentaux vérifient cette description comme le montrent les barres d'erreur  $y$  correspondant, inférieure à 5%.

### 3.2.3. Influence du débit sur la relation hétérogénéité - dispersion

On observe l'influence du débit sur la relation hétérogénéité - dispersion en réalisant des expériences de traçage réactif pour chaque  $\lambda$  à trois autres débits : 0,5 mL/min, 2 mL/min et 4,5 mL/min (ou 5 mL/min). On présente l'évolution des percées en fonction du débit pour chaque milieu sur les figures 3.8, 3.9, et 3.10. Les DTR sont légèrement plus sensibles au débit que les DTS, même en deçà de 2 mL/min. On compare sur les figures 3.11 et 3.12 les percées du toluène en fonction de l'hétérogénéité aux débits de 0,5 et de 2 mL/min.

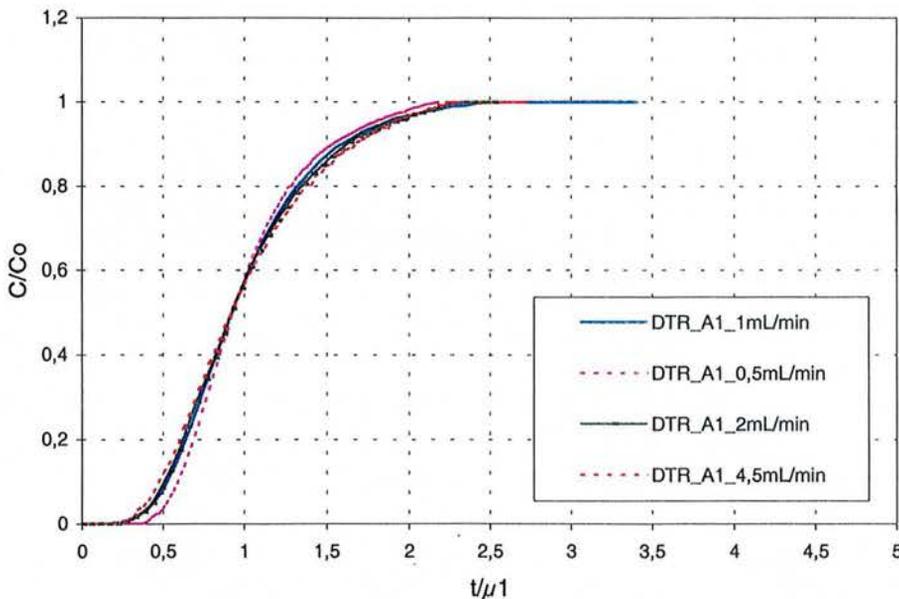


Figure 3. 8 : Effet du débit sur les DTR en milieu A1

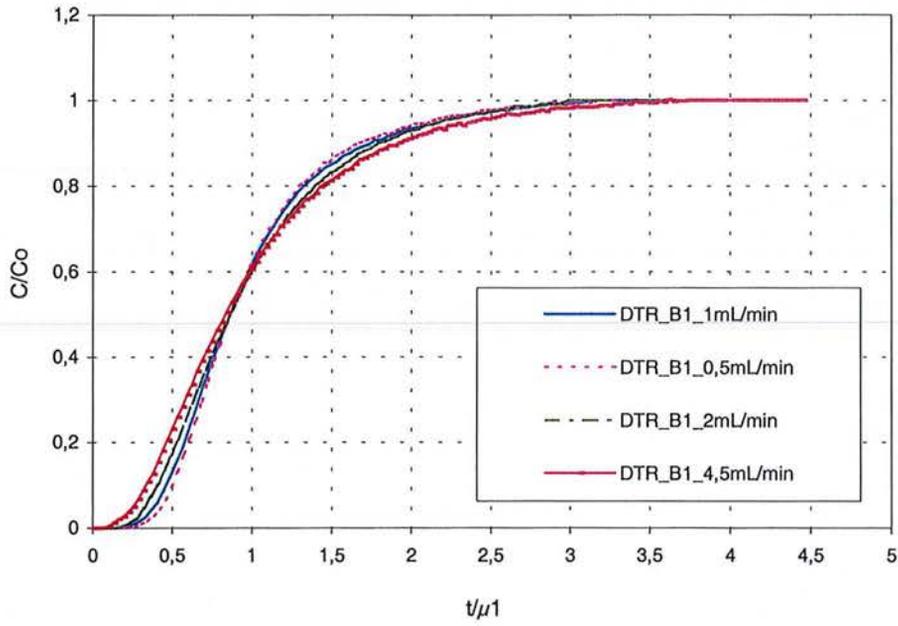


Figure 3. 9 : Effet du débit sur la dispersion des DTR en milieu B1

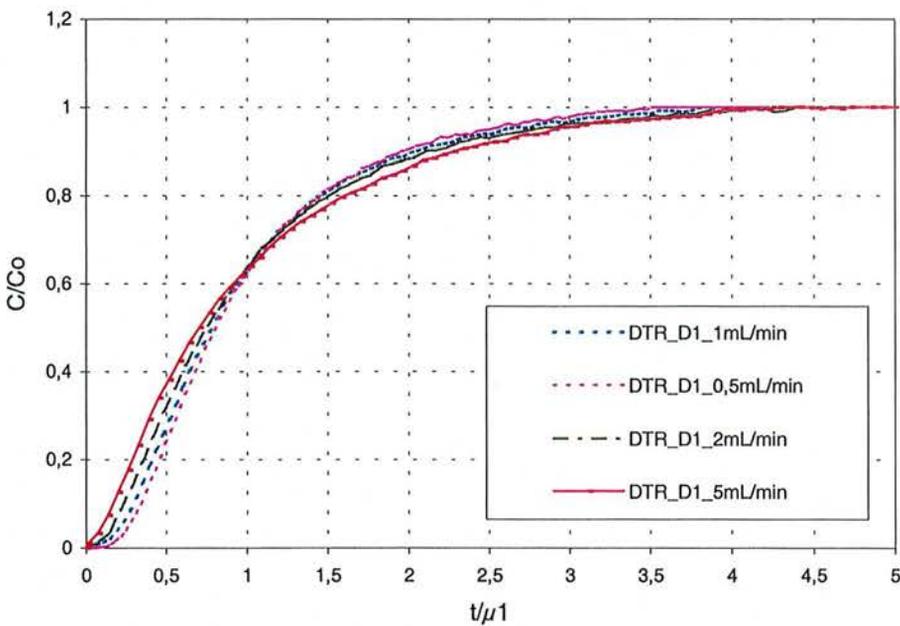


Figure 3. 10 : Effet du débit sur la dispersion des DTR en milieu C1

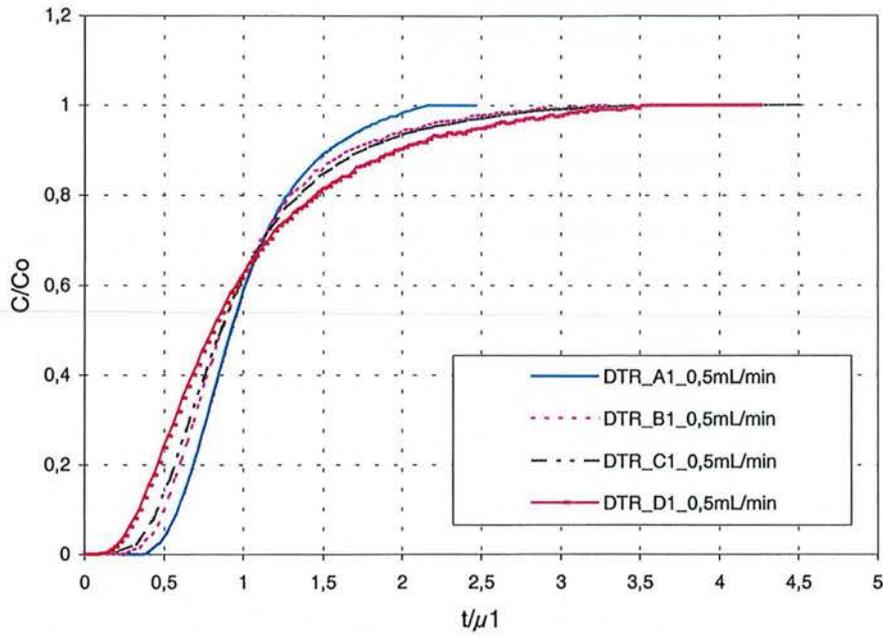


Figure 3. 11 : Comparaison des DTR en milieux A1, B1 et D1 à 0,5 mL/min

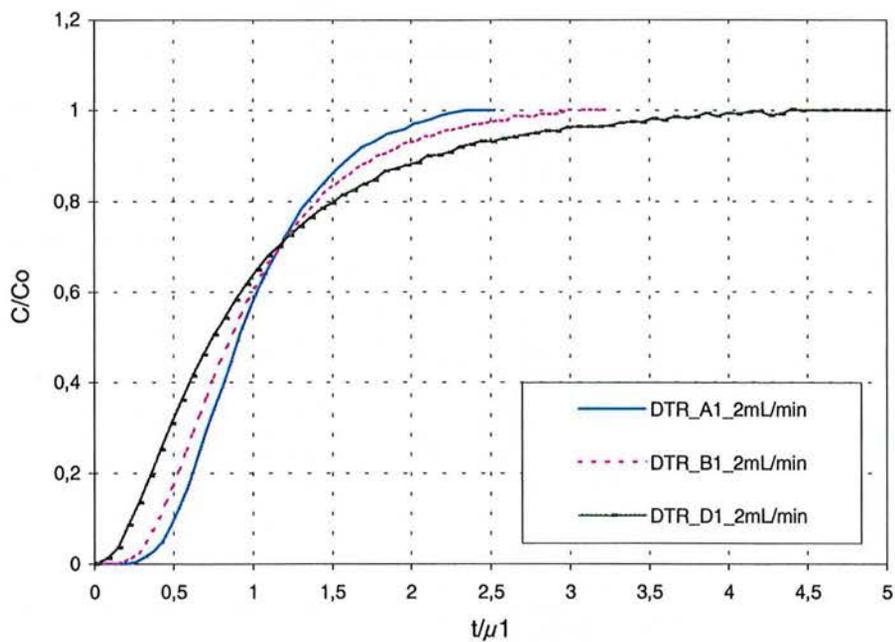


Figure 3. 12 : Comparaison des DTR en milieux A1, B1 et D1 à 2 mL/min

On remarque que pour chaque débit, l'étalement de la percée augmente avec  $\lambda$ , et de façon qualitativement similaire d'un débit à un autre. représente la dispersion du toluène en fonction de l'hétérogénéité (valeurs données par le tableau 3.5) sur le graphique 3.13.

Tableau 3. 5 : Dispersions hydrodynamiques et réactives des milieux lai\_04 en fonction du débit

milieu	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	0,5 mL/min		1 mL/min		2 mL/min	
		$\sigma'^2$	$\sigma'^2_r$	$\sigma'^2$	$\sigma'^2_r$	$\sigma'^2$	$\sigma'^2_r$
A1	476	0,123	0,137	0,102	0,179	0,151	0,190
B1	619	0,098	0,267	0,102	0,295	0,147	0,324
C1	758	0,123	0,310	0,108	0,414	-	-
D1	981	0,186	0,466	0,143	0,562	0,262	0,693

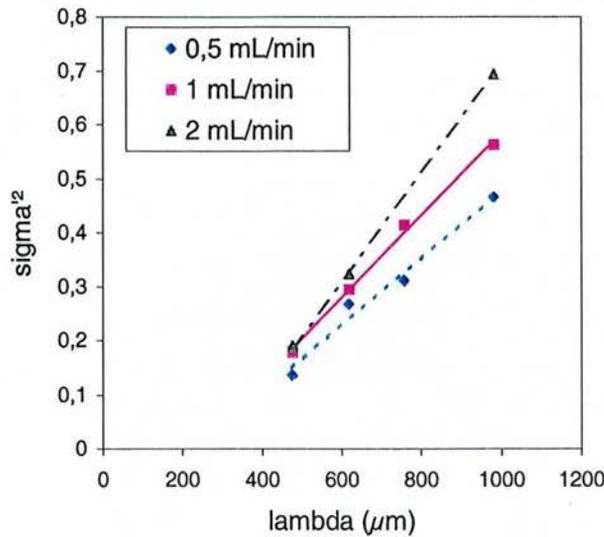
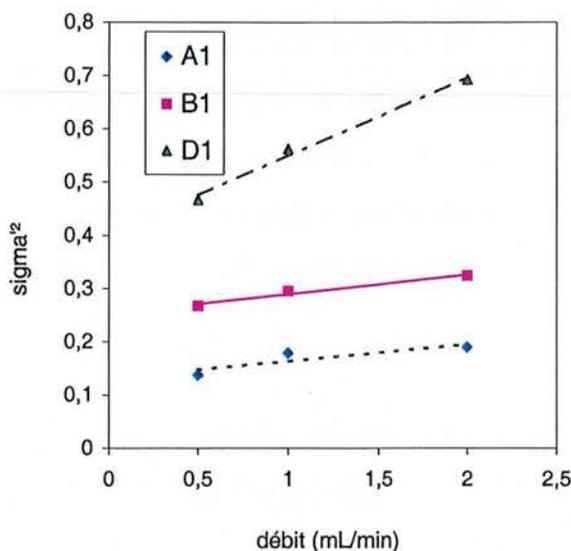


Figure 3. 13 : Variation des dispersions hydrodynamiques et réactives en fonction de l'hétérogénéité chimique à différents débits

Malgré le faible nombre de points expérimentaux disponibles, on observe une augmentation linéaire de la dispersion du toluène en fonction de  $\lambda$  et ceci pour les débits expérimentés. La figure 3.13 montre que les droites correspondant aux faibles vitesses d'écoulement (0,5 et 1 mL/min) sont quasiment parallèles. Dans le cas du plus fort débit (2

mL/min), les points relatifs aux faibles hétérogénéités forment une droite de pente peu différente également, cependant la prise en compte des valeurs dans le cas de la plus forte hétérogénéité induit une forte déviation de la droite. La représentation de la dispersion en fonction du débit pour chaque hétérogénéité donne également des droites (figure 3.14).



**Figure 3. 14 : Variation des dispersions hydrodynamiques et réactives en fonction du débit à différentes hétérogénéités chimiques**

Le comportement dispersif représenté par la figure 3.14 signifie que l'échange entre la phase mobile et la phase stagnante suit une loi simplifiée du premier ordre. Dans le cas des faibles hétérogénéités, où les grains sont peu chargés en HMN, les droites sont parallèles. La cinétique dans ce cas est due à l'échange entre la phase aqueuse en écoulement advectif et la phase aqueuse stagnante. La dispersion due à la cinétique d'échange reste toutefois faible, vu la faible pente. Cependant, lorsque l'hétérogénéité augmente, la pente de la droite est importante. Ceci est dû à la concentration du HMN dans les grains de chromosorb, peu nombreux cette fois-ci. La cinétique correspond alors essentiellement à la diffusion du toluène dans le HMN beaucoup plus importante que dans la phase aqueuse immobile.

Ainsi, la variation de la dispersion avec l'hétérogénéité chimique est indépendante de la présence d'une cinétique de diffusion dans la phase aqueuse immobile. Les deux effets sont

représentés par des termes additifs dans l'expression de la dispersion globale. La dispersion due à diffusion dans les grains actif semble aussi s'ajouter à la dispersion due à l'hétérogénéité.

Ces constatations sont cohérentes avec le résultat obtenu par l'étude théorique menée par Espinoza et Valocchi [ESPINOZA et VALOCCHI, 1997] dans un milieu chimiquement hétérogène mais physiquement homogène. En considérant un transport unidimensionnel, les auteurs, (cf. chapitre 1, § 1.7), déduisent un coefficient de dispersion effectif pour le traceur réactif qui s'écrit sous forme d'une somme de trois termes : le premier correspondant à l'écoulement, le second à l'effet d'une cinétique chimique, sachant que l'adsorption est exprimée par une cinétique du premier ordre, et le dernier représentant l'effet de l'hétérogénéité chimique.

Les auteurs remarquent que les deux premiers termes constituent le coefficient de dispersion dans le cas homogène et que la cinétique d'adsorption n'intervient pas dans le terme représentant de l'hétérogénéité. Il semble ainsi, que la cinétique de transfert n'influence non plus l'augmentation de la dispersion des percées du toluène avec l'hétérogénéité. Les deux effets sont alors découplés et seulement additifs. Ainsi, on peut écrire :

$$\sigma_r^2 = \sigma_{hét}^2 + \sigma_{cin}^2 \quad \text{Eq 3. 10}$$

où :

$\sigma_{hét}^2$  dispersion engendrée et par la présence de l'hétérogénéité chimique et par l'hydrodynamique, mais dont on connaît pas encore l'expression.

$\sigma_{cin}^2$  dispersion engendrée par la présence d'une cinétique de transfert entre phases aqueuses.

### 3.3. Influence de la longueur sur la relation entre l'hétérogénéité chimique et la dispersion des DTR

Nous avons réalisé des expériences de traçage à 1mL/min sur des milieux de même ordre de grandeur de capacité que les milieux précédents, mais environ trois fois plus longs

(notés A2, C2 et D2 où « 2 » désigne la deuxième série de milieux hétérogènes). Le tableau 3.6 indique les caractéristiques de ces colonnes.

Tableau 3. 6 : Caractéristiques des milieux hétérogène longs

colonne	% massique de SIKA RF	% massique de chromosorb	% massique de HMN	M (g)	D (cm)	L (cm)	$\epsilon$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )
A2	95,7	4	0,3	19,23	1	18,5	0,53	486
C2	98,7	1	0,3	22,55	1	19,5	0,48	778
D2	99,2	0,5	0,3	26,67	1	22,3	0,43	930

On compare les DTS et les DTR à la même hétérogénéité en fonction de la longueur. Les figures 3.15, 3.17 et 3.19 montrent que l'influence de la longueur sur les DTS est notable comme le prévoit la théorie, cependant les figures 3.16, 3.18 et 3.20 mettent en évidence une très faible dispersion de la DTR obtenue sur les milieux courts par rapport aux courbes obtenue sur le milieux longs.

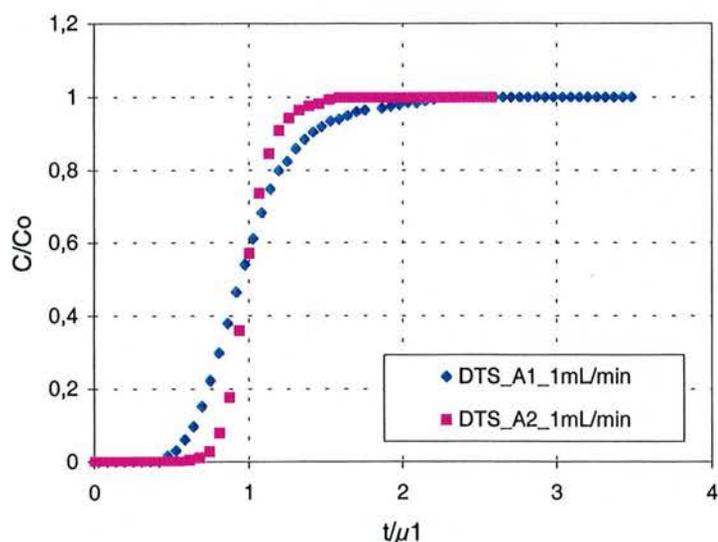


Figure 3. 15 : Comparaison des DTS des milieux A1 et A2 :  
diminution de l'étalement avec la longueur

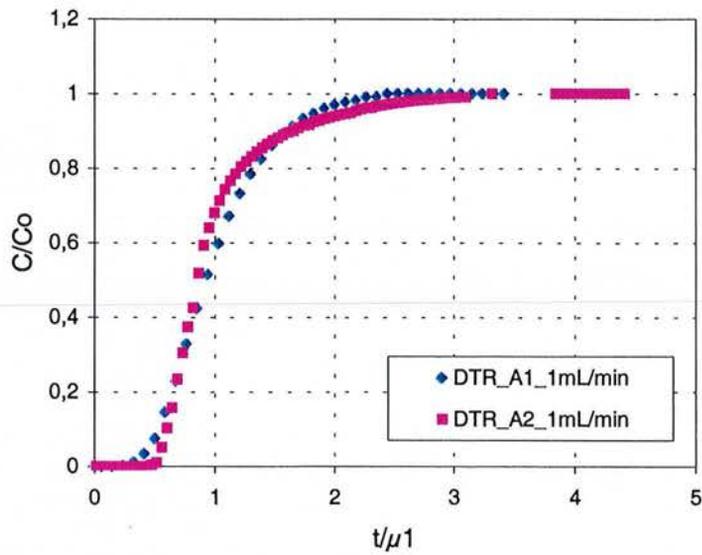


Figure 3. 16 : Comparaison des DTR des milieux A1 et A2 :  
faible diminution de l'étalement avec la longueur

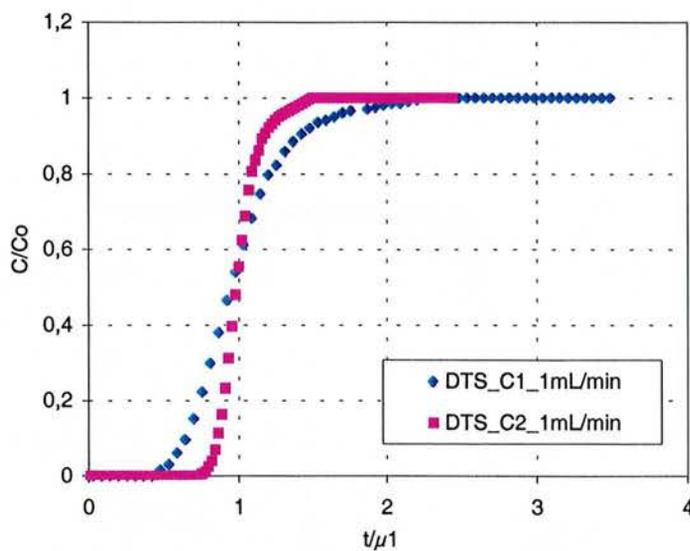


Figure 3. 17 : Comparaison des DTS des milieux C1 et C2 :  
diminution de l'étalement avec la longueur

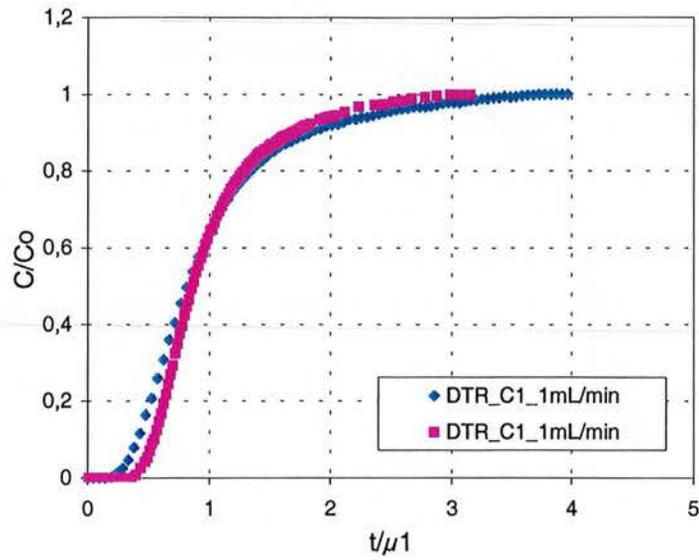


Figure 3. 18 : Comparaison des DTR des milieux C1 et C2 :  
faible diminution de l'étalement avec la longueur

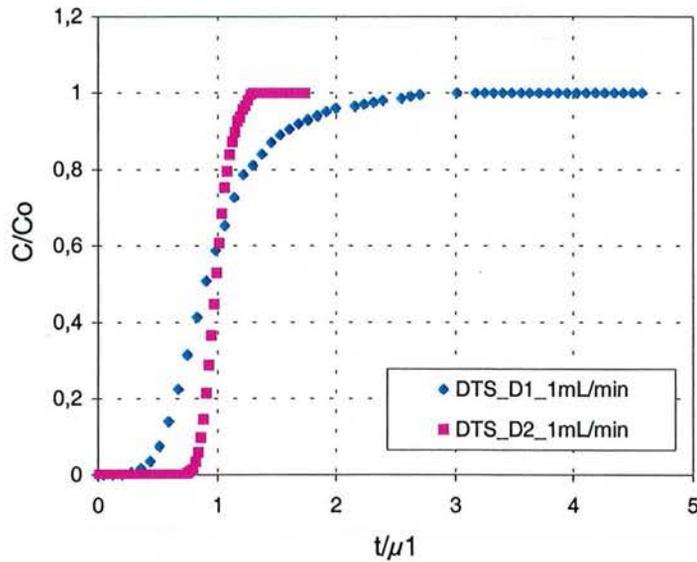


Figure 3. 19 : Comparaison des DTS des milieux D1 et D2 :  
diminution de l'étalement avec la longueur

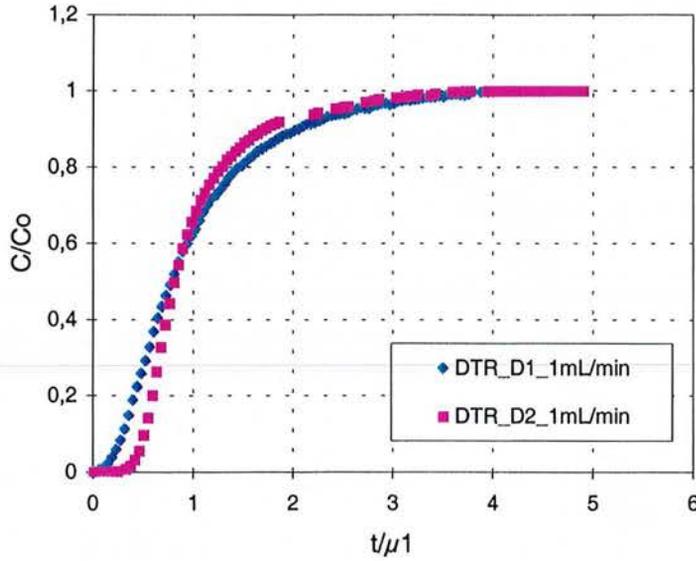


Figure 3. 20 : Comparaison des DTR des milieux D1 et D2 :  
faible diminution de l'étalement avec la longueur

Les variances réduites du toluène et du traceur de l'eau données par le tableau 3.7 le confirment. Le rapport des deux variances est, par conséquent, plus important dans le cas des milieux longs.

Tableau 3. 7 : Variances réduites du traceur de l'eau et toluène en milieux hétérogènes

milieu	$K'_d$	$\sigma'^2$	$\sigma'^2_r$	$\sigma'^2_r/\sigma'^2$
A1	6,92	0,102	0,179	1,74
C1	7,15	0,108	0,414	3,83
D1	6,55	0,143	0,562	3,93
A2	4,93	0,039	0,245	6,28
C2	6,19	0,037	0,236	6,38
D2	5,05	0,033	0,350	10,61

A même échelle d'hétérogénéité, la dispersion est trois fois plus faible pour les colonnes trois fois plus longues, c'est un comportement normal. En ce qui concerne les DTR, excepté pour l'hétérogénéité 1 ( $\lambda = 476 \mu\text{m}$ , forme atypique de la DTR), on constate une influence de la

longueur sur  $\sigma_r^2$ , mais qui n'est pas proportionnelle. L'ordre de grandeur est un facteur 2 ( $0,414/0,232 = 1,78$  ;  $0,562/0,350 = 1,60$ ). Il semble qu'il existe une corrélation entre l'échelle de l'hétérogénéité et la longueur. Ce résultat expérimental nécessiterait une confirmation en étudiant plus précisément ce paramètre (étude systématique de la longueur à échelle d'hétérogénéité constante). Dans l'état de nos observations, nous constatons qu'en présence d'une dispersion réactive due à l'hétérogénéité chimique, si celle-ci est importante, elle vient atténuer les effets de l'hydrodynamique. Nous verrons lors de la modélisation le couplage qui existe entre ces deux processus. On résume ce résultat en le combinant à celui de la présence d'une cinétique par la relation :

$$\sigma_r^2 = \sigma_{hét}^2 + \sigma_{cin}^2 \quad \text{Eq 3. 11}$$

où cette fois les dispersions sont définies par :

$\sigma_{hét}^2$  dispersion due à l'hétérogénéité chimique s'écrivant sous la forme :

$$\sigma_{hét}^2 = f(\sigma_{hyd}^2, \lambda) \quad \text{Eq 3. 12}$$

$\sigma_{cin}^2$  dispersion due à la présence d'une cinétique de transfert entre phases aqueuses.

$\sigma_{hyd}^2$  dispersion hydrodynamique donnée par  $\left(\frac{1}{J}\right)$ .

$f$  fonction qui sera définie dans le chapitre 4.

### 3. 4. Cas d'un facteur de capacité très faible : comportement atypique du traceur réactif

Dans le but d'examiner l'influence du facteur de capacité sur la relation entre l'hétérogénéité chimique et la dispersion réactive, des expériences de traçage au toluène ont été réalisées sur des milieux contenant moins de HMN.

Quatre milieux hétérogènes dans la même plage de  $\lambda$  que les milieux hétérogène précédents sont préparées avec un taux global de HMN variable. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 3.8.

Tableau 3. 8 : Caractéristiques des milieux hétérogènes à capacité variable

colonne	% massique de SIKA RF	% massique de chromosorb	% massique de HMN	M (g)	D (cm)	L (cm)	$\epsilon$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )
A3	95,83	4	0,17	6,54	1	6,3	0,53	486
A4	94,86	4	1,14	8,09	1	7,4	0,48	525
C3	98,78	1	0,22	6,56	1	6,6	0,48	778
D3	99,12	0,5	0,38	7,86	1	6,6	0,47	930

On observe initialement l'influence d'une capacité variable à même hétérogénéité. On compare pour cela les milieux A1, A3 et A4 dont la longueur  $\lambda$  est d'environ 500  $\mu\text{m}$ . L'hydrodynamique des différents milieux est identique à un débit de 1 mL/min (figure 3.21). Cependant les percées du toluène ne le sont pas toutes. La DTR obtenue pour un taux de HMN de 1,14% est très légèrement moins dispersée que la DTR à 0,4%, tandis que celle qui a été obtenue sur le milieu A3 où le taux de HMN est très faible (0,17%), est beaucoup plus dispersée et même très asymétrique (figure 3.22). Elle présente une très longue traînée comme dans le cas d'une importante diffusion.

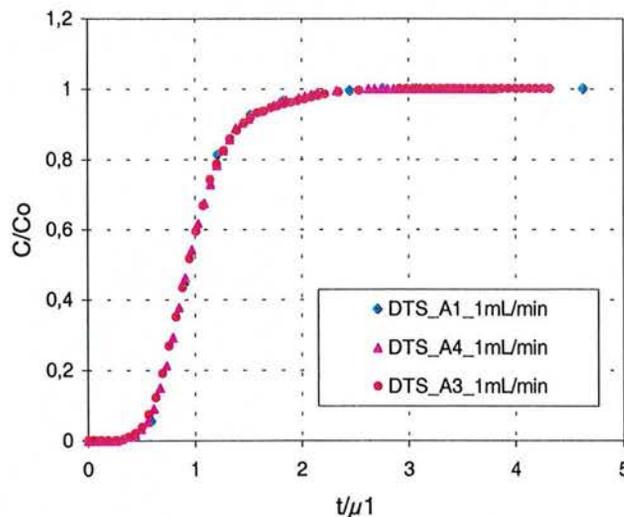


Figure 3. 21 : Superposition parfaite entre les DTS des milieux A1, A3 et A4

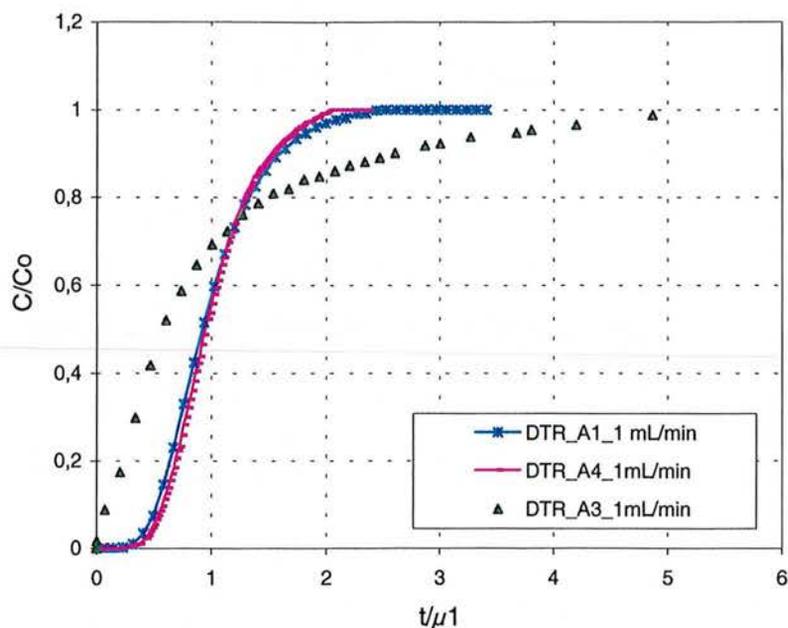


Figure 3. 22 : Comparaison des DTR des milieux A1, A3 et A4

On compare d'autre part le comportement du toluène sur les milieux de à faible capacité afin d'examiner une variation simultanée de la capacité et de l'hétérogénéité. On donne les valeurs du facteur de capacité dans le tableau 3.9.

Tableau 3. 9 : Valeurs du facteur de capacité global obtenues pour les milieux

colonne	$t_m$ (min)	$\mu_1$ (min)	$K'$
A3	2,62	3,75	0,43
C3	2,51	3,98	0,59
D3	2,42	4,93	1,04

Des expériences de traçage en variant le débit entre 1 et 5 mL/min ont montré une bonne superposition des DTS sur chaque milieu. On présente le cas de A3 sur la figure 3.23, les autres sont données en annexe 3.

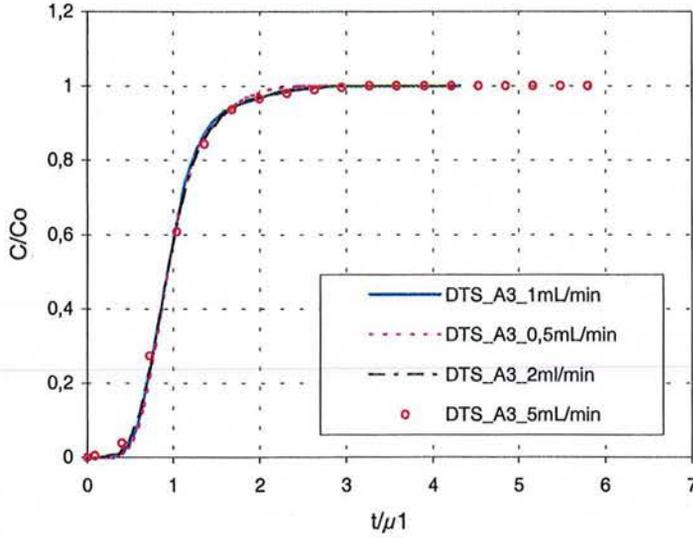


Figure 3. 23 : Comparaison des DTS du milieu A3 en fonction du débit

Les percées du toluène sont très légèrement sensibles au débit (figure 3.24 pour A3, les autres milieux sont présentés en annexe 3). Le processus est également linéaire dans ces conditions (figure 3. 25 pour A3, les autres milieux en annexe 3).

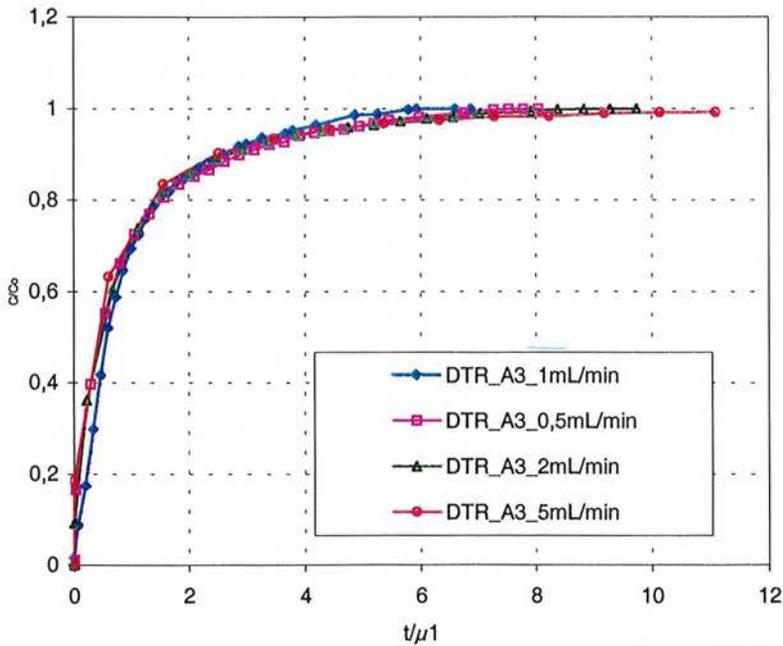


Figure 3. 24 : Effet du débit sur la dispersion des DTR sur le milieu A3

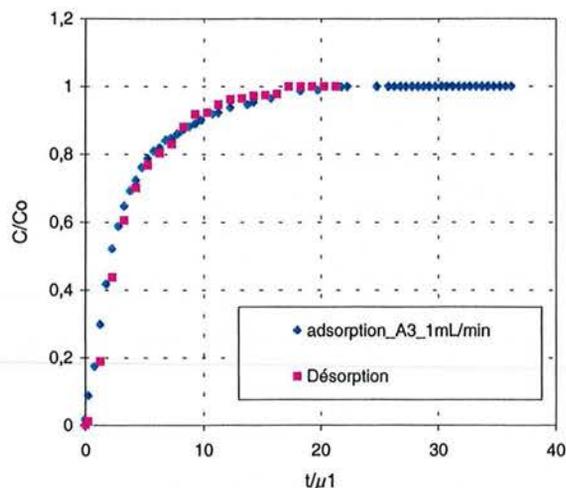


Figure 3. 25 : Comparaison des fronts d'adsorption et de désorption (représentée en  $1-C/C_0$ )  
pour le milieu A3 à 1mL/min

D'autre part, les colonnes étant de même longueur, les DTS obtenues sur les trois milieux comparées entre elle montrent que la dispersion est purement hydrodynamique et que le remplissage est parfait (figure 3.26).

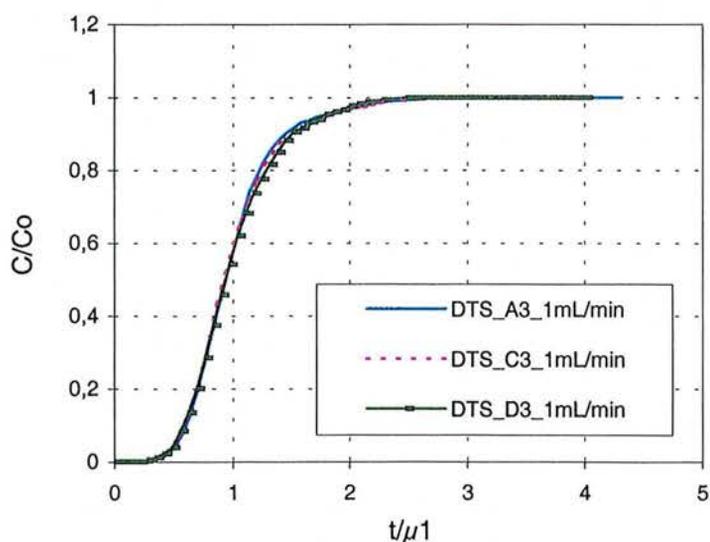


Figure 3. 26 : Comparaison des DTS des milieu à faible capacité à 1mL/min

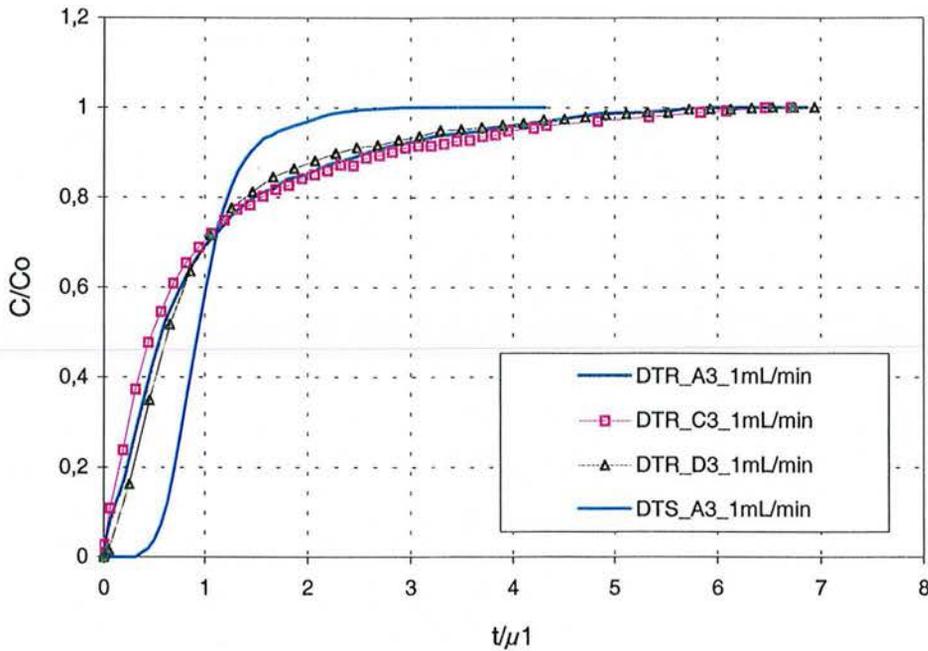


Figure 3. 27 : Comparaison des DTR des milieux à faible capacité à 1mL/min

Lorsque nous comparons les percées du toluène entre elles et par rapport à la DTS, nous trouvons qu'elles sont toutes plus étalées que la DTS et très asymétriques, mais leur étalement ne varie quasiment pas avec la distance  $\lambda$  (figure 3.27).

Cette grande dispersion et asymétrie aux faibles taux de HMN pourrait provenir d'une diffusion non négligeable dans le chromosorb puisque la rétention par le HMN est très faible. Dans ce cas, il y a des effets opposés de la diffusion dans le solide et de l'échelle de l'hétérogénéité. Plus il y a du chromosorb, moins le milieu est hétérogène, mais plus le traceur diffuse et vice-versa. Cependant, la faible influence du débit sur la dispersion des percées du toluène ne soutient pas la présence d'une diffusion importante dans le solide. Le comportement du toluène reste atypique et dans l'état actuel des connaissances inexplicable.

### 3.5. Conclusions

Cette partie expérimentale constitue un passage obligatoire et bénéfique pour la bonne compréhension de la dispersion réactive en milieux chimiquement hétérogènes, et particulièrement des facteurs pouvant influencer la relation hétérogénéité – dispersion. La méthode de la distribution des temps de séjours (ou de rétention) adoptée a permis de mener à bien l'étude des différents paramètres. La maîtrise et la modélisation du paramètre clé dans notre étude, l'échelle de l'hétérogénéité chimique, sont facilement obtenues grâce au mode de préparation des milieux hétérogènes, bien que les matériaux utilisés n'aient pas permis l'exploration de grands domaines de facteur de capacité et de longueur d'hétérogénéité.

L'utilisation de différents taux globaux de HMN a montré que la quantité globale de HMN de 0,4% et plus est suffisante pour vérifier des conditions cohérentes avec les hypothèses de ce travail. En dessous de ce taux (exemple de taux de 0,17% de HMN), on observe un comportement atypique. Ce taux a effectivement permis de confirmer que la dispersion du traceur réactif en milieux chimiquement hétérogènes est plus importante que la dispersion hydrodynamique. Elle augmente linéairement en fonction de la distance moyenne entre les grains actifs rapportée à la granulométrie moyenne. Par ailleurs, les percées du toluène deviennent de plus en plus dissymétriques lorsque l'hétérogénéité augmente. Ce fait peut être un résultat de l'hétérogénéité en soit, comme il peut être dû à la diffusion dans le HMN qui en sont de plus en plus chargés.

L'exploitation des percées du réactif sur les mêmes milieux à différents débits a mis en évidence une légère diffusion vers une phase stationnaire aqueuse. Cependant, la dispersion réactive varie qualitativement de la même manière pour tous les débits et la valeur minimale de l'échelle de l'hétérogénéité correspondant à la dispersivité limite est constante. Ainsi, les effets d'une cinétique de transfert entre phases aqueuses sont découplés de ceux de l'hétérogénéité et y sont simplement additionnés. Cependant, l'augmentation de la longueur pour la même hétérogénéité a montré que les effets de l'hétérogénéité chimique et ceux de l'hydrodynamique ne sont pas découplés.

Ainsi, ayant ces informations sur la relation entre l'échelle d'hétérogénéité chimique et la dispersion réactive, la modélisation présentée dans le chapitre suivant tiendra compte

principalement du cas où les conditions de l'équilibre local sont vérifiées. Les autres paramètres géométriques et les processus de cinétique seront discutés dans le cadre d'une généralisation du modèle.

## Chapitre 4

# Chapitre 4 : Modélisation du transport réactif en milieux chimiquement hétérogènes

## Sommaire du chapitre 4

4.1. RELATION ENTRE L'ECHELLE D'HETEROGENEITE DOMINANTE ET LA TAILLE DU VOLUME ELEMENTAIRE REPRESENTATIF.....	145
4.2. MODELE DE TRANSPORT PSEUDO-HOMOGENE .....	150
4.2.1. Conception du modèle pseudo homogène.....	150
4.2.2 Application du modèle aux résultats expérimentaux .....	156
4.3. MODELE DETAILLE .....	161
4.3.1. Conception du modèle .....	161
4.3.2. Application du modèle détaillé .....	166
4.3.3. Présence d'une ou de plusieurs cinétiques d'échange avec une phase stationnaire .....	168
4.3.4. Discussion du modèle détaillé : Comparaison entre le modèle discret déterministe et l'approche stochastique de la petite perturbation .....	170
4.4. CONCLUSION.....	173

La revue bibliographique dans le chapitre 1 a montré les équivalences qui existent entre les différentes approches de modélisations du transport en milieux poreux unidirectionnel. Le choix de l'une ou de l'autre dépend de l'information exigée du modèle et du domaine d'application. La description de l'écoulement par un modèle discret représentant une longueur caractéristique du mélange a prouvé son efficacité et son intérêt dans le domaine de la chromatographie, méthodologie expérimentale appliquée dans cette étude. L'adaptation du modèle au cas chimiquement hétérogène nécessite cependant la prise en compte d'un nouveau paramètre représentant l'hétérogénéité chimique de façon à permettre la description des résultats expérimentaux du chapitre précédent.

Le principe du modèle discret hétérogène est d'exprimer l'augmentation du coefficient de dispersion réactive par rapport à la dispersion hydrodynamique par une augmentation de la taille du volume élémentaire représentatif du transport réactif par rapport à la taille d'un mélangeur dans le cas d'un traceur inerte. Il s'agit d'introduire deux longueurs caractéristiques, l'une consacrée à l'hydrodynamique, l'autre à l'hétérogénéité. Cette hypothèse est en premier lieu vérifiée par un modèle appelé « pseudo-homogène », puis en détaillant la composition d'un étage théorique de la cascade, la dispersion réactive est corrélée à l'hétérogénéité chimique et est comparée à la dispersion de l'eau. La comparaison entre les résultats du modèle détaillé et les résultats expérimentaux permettra enfin de tirer des conclusions sur la validité et l'applicabilité de ce modèle. Encore une fois, une bonne analogie est trouvée entre les résultats de l'approche discrète et la méthode stochastique d'Espinoza et Valocchi [ESPINOZA et VALOCCHI, 1997].

#### **4.1. Relation entre l'échelle d'hétérogénéité dominante et la taille du volume élémentaire représentatif**

Dans le cas homogène, l'étage consiste en un mélangeur où la phase fluide est de composition uniforme et la phase stationnaire présente des propriétés uniformes sur cet étage, malgré la complexité éventuelle de sa composition. La dimension du mélangeur est imposée par l'hydrodynamique et est égale à  $V/J$ . Comme le transport est décrit par un modèle unidimensionnel, nous nous contenterons de représenter le VER par la longueur  $L/J$ . La théorie de la chromatographie situe cette longueur autour de  $4 \times d_p$  pour des grains

sphériques. Le grain ou l'agrégat définissant l'échelle de dispersion hydrodynamique peut être chimiquement hétérogène (exemple : agrégat d'argile, de quartz, de calcite ou grain constitué d'un support minéral et d'une phase imprégné,...). Mais cette hétérogénéité chimique est inférieure en dimension caractéristique à l'échelle de dispersion. Elle n'a donc aucune influence sur la dispersion du réactif qui est contrôlée principalement par l'hydrodynamique [SAHIMI, 1995].

Dans le cas où la longueur d'hétérogénéité chimique est plus grande que la longueur de mélange, cette dernière n'est plus suffisante pour représenter le transport du réactif et la taille du VER devient plus grande que  $L/J$ . Il faut alors un nombre de mélangeurs inférieur à  $J$  pour décrire le transport en milieux hétérogènes. Ce nouveau nombre d'étages théoriques sera noté  $J'$  et la quantité  $L/J'$  devient l'échelle d'hétérogénéité prépondérante (Figure 4.1). Le milieu est assimilé à une succession d'étages de taille  $V/J'$ . On compare sur la figure 4.2 la cascade de mélangeurs dans le cas de l'hydrodynamique et la cascade dans le cas réactif pour le même milieu hétérogène.

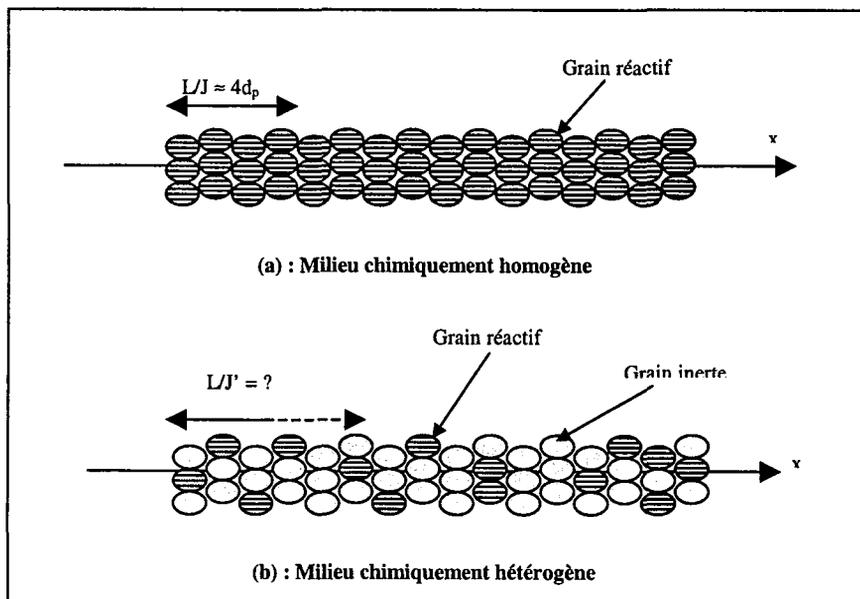


Figure 4.1 : Valeur de l'échelle d'hétérogénéité dominante :

(a) dans le cas homogène, (b) dans le cas hétérogène

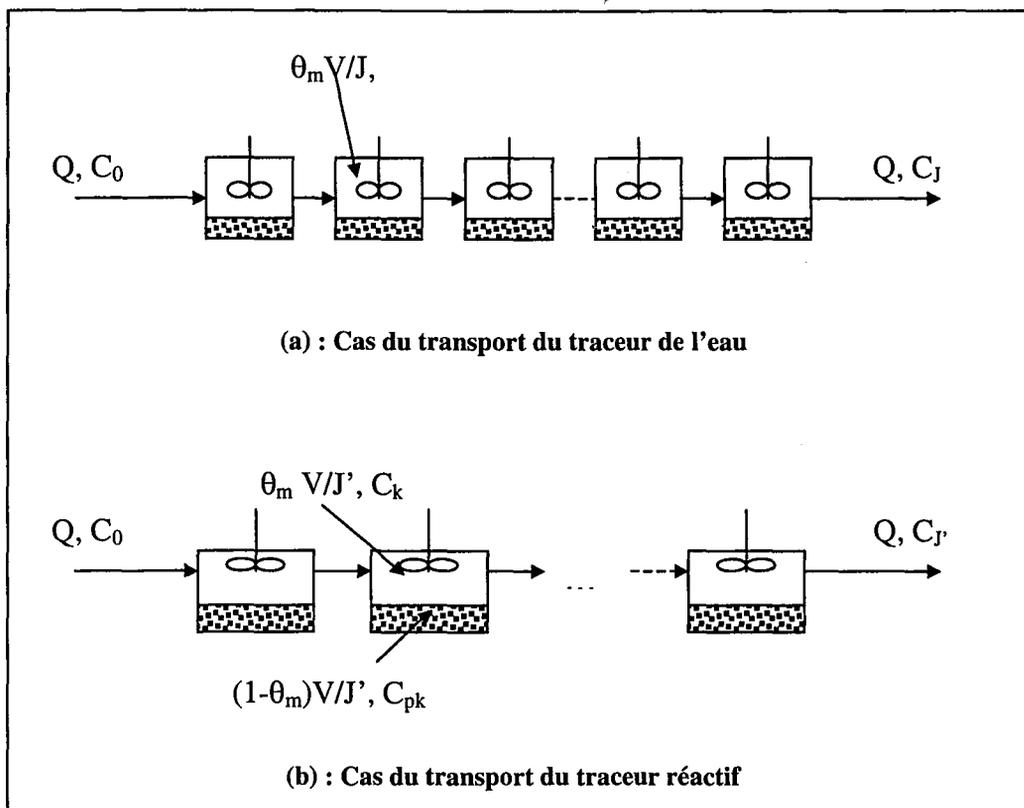


Figure 4. 2 : Division du milieu poreux en une série d'étages de taille correspondant à l'échelle d'hétérogénéité dominante :

(a) échelle d'hétérogénéité hydrodynamique dominante,  $J$  mélangeurs

(b) échelle d'hétérogénéité chimique dominante,  $J'$  étages

La description de l'étage incluant l'ensemble de l'hétérogénéité et la description de la concentrations en phase stationnaire nécessite la connaissance des paramètres d'interaction avec la zone active et, en particulier, la connaissance de la distribution de l'hétérogénéité chimique. Ainsi, la concentration en phase stationnaire (agrégat hétérogène) peut être décrite de deux manières :

1- Comme une concentration moyenne sur le volume de l'agrégat,  $\langle C_p \rangle$ . Cette démarche suit le principe de la méthode des moyennes volumiques (*the method of volume averaging*) [WHITAKER, 1999]. Elle est utilisé pour la déduction des équations de continuité pour des

systèmes polyphasiques. Elle est basée sur le principe suivant : si une ou plusieurs équations sont valides dans une phase particulière, elles peuvent être moyennées sur un volume donné pour produire des équations valides pour toute phase de ce volume. L'exemple des écoulements monophasiques en milieux poreux est une application bien connue de la méthode des moyennes volumiques. En effet, la vitesse de pore en fonction de l'espace calculée par les équations de Navier-Stokes est remplacée par la vitesse de Darcy (en 1856), moyenne sur un volume donné du milieu poreux. C'est en réalité une façon pratique de changement d'échelle permettant d'obtenir à partir d'un milieu hétérogène un milieu pseudo-homogène. Cette description sera développée dans le paragraphe 4.2 afin de vérifier la validité de l'hypothèse de dispersion réactive contrôlée par l'échelle d'hétérogénéité la plus grande.

2- La concentration en phase stationnaire hétérogène peut être décrite comme une concentration qui dépend non de la distance par rapport au centre de l'agrégat (cas homogène, cf. chapitre 2, § 2.2.2), mais de la nature active ou non du grain rencontré dans cet étage. C'est une détermination locale des paramètres de transport qui permet de déduire une corrélation entre une grandeur représentative de l'échelle de l'hétérogénéité chimique et la dispersion d'un traceur réactif. Cette approche sera présentée dans le paragraphe 4.3 et sera appelée modèle détaillé.

Il est cependant indispensable d'adapter les deux modèles à la nature de la distribution de l'hétérogénéité chimique réalisée expérimentalement. Si la distribution peut apparaître comme discontinue à l'échelle du milieu du fait de la dispersion de grains réactifs parmi d'autres inertes, elle est uniforme, voire périodique. Grâce à cette périodicité, nous pouvons considérer que la probabilité de rencontrer un grain réactif dans un VER hétérogène est la même pour tout VER. Par conséquent, la proportion, en nombre ou en volume, de grains réactifs dans un VER est aussi la même que leur proportion dans tout le milieu. Enfin, nous rappelons que nous modéliserons en premier lieu le cas de l'équilibre thermodynamique local, les effets de cinétiques de transfert seront abordés pour généraliser les modèles.

Définissons le système, tenant compte des mêmes grandeurs géométriques que dans le cas de l'hydrodynamique :

$J'$  nombre total d'étages théoriques.

- $C_k$  concentration uniforme dans la phase mobile dans le mélangeur de rang  $k$ .
- $C_{p,k}$  concentration en phase stationnaire, uniforme ou non, relative au volume de l'agrégat hétérogène.
- $S_k$  concentration uniforme dans la phase réactive, relative à la masse du HMN.
- $\gamma$  probabilité représentant la proportion de grains actifs dans le milieu.

La probabilité  $\gamma$  est une grandeur caractéristique volumique ou linéique selon le modèle. Notée dans le premier cas  $\gamma_v$ , elle représente dans un VER la proportion en volume (ou en nombre) des grains réactifs par rapport au solide. Dans le second cas,  $\gamma_L$ , elle détermine la nature du grain rencontré dans le sens longitudinal.

Rappelons que dans un premier temps les modèles ne concerneront que le cas de l'équilibre local. Les modèles seront appliqués aux résultats de traçage des milieux A1, B1, C1 et D1 à 1 mL/min, même si une légère influence du débit sur les percées du toluène a été observée. Le modèle hydrodynamique à ce débit est celui des mélangeur en cascade (MC). Les paramètres du modèle sont donnés au tableau 4.1.

Tableau 4. 1 : Paramètres du modèle MC à 1 mL/min pour les DTS des milieux hétérogènes de la série 1

colonne	$t_s$ (min)	J	$\epsilon$
A1	2,86	10	0,55
B1	3,22	10	0,56
C1	2,99	10	0,52
D1	2,13	7	0,53

Les valeurs du nombre de mélangeurs  $J$  ne correspondent pas à  $4.d_p$  en raison du caractère bi-disperse des grains. En effet, les grains actifs et inertes ne sont pas de la même taille, ce qui a engendré une dispersivité hydrodynamique supérieure à  $2.d_p$ .

Ainsi, la concentration  $C_p$  au sein de l'agrégat (pouvant de façon générale inclure une concentration en phase aqueuse immobile) est réduite à la concentration en phase solide seulement. On présente un agrégat hétérogène sur la figure 4.3.

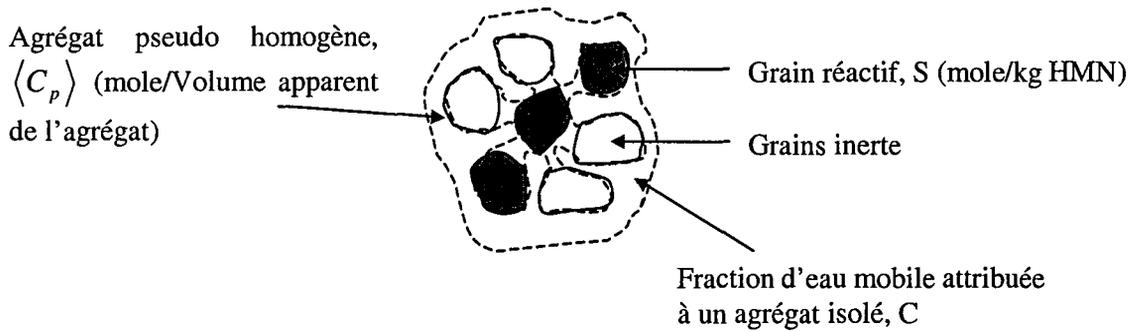


Figure 4. 3 : Agrégat constitué de grains réactifs et grains inertes, et dont la concentration est moyennée sur l'ensemble des volumes individuels des grains

## 4.2. Modèle de transport pseudo-homogène

### 4.2.1. Conception du modèle pseudo homogène

Ce modèle considère une concentration moyenne sur le volume du solide, ce qui nous permet de définir la probabilité  $\gamma_v$  comme la fraction de volume de solide occupé par du chromosorb :

$$\gamma_v = \frac{V_{a,ch}}{V_{a,ch} + V_{RF}} \tag{Eq 4. 1}$$

où :

$V_{a,ch}$  est la somme des volumes apparents individuels des grains de chromosorb, déduite par la masse totale de chromosorb rapportée à sa masse volumique apparente,  $\rho_{a,ch}$  :

$$V_{a,ch} = \frac{M_{ch}}{\rho_{a,ch}} \tag{Eq 4. 2}$$

$V_{RF}$  est la somme des volumes individuels des grains de quartz, déduite de la masse de grains de quartz rapportée à sa masse volumique  $\rho_{RF}$  :

$$V_{RF} = \frac{M_{RF}}{\rho_{RF}} \quad \text{Eq 4.3}$$

L'équation de transport du toluène en milieux hétérogènes est obtenue à partir du bilan de matière du soluté dans l'étage k. De la même façon que pour le cas homogène, on trouve :

$$QC_{k-1} = QC_k + \frac{\varepsilon V}{J'} \frac{dC_k}{dt} + \frac{(1-\varepsilon)V}{J'} \frac{d\langle C_{p,k} \rangle}{dt} \quad \text{Eq 4.4}$$

On définit la concentration  $\langle C_{p,k} \rangle$  selon le schéma de l'agrégat isolé présenté sur la figure 4.3. Elle est calculée en rapportant la quantité de traceur réactif retenue par le HMN au volume du solide :

$$\langle C_{p,k} \rangle = \frac{M_{HMN}}{V_s} S_k \quad \text{Eq 4.5}$$

avec :

$$S_k = K_{dh} C_k \quad \text{Eq 4.6}$$

où :

$K_{dh}$  coefficient de distribution local.

$M_{HMN}$  masse du HMN.

$V_s$  volume solide de l'agrégat, calculé par :

$$V_s = V_{a,ch} + V_{RF} = (1-\varepsilon)V \quad \text{Eq 4.7}$$

La concentration en phase stationnaire  $\langle C_{p,k} \rangle$  est déduite de la relation :

$$\langle C_{p,k} \rangle = \frac{M_{HMN} K_{dh}}{V_{a,ch} + V_{RF}} C_k \quad \text{Eq 4.8}$$

On définit le coefficient de distribution global sur un VER (homogène),  $K_d$ , et la masse volumique apparente de la phase active, représentant le rapport de la masse de HMN au volume du solide imprégné,  $\rho'_a$ , par les expressions 4.9 et 4.10 respectivement :

$$K_d = \gamma \times K_{dh} \quad \text{Eq 4.9}$$

$$\rho'_a = \frac{M_{HMN}}{V_{a, ch}} \quad \text{Eq 4.10}$$

L'équation 4.2 devient, tenant compte des relations 4.8, 4.9 et 4.10 :

$$QC_{k-1} = QC_k + \frac{\varepsilon V}{J'} \frac{dC_k}{dt} + \frac{V(1-\varepsilon)}{J' \varepsilon} \rho'_a K_d \frac{dC_k}{dt} \quad \text{Eq 4.11}$$

On trouve, ainsi, l'équation classique du cas du milieu homogène comme dans laquelle les paramètres standards sont remplacés par des grandeurs moyennes et l'échelle d'hétérogénéité par  $J' < J$  par l'expression 4.12, un facteur de capacité global,  $K'_d$ , homogène sur tout le milieu :

$$K'_d = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho'_a K_d \quad \text{Eq 4.12}$$

L'équation 4.11 s'écrit dans le domaine de Laplace :

$$\bar{C}_{k-1} = \bar{C}_k \left[ 1 + \frac{t_m s}{J'} (1 + K'_d) \right] \quad \text{Eq 4.13}$$

On obtient également la fonction de transfert pour  $J'$  mélangeurs,  $G'(s)$ , de la même forme que la fonction de transfert représentant un équilibre d'adsorption dans un milieu chimiquement homogène (Eq. 4.12). La seule différence entre les modèles homogène et hétérogène consiste en la valeur du nombre d'étages théoriques  $J'$ .

$$G'(s) = \left[ 1 + \frac{t_m s}{J'} (1 + K'_d) \right]^{-J'} \quad \text{Eq 4.14}$$

Les moments de la distribution de concentration en temps réel sont calculés par les relations suivantes :

$$\mu_1 = t_m (1 + K'_d) \quad \text{Eq 4.15}$$

$$\sigma_r^2 = \frac{t_m^2 (1 + K'_d)^2}{J'} \quad \text{Eq 4. 16}$$

$$\sigma_r'^2 = \frac{1}{J'} \quad \text{Eq 4. 17}$$

#### 4.2.1.1. Relation entre $\lambda$ et $\gamma_v$

L'échelle de l'hétérogénéité a été représentée dans la partie expérimentale par la distance moyenne entre les grains réactifs dans la direction longitudinales. C'est une manière simple d'observer la variation de l'hétérogénéité chimique entre les milieux expérimentés. Il est alors impératif de relier cette grandeur expérimentale à la grandeur représentative de l'hétérogénéité définie par le modèle,  $\gamma_v$ .

La proportion volumique des grains de chromosorb relative au volume du lit s'écrit :

$$\frac{V_{a,ch}}{V_{a,ch} + V_{RF}} (1 - \varepsilon) \times V = n_{ch} \times \frac{1}{6} \pi \times d_p^3 \quad \text{Eq 4. 18}$$

La concentration volumique des grains actifs  $N_{ch,v} = \frac{n_{ch}}{V}$  est calculée tenant compte de la définition de  $\gamma_v$  (Eq. 4.1) par :

$$N_{ch,v} = \frac{6\gamma_v (1 - \varepsilon)}{\pi \times d_p^3} \quad \text{Eq 4. 19}$$

La concentration linéique des grains de chromosorb,  $N_{ch,L}$  (cf. chapitre 3, § 3.1), est reliée à  $\gamma_v$  suivant la relation 4.20 :

$$N_{ch,L} = \sqrt[3]{N_{ch,v} (1 - \varepsilon)} = \sqrt[3]{\frac{6\gamma_v (1 - \varepsilon)^2}{\pi \times d_p^3}} \quad \text{Eq 4. 20}$$

Cette densité linéique est directement liée à  $\lambda$  et permet de déduire la relation entre la probabilité  $\gamma_v$  et la longueur  $\lambda$  donnée par l'expression 4.21 :

$$\lambda = \frac{L_u - d_p}{\sqrt[3]{\frac{6\gamma_v(1-\varepsilon)^2}{\pi \times d_p^3} L_u - 1}} \quad \text{Eq 4. 21}$$

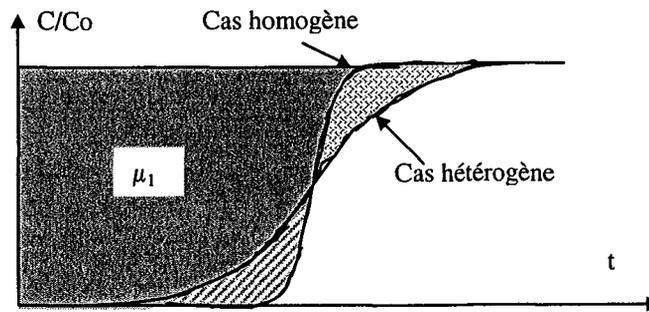
Lorsque le milieu est homogène ( $\lambda = d_p$ ), la probabilité  $\gamma_v$  est égale à 1. On trouve alors d'après Eq 4. 21 et Eq 3.2 :

$$\sqrt[3]{\frac{6(1-\varepsilon)^2}{\pi \times d_p^3} L_u} = \frac{1}{d_p} \quad \text{Eq 4. 22}$$

La quantité  $\sqrt[3]{\frac{6(1-\varepsilon)^2}{\pi}}$  est proche de 1 pour des porosités externes de milieux de granulométries proches de celles que nous avons utilisées. L'égalité est alors vérifiée. Cette erreur est induite par la définition géométrique simpliste de la longueur  $\lambda$ . L'approximation 4.22 implique que la porosité volumique est égale à la porosité surfacique et égale aussi à la porosité linéique (théorème de Dupuis).

#### 4.2.1.2. Discussion des moments de la distribution de concentration en temps réel et répercussion sur le coefficient de dispersion réactif

Le moment d'ordre un de la distribution du traceur réactif dans le cas hétérogène est égal au moment d'ordre un dans le cas homogène. Lorsqu'on observe l'étalement de la percée du traceur dans le cas hétérogène par rapport à la percée homogène, on voit que l'aire au dessus de la courbe, correspondant au moment d'ordre un, est la même comme le montre la figure 4.4.



**Figure 4. 4 :** Etalement plus grand de la percée du réactif dans le cas hétérogène que dans le cas homogène, dans les mêmes conditions hydrodynamiques et thermodynamique : moment d'ordre un (aire de la surface au dessus de la courbe  $C(t)/C_0$ ) identique

Quant à la dispersion du traceur réactif, elle s'écrit uniquement en fonction du nombre d'étages hétérogènes,  $J'$ . Elle n'est pas liée explicitement à la probabilité  $\gamma$  (ou à  $\lambda$ ), bien qu'elle en dépende entièrement, comme il est expliqué au début du chapitre. La relation entre les deux grandeurs peut être aisément établie par la représentation graphique de l'évolution de  $L \times J'$  (quantité proportionnelle au coefficient de dispersion longitudinal) en fonction de  $\gamma_V$ .

On définit un coefficient de dispersion réactif effectif,  $D'_{Lr}$ . Quelle que soit la nature du soluté et quelle que soit la valeur du coefficient de dispersion longitudinal du transport de ce soluté, la relation entre la variance spatiale et ce coefficient de dispersion donnée par l'équation 1.12 est toujours valable. Ainsi, on écrit dans le cas hétérogène :

$$\sigma_r'^2 = \frac{2D'_{Lr}}{u_r L} \tag{Eq 4. 23}$$

Comme pour le cas homogène (cf. chapitre 1, § 1.4), si l'on définit  $D'_L$ , le coefficient de dispersion longitudinal hétérogène par :

$$D'_L = R D'_{Lr} \tag{Eq 4. 24}$$

On obtient :

$$\sigma_r'^2 = \frac{2D'_L}{uL} \tag{Eq 4. 25}$$

d'où :

$$D'_L = \frac{uL}{2J'} \quad \text{Eq 4. 26}$$

$J'$  étant plus faible que  $J$ ,  $D'_L$  est forcément plus important que  $D_L$ . Ce résultat signifie que le coefficient de dispersion hydrodynamique n'est plus suffisant pour la représentation du transport réactif en milieux chimiquement hétérogènes. Il doit être remplacé dans l'équation d'advection - dispersion par le nouveau paramètre  $D'_L$ , propre au réactif et déterminé par l'échelle de l'hétérogénéité chimique.

## 4.2.2 Application du modèle aux résultats expérimentaux

Ce modèle est identique à celui utilisé pour l'hydrodynamique (la DTS) dans le cas homogène la seule différence tient dans les valeurs respectives du nombre de mélangeurs. Sa validation consiste alors à trouver le nombre de mélangeurs qui correspond au cas hétérogène. On utilise pour cela le code de calcul CHROMATO. Le modèle nécessite trois paramètres :

- 1-le temps caractéristique de convection,  $t_m$ , fourni par le transport du traceur de l'eau,
- 2-le facteur de capacité global,  $K'_d$ ,
- 3-le nombre de mélangeurs  $J'$ .

On introduit initialement la valeur du nombre de mélangeurs correspondant à l'hydrodynamique et on n'optimise que ce paramètre, les deux premiers étant des données expérimentales.

On regroupe dans le tableau 4.1 les résultats de la modélisation comparés aux résultats expérimentaux. L'ajustement des courbes expérimentales par les courbes théoriques du modèle est présenté pour chaque milieu à 1mL/min, sur les figures 4.7, 4.8, 4.9 et 4.10.

Tableau 4. 2 : Paramètres du modèle de transport réactif en milieux hétérogènes

milieu	$t_m$ (min)	$\mu_1$ (min)	$K'_{dh}$	$K'_d$	$\gamma_V$	J	J'
A1	2,86	22,65	39,25	6,92	0,18	10	6
B1	3,22	24,96	81,95	6,75	0,09	10	4
C1	2,99	24,37	183,78	7,15	0,05	10	3
D1	2,13	16,08	353,11	6,55	0,03	7	2

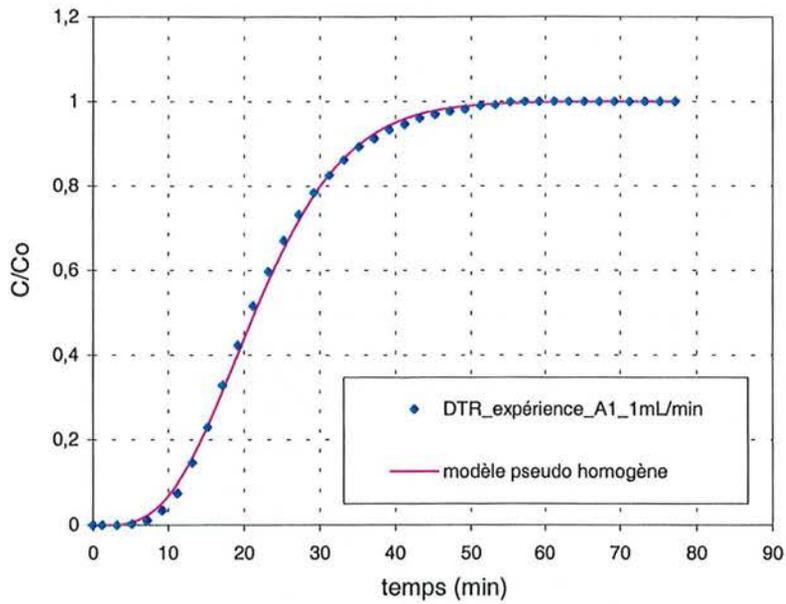


Figure 4. 5 : Ajustement de la percée expérimentale du toluène en milieu A1  
par le modèle pseudo homogène à 1mL/min :  $J' = 6$

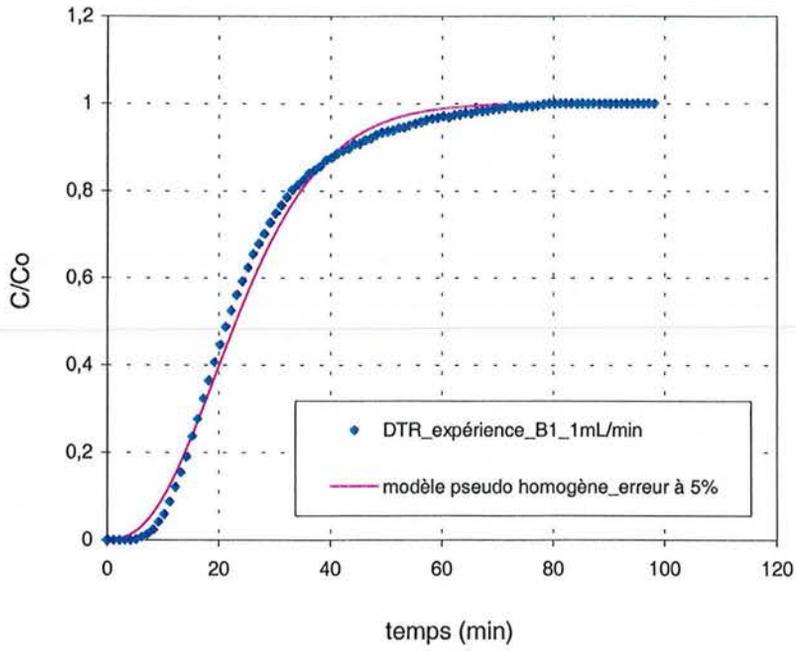


Figure 4. 6 : Ajustement de la percée expérimentale du toluène en milieu B1 par le modèle pseudo homogène à 1mL/min :  $J' = 4$

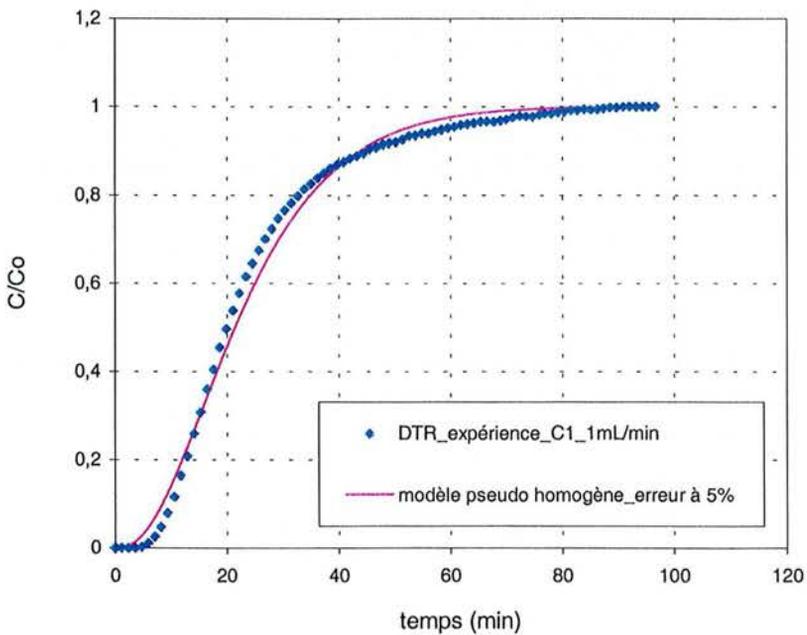
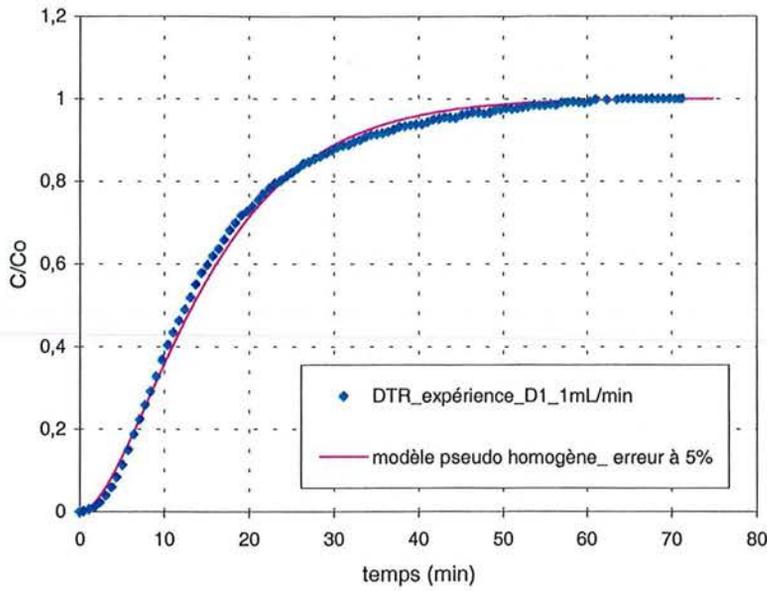


Figure 4. 7 : Ajustement de la percée expérimentale du toluène en milieu C1 par le modèle pseudo homogène à 1mL/min :  $J' = 3$



**Figure 4. 8 : Ajustement de la percée expérimentale du toluène en milieu D1 par le modèle pseudo homogène à 1mL/min :  $J' = 2$**

L'observation des courbes expérimentales montre une très bonne superposition entre la courbe théorique et la percée du toluène, en particulier pour le milieu le moins hétérogène. Pour les autres, les simulations approchent les points expérimentaux avec une erreur inférieure à 5 % sur la majorité des points (figures en annexe 4 présentant les courbes expérimentales comparées au modèle avec des barres d'erreur de 5% pour B1, C1 et D1).

Selon le modèle, le coefficient de dispersion du réactif remplaçant le coefficient de dispersion de l'hydrodynamique est calculé par la relation 4.28. On trouve les valeurs en fonction de  $\gamma$  dans le tableau 4.2 en utilisant :

$$u = \frac{Q}{\varepsilon \times A} \quad \text{Eq 4. 27}$$

A section du milieu transversale au sens de l'écoulement.

Tableau 4. 3 : Valeurs du coefficient de dispersion longitudinal réactif en fonction de l'hétérogénéité

milieu	$\gamma_v$	$D_L$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D'_L$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
A1	0,18	0,014	0,021
B1	0,09	0,016	0,036
C1	0,05	0,016	0,050
D1	0,03	0,015	0,051

On représente le rapport du coefficient de dispersion réactive au coefficient de dispersion hydrodynamique en fonction de l'échelle de l'hétérogénéité chimique sur le graphique 4.9.

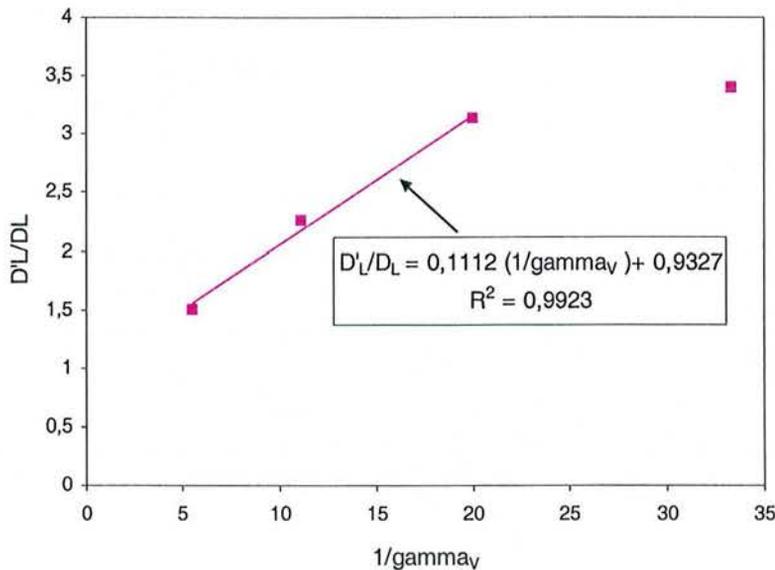


Figure 4. 9 : Evolution du coefficient de dispersion longitudinal du réactif en fonction de l'hétérogénéité chimique du milieu physiquement homogène

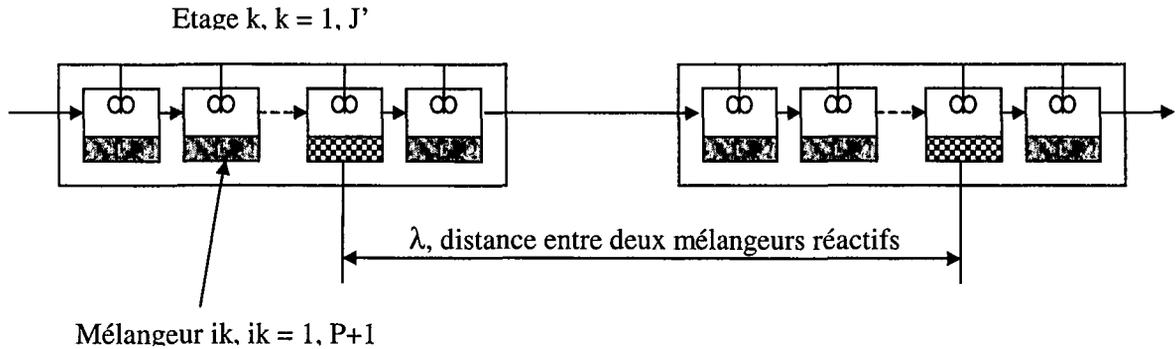
Le rapport des deux coefficients augmente avec  $1/\gamma_v$  jusqu'à une certaine valeur où l'augmentation devient moins importante. Cette zone correspond aux très faibles valeurs de  $\gamma_v$ . Le coefficient de dispersion réactive semble tendre vers une valeur asymptotique. Les résultats expérimentaux représentés au chapitre précédent en terme de dispersivité,  $[L \times \sigma_r^2]$ ,

montrent effectivement une variation qualitativement identique avec  $\lambda/d_p$ . L'augmentation dans la zone de  $\gamma_v$  élevée peut être approchée par une droite comme le montre le graphique 4.10. L'équation de la droite de pente 0,11 et d'ordonnée à l'origine 0,93 (voir cartouche de la figure 4.9) montre que lorsque l'hétérogénéité tend vers zéro ( $\gamma_v$  tend vers un), le rapport des deux coefficients est très proche de un (1,04). Mais on ne connaît pas encore la signification de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite, puisque la variance réduite ne s'écrit qu'en fonction du nombre d'étages hétérogènes théoriques  $J'$ . Ainsi, dans le paragraphe qui suit, on présente un modèle détaillé qui relie la dispersion réactive à l'hétérogénéité chimique par une loi explicite.

### 4.3. Modèle détaillé

#### 4.3.1. Conception du modèle

Dans ce modèle, le milieu est représenté par une cascade de  $J'$  séries de  $(P+1)$  mélangeurs où le solide est réactif dans seulement un mélangeur. La taille d'un mélangeur est égale à  $L/J$ , taille d'un VER dans le cas homogène (ou hydrodynamique). Etant donné que pour la dispersion hydrodynamique, la taille d'un mélangeur est de l'ordre de la taille du grain, la proportion du nombre de mélangeurs actifs au nombre de mélangeurs inactifs est égale à la proportion du nombre de grains actifs à celui des grains inactifs. On introduit dans ce cas l'échelle de l'hétérogénéité chimique,  $\lambda$ , comme la distance entre deux mélangeurs réactifs de deux séries successives, comme l'illustre la figure 4.10.



**Figure 4. 10 : Assimilation de l'agrégat homogène à une étage constitué d'une suite de mélangeurs (l'interaction ayant lieu uniquement dans l'un d'eux), de la taille d'un VER hydrodynamique**

Cette conception signifie qu'une relation directe entre le nombre de mélangeurs hydrodynamiques,  $J$ , et le nombre d'étages hétérogènes,  $J'$ , est donnée par :

$$J = (P + 1)J' \quad \text{Eq 4. 28}$$

Le modèle détaillé tient compte de la nature du grain rencontré dans la direction longitudinale dans un VER hétérogène. La probabilité que le grain soit actif est simplement calculée par la proportion des mélangeurs réactifs au nombre total des mélangeurs :

$$\gamma_L = \frac{1}{P + 1} \quad \text{Eq 4. 29}$$

Grâce aux propriétés commutative et additive de la transformée de Laplace, la fonction de transfert d'un étage  $k$ ,  $g_k(s)$ , s'écrit :

$$g_k(s) = g_{1,k}(s) \times g_{2,k}(s) \quad \text{Eq 4. 30}$$

où :

$g_{1,k}(s)$  fonction de transfert de l'ensemble des mélangeurs non réactifs, qui s'écrit comme dans le cas de l'hydrodynamique :

$$g_{1,k}(s) = \left[ 1 + \frac{t_m s}{J'(P+1)} \right]^{-P} \quad \text{Eq 4. 31}$$

$g_{2,k}(s)$  fonction de transfert du mélangeur réactif exprimée par :

$$g_{2,k}(s) = \left[ 1 + \frac{t_m s}{J'(P+1)} (1 + K'_{dh}) \right]^{-1} \quad \text{Eq 4. 32}$$

$K'_{dh}$  est le facteur de capacité adimensionnel local.

La fonction de transfert de la cascade de  $J'$  étages hétérogènes,  $G'(s)$ , donnée par

$G'(s) = \prod_{k=1}^{J'} g_k(s)$ , devient :

$$G'(s) = \left[ \left( 1 + \frac{t_m s}{J'(P+1)} \right)^P \left( 1 + \frac{t_m s}{J'(P+1)} (1 + K'_{dh}) \right) \right]^{-J'} \quad \text{Eq 4. 33}$$

Les moment de la distribution en temps réel sont déduites de la relation

$$\mu_2 = (-1)^i \left( \frac{\partial^i G'(s)}{\partial s_i} \right)_{s=0} . \text{ On obtient :}$$

$$\mu_1 = t_m \left( 1 + \frac{K'_{dh}}{P+1} \right) \quad \text{Eq 4. 34}$$

$$\sigma_r^2 = \frac{t_m^2}{J'} \left( 1 + \frac{K'_{dh}}{P+1} \right)^2 - \frac{t_m^2}{J'} \frac{P}{1+P} \left( 1 + \frac{2K'_{dh}}{P+1} \right) \quad \text{Eq 4. 35}$$

On définit le facteur de capacité global (homogène sur le milieu) par le produit du facteur de capacité local et la probabilité linéique  $\gamma_L$  :

$$K'_d = \gamma_L \times K'_{dh} \quad \text{Eq 4. 36}$$

sachant que le facteur de capacité global s'écrit aussi en fonction du coefficient de distribution thermodynamique,  $K_d$ , selon l'expression suivante :

$$K'_d = \frac{M_{HMN}}{\varepsilon V} K_d \quad \text{Eq 4. 37}$$

d'où :

$$K'_{dh} = (P+1)K'_d = (P+1)\frac{M_{HMN}}{\varepsilon V} K_d \quad \text{Eq 4. 38}$$

Les moments deviennent ainsi :

$$\mu_1 = t_m (1 + K'_d) \quad \text{Eq 4. 39}$$

$$\sigma_r'^2 = \frac{1}{J'} - \frac{(1-\gamma_L)(1+2K'_d)}{J' (1+K'_d)^2} \quad \text{Eq 4. 40}$$

Le moment d'ordre un (relation 4.39) indique, comme dans le cas du modèle pseudo homogène, que le facteur de capacité d'un milieu chimiquement hétérogène est le même que celui d'un milieu homogène présentant les mêmes propriétés géométriques et le même taux massique global de la phase active. La variance réduite cependant est la somme de deux termes, le premier représente le nombre d'étages et le second s'écrit en fonction de l'échelle de l'hétérogénéité (exprimée en  $\gamma_L$ ). Pour des milieux peu hétérogènes,  $\gamma_L$  est très proche de 1, le second terme s'annule et la dispersion se réduit à  $1/J'$ . Plus le milieu est hétérogène, Plus  $\gamma_L$  Est faible devant 1, et le second terme n'est plus négligeable. Ceci explique en partie l'asymétrie des courbes de percées lorsque l'hétérogénéité augmente. En remplaçant  $J'$  par sa valeur en fonction de  $J$  (donc  $1/\sigma'^2$ ) et de  $\gamma_L$ , on trouve :

$$\frac{\sigma_r'^2}{\sigma'^2} = \frac{K_d'^2}{(1+K_d'^2)^2} \frac{1}{\gamma_L} + \frac{1+2K'_d}{(1+K_d'^2)^2} \quad \text{Eq 4. 41}$$

L'expression 4.41 montre que le rapport de la dispersion d'une percée de traceur linéairement interactif à la dispersion du traceur de l'eau est une fonction linéaire de l'inverse de la probabilité  $\gamma_L$ . La pente et l'ordonnée à l'origine ne dépendent que de la capacité et aucune autre information géométrique n'est exigée par le modèle. Cela confirme les conclusions tirées à la fin de la partie de l'étude expérimentale.

D'après 4.41 également, le cas où  $\gamma_L = 1$  correspondant au cas homogène, conduit au rapport  $\frac{\sigma_r'^2}{\sigma'^2}$  égal à 1. Dans le cas d'un traceur non réactif, le facteur de capacité est nul et le rapport des variances réduites est aussi égal à 1. Le modèle hétérogène détaillé peut donc être considéré comme un modèle général de transport qui permet de représenter le mouvement de solutés dans les cas particuliers :

- 1-de traceur de l'eau,
- 2-de soluté linéairement interactif en milieu chimiquement homogène,
- 3-de soluté linéairement interactif en milieu chimiquement hétérogène.

➤ *Relation entre  $\gamma_L$  et  $\lambda$*

D'après la figure 4.11, la distance entre deux mélangeurs réactif successifs est égale à la distance entre deux grains réactifs successifs dans la direction longitudinale,  $\lambda$ , et est égale à  $(1+M)$  fois la taille d'un grain selon la figure 3.1 (cf. chapitre 3, § 3.1) :

$$\lambda = (1 + P)d_p \quad \text{Eq 4. 42}$$

La probabilité  $\gamma_L$  s'écrit alors comme le rapport du diamètre moyen à la longueur  $\lambda$ . :

$$\gamma_L = \frac{d_p}{\lambda} \quad \text{Eq 4. 43}$$

La proportion des grains actifs dans la direction longitudinale,  $\gamma_L$ , est de l'ordre de la racine cubique de la proportion volumique définie par le modèle pseudo-homogène,  $\gamma_V$ . On rappelle d'autre part que la variance réduite du toluène augmente linéairement avec le rapport  $\frac{\lambda}{d_p}$  (cf. chapitre 3, § 3.2.2), c'est-à-dire avec l'inverse de  $\gamma_L$ . Ainsi, on trouve une bonne cohérence entre la conception de l'hétérogénéité par le modèle et les résultats expérimentaux.

### 4.3.2. Application du modèle détaillé

L'application du modèle consiste principalement à comparer les valeurs de la variance réduite obtenues par le modèle aux différentes échelles d'hétérogénéité, avec les valeurs expérimentales. On remarque effectivement que les valeurs de  $\gamma_L$  sont de l'ordre de la racine cubique de celles de  $\gamma_V$  correspondant au même milieu.

Tableau 4. 4 : Valeurs théoriques et expérimentales des variances réduites du traceur réactif

milieu	$\gamma_L$	$\gamma_V$	$\sigma'^2$	$\sigma'^2_r$ (expérience)	$\sigma'^2_r$ (calculée)
A1	0,45	0,09	0,102	0,179	0,219
B1	0,35	0,04	0,102	0,295	0,277
C1	0,28	0,02	0,108	0,414	0,333
D1	0,22	0,01	0,143	0,562	0,423

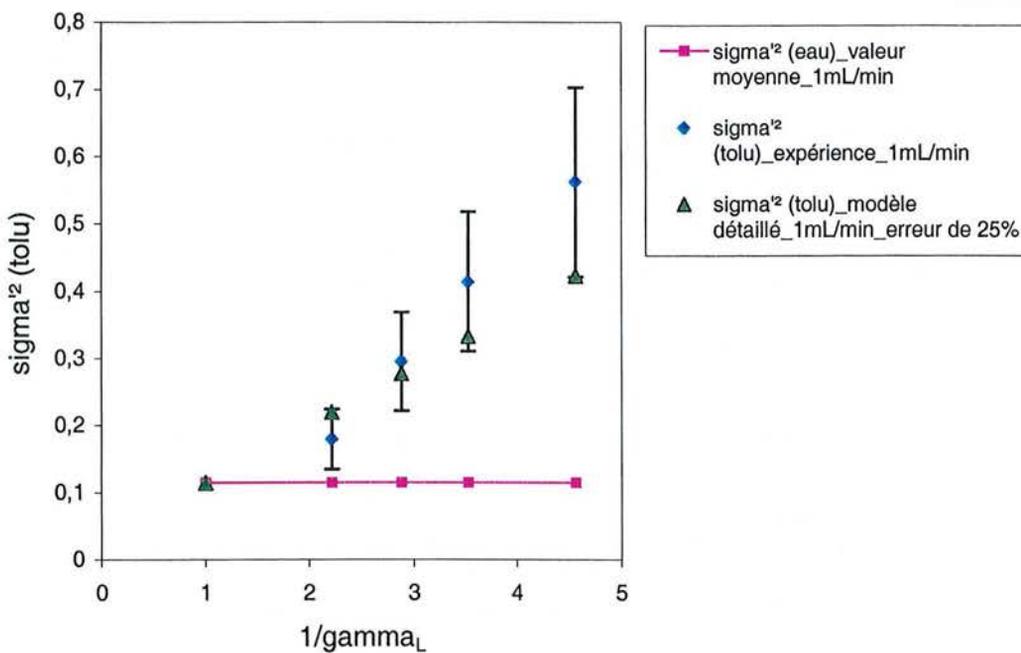


Figure 4. 11 Comparaison des variances réduites théoriques et expérimentales du toluène

Les écarts entre les valeurs de la dispersion réactive expérimentales et les valeurs calculées augmentent avec l'hétérogénéité. Nous rappelons dans ce cas que le diamètre moyen s'écarte légèrement de la valeur  $215 \mu\text{m}$  utilisé dans tous les calculs. Cette valeur est relative à la taille moyenne des grains actifs mais lorsque l'hétérogénéité augmente, ceux-ci deviennent rare et le diamètre moyen de l'ensemble des grains est imposé par les grains inertes. Nous observons cependant la même tendance pour le modèle théorique et les points expérimentaux. Le fait de négliger le processus d'échange entre phases aqueuses peut aussi être à l'origine d'une grande partie de cet écart.

Considérant toutefois une bonne cohérence avec l'expérience, le modèle détaillé implique que la variation du rapport de la dispersion réactive à la dispersion hydrodynamique avec l'hétérogénéité chimique, est fonction de la capacité.

On représente sur figure 4.12 en fonction de la capacité du milieu, la variation du rapport  $\frac{\sigma_r^2}{\sigma^2}$  avec  $\gamma_L$ . Lorsque le facteur de capacité augmente, ce rapport augmente pour la même hétérogénéité, mais cette augmentation devient de moins en moins importante lorsque  $K'_d$  devient très important.

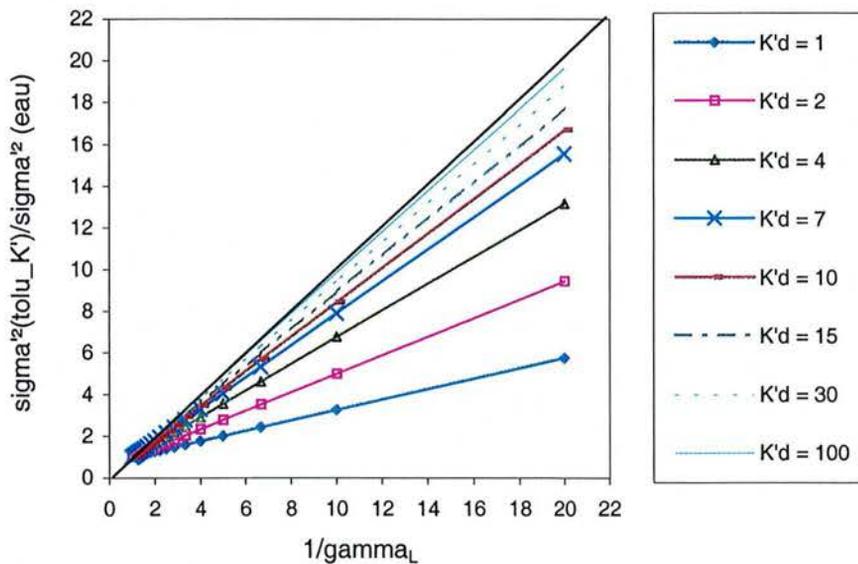


Figure 4. 12 : Variation théorique du rapport de la dispersion du réactif à la dispersion hydrodynamique avec l'hétérogénéité pour différentes capacités

En effet, l'équation 4.41 montre que lorsque  $K'_d$  est très grand devant un, la pente  $\frac{K'^2_d}{(1 + K'^2_d)^2}$  tend vers un et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1 + 2K'_d}{(1 + K'^2_d)^2}$  tend vers zéro. Le rapport des dispersions devient dans ce cas indépendant de la capacité et égal à  $\frac{1}{\gamma_L}$  (bissectrice  $y = x$ ).

### 4.3.3. Présence d'une ou de plusieurs cinétiques d'échange avec une phase stationnaire

Le modèle général de transport réactif en milieu chimiquement hétérogène peut être construit comme dans le cas homogène (cf. chapitre 2, § 2.2.2) tenant compte des fonctions de transfert représentant les processus microscopiques dans chaque zone comme le décrit la fonction de transfert globale suivante :

$$G'(s) = \left[ \left[ 1 + \frac{t_m s}{J'} \frac{P}{1+P} (1 + M_1(s)) \right]^P \left[ 1 + \frac{t_m s}{J'(P+1)} (1 + M_2(s)) \right] \right]^{-J'} \quad \text{Eq 4. 44}$$

où :

$M_1(s)$  fonction de transfert des processus d'échange entre phases aqueuses dans la zone inerte, définie par :

$$M_1(s) = \frac{P+1}{P} \times M(s) \quad \text{Eq 4. 45}$$

$M_2(s)$  fonction de transfert des processus d'échange entre la phase agrégat actif et la phase aqueuse, définie par analogie au coefficient de distribution adimensionnel hétérogène par :

$$M_2(s) = (P+1) \times M(s) \quad \text{Eq 4. 46}$$

$M(s)$  est la fonction de transfert globale, homogène sur tout le milieu, représentant par définition l'ensemble des processus d'interaction avec la phase stationnaire (liquide + solide). On l'écrit alors comme la somme des fonctions de transfert globales dans chaque zone :

$$M(s) = \frac{P}{P+1} M_1(s) + \frac{1}{P+1} M_2(s) \quad \text{Eq 4. 47}$$

On rappelle que l'échange entre phases aqueuses est souvent négligé devant l'échange entre la phase mobile et la phase agrégat actif. La fonction  $M(s)$  se réduit au terme en  $M_2(s)$ . Dans le cas où l'équilibre entre la phase mobile et le solide actif est atteint, la fonction  $M(s)$  devient fonction seulement de  $M_1(s)$ , si le coefficient de diffusion du traceur réactif est aussi important que celui du traceur de l'eau.

Le moment d'ordre un de la distribution de concentration en temps réel s'écrit :

$$\mu_1 = t_m \left( 1 + \left( \frac{P}{P+1} M_1(0) + \frac{1}{P+1} M_2(0) \right) \right) \quad \text{Eq 4. 48}$$

d'où :

$$\mu_1 = t_m (1 + M(0)) \quad \text{Eq 4. 49}$$

$M(0)$  étant égale au facteur de capacité global  $K'$  (homogène sur tout le milieu), on trouve finalement :

$$\mu_1 = t_m (1 + K') \quad \text{Eq 4. 50}$$

La variance réduite du réactif est calculée par :

$$\sigma_r^2 = \frac{1}{J'} - \frac{(1 - \gamma_L)(1 + 2K')}{J' (1 + K')^2} - \frac{2M'(0)}{t_m (1 + K')^2} \quad \text{Eq 4. 51}$$

L'expression 4.51 montre l'additivité et donc le découplage des effets de l'hétérogénéité (et de l'hydrodynamique) et de la cinétique (physique ou chimique), dont le terme correspondant ( $M'(0)$ ) est effectivement indépendant de  $\gamma_L$ . Ce terme comprend un ou plusieurs temps caractéristiques des échanges, qui ne dépendent que de la proportion globale de la phase active dans le milieu. Il est déduit de la même manière que dans le cas homogène (cf. chapitre 2, § 2.2.2). Le modèle confirme ainsi les conclusions tirées dans la partie expérimentale (cf. chapitre 3, § 3.2, 3.4).

On introduit alors les effets de cinétique de transfert entre phases aqueuses mobiles et immobiles dans l'expression de la variance réduite du toluène comme :

$$\sigma_r'^2 = \frac{1}{J'} - \frac{(1-\gamma_L)(1+2K')}{J' (1+K')^2} + \frac{2K' t_M}{(1+K') \mu_1} \quad \text{Eq 4. 52}$$

$t_M$  représente le temps caractéristique de transfert entre phases. Il est de l'ordre de grandeur de celui du traceur de l'eau (cf. chapitre 3, tableau 3.2). Si l'on tient compte de cet échange, négligé auparavant, dans le cas du transport du toluène au débit de 1 mL/min, on trouve les valeurs calculées par l'équation 4.52 suivantes :

Tableau 4. 5 : Valeurs expérimentales et théoriques des  $\sigma_r'^2$ , tenant compte de la cinétique d'échange

milieu	$\gamma_L$	$\sigma'^2$	$\sigma_r'^2$ (expérience)	$\sigma_r'^2$ (calculée)
A1	0,45	0,102	0,179	0,224
B1	0,35	0,102	0,295	0,281
C1	0,28	0,108	0,414	0,337
D1	0,22	0,143	0,562	0,462

La prise en compte des effets de cinétique ne réduit pas beaucoup l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées dans le cas où l'échange est négligé. On confirme effectivement que le débit de 1 mL/min vérifie les conditions de l'équilibre thermodynamique local.

#### 4.3.4. Discussion du modèle détaillé : Comparaison entre le modèle discret déterministe et l'approche stochastique de la petite perturbation

L'objectif de ce paragraphe est de trouver une analogie entre les résultats de l'étude d'Espinoza et Valocchi et le modèle détaillé, grâce à une analyse dimensionnelle du coefficient de dispersion effectif (apparent) du traceur interactif. En effet, si le modèle d'Espinoza et Valocchi repose sur la répartition du milieu en bandes transversales actives d'épaisseur  $\lambda_{EV}$ , réparties aléatoirement parmi les bandes non actives (figure 4.13), le modèle détaillé développé dans notre étude considère une hétérogénéité chimique périodique où les

bandes actives sont de largeur de l'ordre de  $d_p$ , et les bandes inertes de largeur  $M \times d_p$  comme il est illustré sur la figure 4.14.

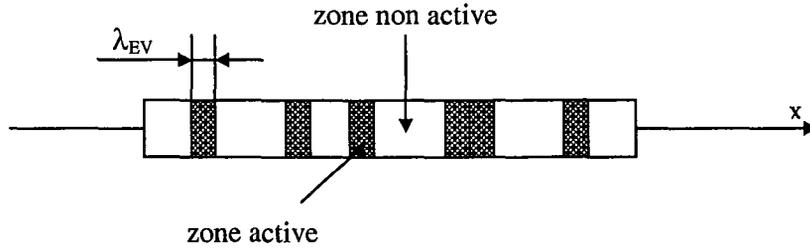


Figure 4. 13 : Milieu hétérogène continu réparti en zones actives (largeur  $\lambda_{EV}$ ) dispersées aléatoirement parmi les zones actives

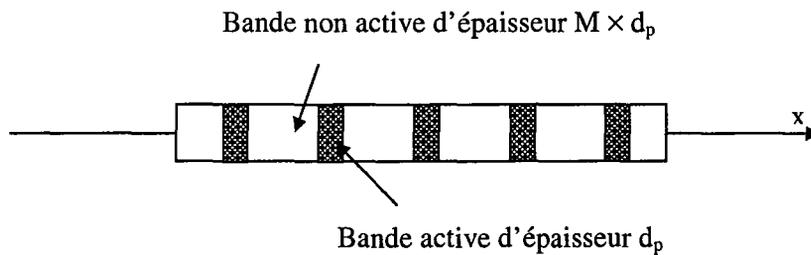


Figure 4. 14 : Milieu hétérogène continu réparti en bandes actives de largeur  $d_p$  et en bandes non actives de largeur  $M \times d_p$

Considérons l'expression du coefficient de dispersion apparent du réactif obtenue par la méthode des petites perturbations (cf. chapitre 1, § 1.7) lorsque  $x$  tend vers l'infini. Cette limite ne signifie pas forcément que la longueur du milieu est très grande, mais suffisamment grande devant l'échelle d'hétérogénéité dominante [SAHIMI, 1995]. Cela nous permet de comparer ce cas asymptotique à notre résultat car nous avons effectivement  $L \gg \lambda$ .

$$D'_{Lr} = \frac{D_L}{\bar{R}} + \frac{\bar{\Phi} K'_d u^2}{\bar{R}^3 D_a} + \frac{D_L \sigma_\Phi^2 K_d'^2}{\bar{R}^3} \left( 1 - e^{-u\Lambda/2D_L} + \frac{u\Lambda}{2D_L} \right) \tag{Eq 4. 53}$$

Selon le modèle discret détaillé, la variance réduite s'écrit en présence d'une cinétique chimique du premier ordre de la forme :

$$\sigma_r'^2 = \frac{2D'_{Lr}}{u_r L} = \frac{1}{J'} - \frac{(1-\gamma_L)(1+2K'_d)}{J' (1+K'_d)^2} + \frac{2K'_d t_a}{1+K'_d \mu_1} \quad \text{Eq 4. 54}$$

avec :

$D'_{Lr}$  coefficient de dispersion effectif global représentant l'étalement du front réactif et tenant compte de l'hydrodynamique, de l'hétérogénéité et des processus microscopiques de transfert.

$t_a$  temps caractéristique de cinétique chimique calculé par [SARDIN et al., 1991] :

$$t_a = \frac{K_d}{k_{des}} \quad \text{Eq 4. 55}$$

$K_d$  est le coefficient de distribution homogène relatif au volume de la solution aqueuse. Ainsi le facteur de capacité  $K'$  est calculé par :

$$K' = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_d \quad \text{Eq 4. 56}$$

La variance réduite devient tenant compte du résultat du modèle discret pseudo-homogène (§ 4.2.1.2.) :

$$\sigma_r'^2 = \frac{2D'_L}{uL} + \frac{2K'_d}{(1+K'_d)^2} \frac{K_d}{k_{des}} \frac{u}{L} \quad \text{Eq 4. 57}$$

On déduit alors le coefficient de dispersion effectif global tel que :

$$D'_{Lr} = \frac{u_r}{u} \times D'_L + \frac{K'_d}{(1+K'_d)^2} u_r \times u \times \frac{K_d}{k_{des}} \quad \text{Eq 4. 58}$$

En remplaçant  $u_r$  par son expression en fonction de  $u$  et  $R$  (valeur moyenne sur le volume), on trouve enfin :

$$D'_{Lr} = \frac{D'_L}{R} + \frac{K'_d}{R^3} \frac{K_d}{k_{des}} \times u^2 \quad \text{Eq 4. 59}$$

La comparaison du coefficient de dispersion effectif obtenu par Espinoza et Valocchi et celui obtenu à partir du modèle déterministe développé dans cette étude, montre une bonne cohérence entre les deux expressions, en particulier le terme de cinétique chimique, ce qui nous permet de déduire le coefficient de dispersion longitudinal réactif,  $D'_L$ , sous la forme :

$$D'_L = D_L \left[ 1 + \frac{\sigma_\phi^2 K'_d}{\bar{R}^2} \left( 1 - e^{-u\Lambda/2D_L} + \frac{u\Lambda}{2D_L} \right) \right] \quad \text{Eq 4. 60}$$

Même si les auteurs ont gardé dans l'équation de transport le même coefficient de dispersion que celui dans le cas homogène (celui de l'eau), ils trouvent grâce à la méthode des moments que le produit du coefficient de dispersion effectif du réactif par le facteur de retard moyen est supérieur au coefficient de dispersion de l'eau. Ils n'ont pas mentionné la signification de ce produit, mais si l'on tient compte de la vitesse d'écoulement, celle-ci s'écrit également sous forme de produit de vitesse effective par le facteur de retard moyen. Dans le cas de l'équilibre thermodynamique, l'homogénéité de l'équation de transport 4.52 implique que le coefficient écrit dans le bilan doit être égal au produit  $D'_L \times \bar{R}$ , et donc à  $D'_L$ .

Il est aussi important de remarquer que le coefficient de dispersion longitudinal réactif s'écrit sous forme de la somme de deux termes, le premier est égal au coefficient de dispersion hydrodynamique, le second représente une augmentation de la dispersion en raison de l'hétérogénéité. Lorsque la variance spatiale de l'hétérogénéité chimique  $\sigma_\phi^2$  est égale à zéro (cas homogène), le coefficient de dispersion réactif est égal au coefficient hydrodynamique. Aussi, lorsque le traceur est inerte, le coefficient de distribution est nul et on trouve le même résultat.

## 4.4. Conclusion

Nous avons développé un modèle déterministe permettant de déduire, grâce à la connaissance de l'hétérogénéité chimique en terme de proportion de grains actifs, la dispersion effective d'un front de traceur réactif se propageant à travers un milieu poreux, par rapport à la dispersion hydrodynamique. Le modèle développé permet de découpler le rôle de l'hétérogénéité chimique et celui des différentes cinétiques (physique ou chimique).

Le mode de représentation est réalisé en attribuant au réactif une longueur de mélange différente de celle de l'eau ( $L/J'$  au lieu de  $L/J$ , avec  $J' < J$ ). On affine la représentation par une expression explicite de la variance réduite en fonction de la grandeur représentative de l'échelle de l'hétérogénéité chimique de la forme :

$$\sigma_r'^2 = \frac{1}{J} \left[ \frac{K'^2}{(1+K'^2)^2} \frac{1}{\gamma_L} + \frac{1+2K'}{(1+K'^2)^2} \right] - \frac{2M'(0)}{t_m(1+K')^2}$$

Enfin, le modèle permet de conclure que le coefficient de dispersion hydrodynamique,  $D_L$ , introduit dans l'équation transport advectif-dispersif, n'est pas suffisant pour décrire la dispersion réelle du soluté linéairement interactif avec le milieu chimiquement hétérogène. Il doit être remplacé par sa nouvelle valeur (une grandeur géométrique aussi),  $D'_L$ , qui s'écrit selon une loi linéaire de l'hétérogénéité, dont la pente et l'ordonnée à l'origine dépendent de la capacité :

$$D'_L = D_L(A\lambda + B).$$

## **Conclusion générale et perspectives**



## **Conclusion générale et Perspectives**

Notre étude a eu pour objectif de mettre en évidence, mesurer et modéliser la relation entre l'hétérogénéité chimique au sein d'un milieu poreux et la dispersion apparente d'un soluté linéairement réactif avec le milieu poreux.

Nous avons mis en évidence le processus par une méthode expérimentale simple s'appuyant sur la théorie de la chromatographie linéaire et le concept de distribution des temps de séjour (ou de rétention). Le support chromatographique était constitué d'un mélange de sable inerte et de grains de chromosorb plus ou moins chargés en huile lourde et plus ou moins dispersés dans le milieu sableux, permettant ainsi une variation du paramètre d'hétérogénéité chimique du milieu. La définition de ce paramètre a fait l'objet d'une double approche géométrique volumique et linéique conduisant à une probabilité volumique  $\gamma_v$  et à une longueur  $\lambda$  dite échelle d'hétérogénéité. Ces deux grandeurs ont été reliées entre elles par un modèle géométrique simple.

L'enjeu a été ensuite de relier ces grandeurs géométriques à une caractéristique temporelle des courbes de percée, la variance et plus particulièrement la variance réduite. Il s'est agi aussi de démontrer, grâce aux mesures de variances réduites, que le coefficient de dispersion axial utilisé dans l'équation de transport pour le réactif devait être augmenté dans le cas hétérogène, par rapport à celui de l'eau, contrairement au cas d'un milieu chimiquement homogène.

La méthode de la distribution des temps de séjours (ou de rétention) adoptée a permis de mener à bien l'étude des différents paramètres pouvant influencer l'augmentation de la dispersion due à l'interaction avec le milieu poreux, comme la capacité d'adsorption, la longueur de la colonne ou la répartition des sites interactifs dans le milieu. La quantification des processus probabilistes s'est faite à partir de grandeurs déterministes ou moyennes. La maîtrise et la modélisation du paramètre clé dans notre étude, l'échelle de l'hétérogénéité chimique, a été facilement obtenues grâce au mode de préparation des milieux hétérogènes,

bien que les matériaux utilisés n'aient pas permis l'exploration de grands domaines de facteur de capacité et de longueur d'hétérogénéité.

Grâce à la méthodologie expérimentale suivie, nous avons réussi à vérifier l'existence d'une relation étroite entre la présence d'une hétérogénéité chimique à l'échelle de l'agrégat et l'augmentation de la dispersion réactive par rapport à la dispersion hydrodynamique. Plus le milieu est hétérogène, plus le front de percée du réactif est étalé par rapport au front de percée d'un traceur de l'eau et plus asymétrique.

L'étude expérimentale a montré également que les effets d'une cinétique de transfert vers la phase stationnaire (huile + eau stagnante) sont découplés de l'effet de l'hétérogénéité.

Enfin, il a été montré qu'il existait un couplage entre la longueur du milieu et l'échelle d'hétérogénéité. Il semble cependant difficile, contrairement au cas du traceur de l'eau, de mettre en évidence une relation directe de proportionnalité entre la longueur du milieu et la variance réduite

L'application du modèle des mélangeurs en cascade au cas de l'hétérogénéité chimique a nécessité l'introduction d'un nouveau paramètre représentant l'échelle de cette hétérogénéité. Lié à la distance moyenne entre les grains actifs, ce paramètre consiste en la probabilité de rencontrer un grain actif dans le milieu. Un modèle pseudo-homogène, reposant sur l'utilisation d'un volume élémentaire représentatif pour le transport réactif plus grand que dans le cas de l'hydrodynamique, permet de déterminer la nouvelle échelle de l'hétérogénéité contrôlant le transport réactif, c'est-à-dire la dispersion réactive. En deçà de cette échelle, tous les paramètres sont considérés comme distribués de façon homogène. Pour la même capacité globale et la même dispersivité hydrodynamique du milieu, la dispersion réactive est de plus en plus grande lorsque la probabilité de rencontrer un solide actif dans le milieu diminue.

Afin de relier par une expression explicite la dispersion réactive à l'échelle de l'hétérogénéité chimique, un modèle détaillé a été développé à partir du modèle pseudo-homogène. Il a permis d'obtenir une loi linéaire dont la pente et l'ordonnée à l'origine dépendent de la capacité dans le cas de l'équilibre local.

La prise en compte d'une cinétique chimique ou physique n'intervient pas dans le terme de dispersion dû à l'hétérogénéité chimique. D'autre part, la variance réactive globale ne dépend pas de la longueur du milieu mais seulement de la variance réduite dans le cas homogène (dispersion hydrodynamique). Les résultats du modèle sont en bon accord avec les conclusions tirées de la partie expérimentale.

Les résultats du modèle déterministe détaillé s'accordent également bien avec ceux d'une étude de l'hétérogénéité chimique suivant une approche stochastique. Le modèle des mélangeurs en cascade montre encore une fois son efficacité dans le domaine de la chromatographie en décrivant un processus physique probabiliste par des équations déterministes.

Bien que ces conclusions ne constituent qu'une contribution à la compréhension des paramètres pouvant influencer la dispersion d'un traceur linéairement interactif en présence d'une hétérogénéité chimique à l'échelle de l'agrégat, notre étude ouvre les portes à d'intéressantes perspectives qui permettraient probablement d'affiner les corrélations obtenues :

1. Une étude expérimentale plus étendue dans les domaines simultanément d'échelle d'hétérogénéité et du taux de matière active devrait permettre de décrire la loi de variation de la dispersion avec une plus grande amplitude et donc avec plus de précision.
2. Il est important également que le milieu soit physiquement le plus homogène possible, non seulement du point de vue homogénéité de dispersion de l'eau, mais aussi du point de vue granulométrie et densité des grains réactifs et inertes. Un choix plus judicieux des deux types de grains est envisageable, par exemple faire réaliser des grains de même matière mais les uns avec des sites actifs et d'autre sans sites actifs : résine sulfonée et non sulfonée pour étudier un processus d'échange ionique, silice greffée en C18 et non greffée pour un traceur réactif organique.
3. Une étude des distributions de la matière active plus complexes, en particulier moins uniformes, suivant la même approche est également d'un grand intérêt, car elle

permettrait d'examiner le cas de percées asymétriques malgré l'absence de toute cinétique.

4. La connaissance exacte des relations liant l'hétérogénéité chimique et la dispersion d'un réactif engendre une grande révolution dans la modélisation du transport dans le domaine d'interaction linéaire, en remplaçant le coefficient de dispersion hydrodynamique par sa nouvelle valeur. Il serait cependant très intéressant d'étudier son extrapolation aux cas non linéaires.

Cette étude devrait permettre de s'affranchir des erreurs d'estimation des temps de passage de polluants aussi bien dans le domaine du devenir des polluants dans les sols que dans celui des procédés de traitement des eaux par adsorption sur des supports naturels hétérogènes. Elle pourra également être d'une grande utilité en géochimie, dans l'interprétation du traçage réactif par différents solutés susceptibles de réagir avec différents types de matières adsorbantes. L'application consisterait concrètement en l'étude du processus inverse, c'est-à-dire, la détermination de la dispersion de chaque traceur pour retrouver l'échelle de l'hétérogénéité de chaque type de matière active du milieu naturel.

## **Nomenclature**



NomenclatureLettres grecquesunité

$\alpha$	coefficient de distribution entre la phase mobile et la phase particule.	
$\alpha_L$	dispersivité longitudinale du milieu.	[L]
$\beta_{im}$	fraction de liquide immobile piégée dans l'agrégat, relative au volume de l'agrégat.	
$\gamma$	probabilité de rencontrer un grain réactif dans un étage théorique hétérogène.	
$\varepsilon$	porosité du milieu externe aux grains.	
$\varepsilon_T$	porosité totale du milieu.	
$\theta_{HMN}$	fraction volumique de HMN, relative au volume du lit.	
$\theta_{im}$	fraction volumique d'eau immobile, relative au volume du lit.	
$\theta_m$	fraction volumique d'eau mobile, relative au volume du lit.	
$\lambda$	distance moyenne entre grains réactifs en milieux hétérogènes modèles.	
$\mu_1$	moment d'ordre un de la DTS (ou DTR).	[T]
$\mu_i$	moment d'ordre i d'une distribution quelconque.	[T <sup>i</sup> ]
$\mu'_i$	moment centré d'ordre i d'une distribution quelconque.	
$\rho$	densité réelle du solide.	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_a$	densité apparente du solide.	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho'_a$	densité apparente du chromosorb imprégné par le HMN.	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\sigma^2$	variance temporelle du traceur de l'eau.	[T <sup>2</sup> ]
$\sigma'^2$	variance temporelle réduite du traceur de l'eau.	
$\sigma^2_L$	variance spatiale du traceur de l'eau.	[L <sup>2</sup> ]
$\sigma^2_{LHyd}$	variance spatiale du traceur de l'eau due uniquement à l'hydrodynamique.	[L <sup>2</sup> ]
$\sigma^2_{LTransfert}$	variance spatiale du traceur de l'eau due à l'échange entre phases fluides.	[L <sup>2</sup> ]
$\sigma^2_{Lr}$	variance spatiale du traceur réactif.	[L <sup>2</sup> ]
$\sigma^2_{LrHyd}$	variance spatiale du traceur réactif due uniquement à l'hydrodynamique.	[L <sup>2</sup> ]
$\sigma^2_{LrTransfert}$		

	variance spatiale du traceur réactif due à l'échange entre phases fluides.	[L <sup>2</sup> ]
$\sigma_r^2$	variance temporelle du traceur réactif.	[T <sup>2</sup> ]
$\sigma_r'^2$	variance temporelle réduite du traceur réactif.	
$\tau_e$	tortuosité des pores extra granulaires.	

**Lettres latines**

**unité**

A	section transversale du milieu poreux.	
C	concentration du soluté en phase liquide.	[ML <sup>-3</sup> ]
C*	concentration fictive du soluté en phase liquide que serait en équilibre avec la concentration en phase stationnaire.	[ML <sup>-3</sup> ]
C <sub>0</sub>	concentration du soluté dans le solution d'injection.	[ML <sup>-3</sup> ]
C <sub>im</sub>	concentration du soluté en phase fluide immobile.	[ML <sup>-3</sup> ]
C <sub>m</sub>	concentration du soluté en phase fluide mobile.	[ML <sup>-3</sup> ]
C <sub>p</sub>	concentration du soluté en phase stationnaire, relative au volume de l'agrégat.	[ML <sup>-3</sup> ]
D	diamètre de la colonne.	
D <sub>L</sub>	coefficient de dispersion longitudinal de l'eau.	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D' <sub>L</sub>	coefficient de dispersion longitudinal en milieux chimiquement hétérogènes.	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>LDif</sub>	coefficient de dispersion longitudinal de l'eau, dû à la diffusion moléculaire.	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>LHyd</sub>	coefficient de dispersion longitudinal dû uniquement à l'hydrodynamique.	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>Lr</sub>	coefficient de dispersion effectif du traceur réactif en milieux chimiquement homogènes.	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
D <sub>mol</sub>	coefficient de diffusion moléculaire.	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
d <sub>p</sub>	diamètre moyen des grains.	
E(t <sub>s</sub> )	fonction de distribution des temps de séjour.	[T <sup>-1</sup> ]
F(t <sub>s</sub> )	fonction cumulative de distribution des temps de séjour.	
G(s)	fonction de transfert entre la concentration à la sortie du milieu et la concentration à l'entrée, dans le domaine de Laplace et dans le cas homogène.	
G'(s)	fonction de transfert entre la concentration à la sortie du milieu et la concentration à l'entrée, dans le domaine de Laplace et dans le cas hétérogène.	
g <sub>1k</sub> (s)	fonction de transfert entre les concentrations en sortie et à l'entrée dans la zone inerte de l'étage hétérogène de rang k.	

$g_{2k}(s)$	fonction de transfert entre les concentrations en sorite et à l'entrée dans un mélangeur actif de l'étage hétérogène de rang $k$ .	
$J$	nombre de mélangeurs en cascade dans le cas de l'écoulement ou le transport réactif en milieux chimiquement homogènes.	
$J'$	nombre d'étages dans le du transport réactif en milieux chimiquement hétérogènes.	
$K'$	facteur de capacité global du milieu.	
$K'_h$	facteur de capacité hétérogène.	
$K_d$	coefficient de distribution entre phase solide et phase liquide.	$[L^3M^{-1}]$
$K'_d$	coefficient de distribution global entre phase solide et phase liquide.	
$K'_{dh}$	coefficient de distribution hétérogène (local) entre phase solide et phase liquide.	
$K_f$	constante de Freundlich.	$[L^{3n}/M]$
$K_{im}$	taux de fraction d'eau immobile à la fraction mobile.	
$k_M$	coefficient de transfert global.	$[T^{-1}]$
$L$	longueur de la colonne.	
$l'$	longueur moyenne de saut de particule d'eau dans une marche aléatoire.	
$L(s)$	fonction de transfert entre la concentration moyenne en phase agrégat et la concentration en phase liquide mobile.	
$P$	nombre de mélangeurs inertes dans un étage hétérogène.	
$M_{ch}$	masse de chromosorb dans le milieu.	
$M_{HMN}$	masse de HMN dans le milieu.	
$M_{RF}$	masse de sable de quartz dans le milieu.	
$M(s)$	fonction de transfert globale représentative de tous les phénomènes microscopiques.	
$M_1(s)$	fonction de transfert représentative des phénomènes microscopique dans la zone inerte du milieu chimiquement hétérogène.	
$M_2(s)$	fonction de transfert représentative des phénomènes microscopiques dans la zone active du milieu chimiquement hétérogène.	
$n$	exposant de Freundlich.	
$N_{ch,v}$	densité de grains réactif dans le volume du milieu hétérogène.	$[L^{-3}]$
$N_{ch,L}$	nombre de grains réactif sur une longueur unité.	$[L^{-1}]$
$Pe$	nombre de Péclet de colonne pour l'eau.	
$Pe_p$	nombre de Péclet de grain, relatif au coefficient de diffusion moléculaire.	
$Pe'_p$	nombre de Péclet de grain, relatif au coefficient de dispersion longitudinal.	
$Pe_r$	nombre de Péclet de colonne pour le traceur réactif.	

$P_i(t)$	probabilité de rencontrer une particule d'eau à un site $i$ , à l'instant $t$ , dans une marche aléatoire.	
$Q$	débit d'écoulement.	$[L^3T^{-1}]$
$R$	facteur de retard global.	
$S$	concentration en phase solide.	$[MM^{-1}]$
$S_w$	solubilité dans l'eau.	$[ML^{-3}]$
$t_a$	temps caractéristique de cinétique chimique du premier ordre.	
$t_e$	temps caractéristique de transfert externe.	
$t_i$	temps caractéristique de transfert interne.	
$t_m$	temps caractéristique de convection.	
$t_M$	temps caractéristique de transfert global.	
$t_s$	temps de séjour moyen.	
$u$	vitesse d'écoulement de l'eau.	$[LT^{-1}]$
$u_r$	vitesse effective de déplacement des molécules du traceur réactif.	$[LT^{-1}]$
$V$	volume du lit.	
$V_{ch}$	somme des volumes apparents individuels des grains de quartz.	
$VER$	volume élémentaire représentatif.	
$V_{HMN}$	volume de HMN dans le milieu.	
$V_{RF}$	somme des volumes individuels des grains de sable de quartz.	
$V_p$	volume poreux du milieu.	
$V'p$	volume de l'agrégat.	

## **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

- P. M. ADLER. *Porous media : Geometry and transports*. USA : Butterworth-Heinemann, 1992, 544 p.
- I. S. AHN, L. W. LION et M. L. SHULER. *Microscale-based modeling of polynuclear aromatic hydrocarbon transport and biodegradation in soil*. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996, Vol. 51, pp 1-14.
- V. ALVARADO, H. T. DAVIS et L. E. SCRIVEN. *Effect of pore-level reaction on dispersion in porous media*. *Chemical Engineering Science*, 1997, Vol. 52, N° 17, pp 2865-2881.
- C. A. J. APPELO et D. POSTMA. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam, Netherlands : A. A. BALKEMA, 1996, 536 p.
- J. C. APPERT-COLLIN. *Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les milieux naturels : Du système modèle à l'échantillon de sol pollué*. Thèse, Génie des Procédés, Nancy : INPL, 1997.
- J. C. APPERT-COLLIN et al. *Nonlinear sorption of naphthalene and phenanthrene during saturated transport in neutral porous media*. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1999, Vol. 24, N° 6, pp 543-548.
- O. BANTON et L. M. BANGOY. *Hydrogéologie : Multiscience environnementale des eaux souterraines*. Québec : Presses de l'Université du Québec, 1997, 460 p.
- A. BELLIN et A. RINALDO. *Analytical solutions for transport of linearly adsorbing solutes in heterogeneous formations*. *Water Resources Research*, 1995, Vol. 31, N° 6, pp 1505-1511.
- A. BELLIN et al. *Linear equilibrium adsorbing solute transport in physically and chemically heterogeneous porous formations: 1. Analytical solutions*. *Water Resources Research*, 1993, Vol. 29, N° 12, pp 4019-4030.
- A. BELLIN et al. *Linear equilibrium adsorbing solute transport in physically and chemically heterogeneous porous formations: 2. Numerical results*. *Water Resources Research*, 1993, Vol. 29, N° 12, pp.

- B. BERKOWITZ, H. SCHER et S. E. SILLIMAN. *Anomalous transport in laboratory-scale heterogeneous porous media*. Water Resources Research, 2000, Vol. 36, N° 1, pp 149-158.
- C. BLANC. *Contribution à l'étude des déplacements miscibles : Dispersion transversales*. Thèse de Faculté des Sciences de Toulouse, 1967.
- W. J. P. BOSMA et S. E. A. T. M. VAN DER ZEE. *Transport of reacting solute in a one-dimensional chemically heterogeneous porous medium*. Water Resources Research, 1993, Vol. 29, N° 1, pp 117-131.
- W. J. P. BOSMA et S. E. A. T. M. VAN DER ZEE. *Dispersion of a continuously injected nonlinearly adsorbing solute in chemically or physically heterogeneous porous formations*. Journal of Contaminant Hydrology, 1995, Vol. 18, pp 181-198.
- W. J. P. BOSMA et al. *Linear Equilibrium adsorbing solute transport in physically and chemically heterogeneous porous formations: 2. Numerical results*. Water Resources Research, 1993, Vol. 29, N° 12, pp 4031-4043.
- W. CHEN et R. WAGENET. *Solute transport in porous media with sorption-site heterogeneity*. Environmental Science and Technology, 1995, Vol. 29, N° 11, pp 2725-2734.
- C. V. CHRYSIKOPOULOS, P. K. KITANIDIS et P. V. ROBERTS. *Analysis of one-dimensional solute transport through porous media with spatially variable retardation factor*. Water Resources Research, 1990, Vol. 26, N° 3, pp 437-446.
- V. CVETKOVIC et G. DAGAN. *Transport of kinetically sorbing solute by steady random velocity in heterogeneous porous formations*. Journal of Fluid Mechanics, 1994, Vol. 65, pp 189-215.
- V. CVETKOVIC, G. DAGAN, H. CHENG. *Contaminant transport in aquifers with spatially variable hydraulic and sorption properties*. The Royal Society, 1998, Vol. 454, pp 2173-2207.
- G. DAGAN et V. CVETKOVIC. *Spatial moments of a kinetically sorbing solute plume in a heterogeneous aquifer*. Water Resources Research, 1993, Vol. 29, N° 12, pp 4053-4061.
- G. DAGAN et A. FIORI. *The influence of pore-scale dispersion on concentration statistical moments in transport through heterogeneous aquifers*. Water Resources Research, 1997, Vol. 33, N° 7, pp 1595-1605.

- B. DERRIDA, J. P. BOUCHAUD et A. GEORGES. *Introduction to random walk*, 1987, Corsica, France, Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1988, pp 1-17.
- S. DRIDI-DHAOUADI. *Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polyaromatiques en milieux poreux naturels saturés : Expériences en colonne et modélisation des processus d'équilibre et des cinétiques d'interaction*. Thèse, Génie des Procédés, Nancy : INPL, 1997.
- F. A. L. DULLIEN. *Porous media : Fluid transport and pore structure*. USA : Academic Press Inc., 1979, 396 p.
- C. ESPINOZA et A. J. VALOCCHI. *Stochastic analysis of one-dimensional transport of kinetically adsorbing solutes in chemically heterogeneous aquifers*. Water Resources Research, 1997, Vol. 33, N° 11, pp 2429-2445.
- C. FESCH et al. *Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media : Experiments, process identification and modeling*. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, Vol. 31, pp 373-407.
- A. FIORI et G. DAGAN. *Concentration fluctuations in transport by groundwater : Comparison between theory and field experiments*. Water Resources Research, 1999, Vol. 35, N° 1, pp 105-112.
- C. FLEURANT. *Modélisation stochastique du transport de mass en milieux poreux et fracturés*. Thèse, Paris : ENSMP, Paris, 2000.
- R. G. GERRITSE. *Column and catchment scale transport of cadmium : effect of dissolved organic matter*. Journal of Contaminant hydrology, 1996, Vol. , pp .
- E. GUYON et J. P. HULIN. *Granites et fumées*. Paris, France : Odile Jacob, 1997, 285 p.
- B. HARMAND. *Transport de composés organiques volatils en milieu saturé et insaturé : Expérimentation et modélisation*. Rapport de recherche, LSGC, Nancy 1995/1996, pp 33.
- M. JAUZEIN. *Méthodologie d'étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux*. Thèses, Génie des Procédés. Nancy : INPL, 1988.
- L.LAPIDUS et G. F. PINDER. *Numerical solution of partial differential equations in science and engineering*. USA, John Wiley & Sons, 1982, 677p.

- F. LEFEVRE. *Etude du transport transitoire de transuraniens dans un sol : Etude expérimentale et modélisation tenant compte de la spéciation*. Thèse, Génie des Procédés, Nancy : INPL, 1996.
- F. LEFEVRE, M. SARDIN et P. VITRORGE. *Migration of  $^{45}\text{Ca}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in a clayey and calcareous sand : Calculation of distribution coefficients by ion exchange theory and validation by column experiments*. Journal of Contaminant Hydrology, 1996, Vol. 21, pp 175-188.
- D. METZGER, H. KINZELBACH et W. KINZELBACH. *Effective dispersion of a solute cloud in a chemically heterogeneous porous medium: Comparison of two ensemble-averaging procedures*. Water Resources Research, 1996, Vol. 32, N° 11, pp 3311-3319.
- I. MORENO, I. NERETNIEKS et T. ERIKSON. *Analysis of some laboratory tracer runs in natural fissures*. Water Resources Research, 1985, Vol. 21, N° 7, pp 951-958.
- I. NERETNIEKS, T. ERIKSON et P. TAHTINEN. *Tracer movement in a single fissure in granitic rock : Some experimental results and their interpretation*. Water Resources Research, 1982, Vol. 18, N° 4, pp 849-858.
- A. OGATA et R. B. BANKS. *A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media*. U. S. Géol. Surv. Prf, N° 411-A.
- A. O. PFANNKUCH. *Contribution à l'étude des déplacements des fluides miscibles dans un milieu poreux*. Thèse des Sciences de l'université de Paris, 1962.
- J. F. PICKENS et al. *Measurement of distribution coefficient using a radial injection dual-tracer test*. Water Resources Research, 1981, Vol. 17, N° 3, pp 529-544.
- R. REICHLER, W. KINZELBACH et H. KINZELBACH. *Effective parameters in heterogeneous and homogeneous transport model with kinetic sorption*. Water Resources Research, 1998, Vol. 34, N° 4, pp 583-594.
- T. ROUSSEL. *Etude Expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du Laboratoire Meuse-Haute Marne*. Thèse, Génie des Procédés, Nancy : INPL, 2001.
- Y. RUBIN et G. DAGAN. *Conditional estimation of solute travel time in heterogeneous formations : Impact of transmissivity measurements*. Water Resources Research, 1992, Vol. 28, N° 4, pp 1033-1040.

- Y. RUBIN et G. DAGAN. *Anote on head ans velocity covariances in three-dimensional flow through heterogeneous anisotropic porous media*. Water Resources Research, 1992, Vol. 28, N° 5, pp 1463-1470.
- P. G. SAFFMAN. *Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillarie*. Journal of Fluid Research, 1960, Vol. 7, N° 2, pp 194-208.
- M. SAHIMI. *Flow and transport in porous media and fractured rock: From classical methods to modern approaches*. Germany : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995, 482 p.
- P. SALANDIN et V.FIOROTTO. *Solute transport in highly heterogeneous aquifers*. Water Resources Research, 1998, Vol. 34, N° 5, pp 949-961.
- M. SARDIN. *Modélisation du transport transitoire de solutés en milieux poreux : Les modèles linéaires*. 1993, Strasbourg. Strasbourg : Sciences Géologiques, 1993, Bulletin N° 46, pp 197-216.
- M. SARDIN et al. *Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : A Review*. Water Resources Research, 1991, Vol. 27, N° 9, pp 2287-2307.
- R.P SCHWARZENBACH, P. M. GSCHWEND et M. IMBODEN. *Environmental organic chemistry*. Canada: John Wiley & sons, 1993, 681 p.
- D. SCHWEICH. *Some chemical engineering problems related to mixing and disorder*, 1987, Corsica, France, Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1988, pp 57-84.
- D. SCHWEICH et M. SARDIN. *Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns : A review*. Journal of Hydrology, 1981, Vol. 50, pp 1-33.
- D. SCHWEICH, M. SARDIN et M. JAUZEIN. *Properties of concentration waves in presence of nonlinear sorption, precipitation/dissolution and homogeneous reactions : 1. Fundamentals*. Water Resources Research, 1993, Vol. 29, N° 3, pp 723-733.
- D. SCHWEICH, M. SARDIN et M. JAUZEIN. *Properties of concentration waves in presence of nonlinear sorption, precipitation/dissolution and homogeneous reactions : 2. illustrative exemples*. Water Resources Research, 1993, Vol. 29, N° 3, pp 735-741.
- G. SPOSITO et G. DAGAN. *Predicting solute plume evolution in heterogenoeus porous formations*. Water Resources Research, 1994, Vol. 30, N° 2, pp 585-589.

- G. SPOSITO, W. A. JURY et V. K. GUPTA. *Fundamental problems in the stochastic convection-dispersion model of solute transport in aquifers and field soils*. Water Resources Research, 1986, Vol. 22, N° 1, pp 77-88.
- T. STREVK. *Description of simazine transport with rate-limited, two-stage, linear and nonlinear sorption*. Water Resources Research, 1995, Vol. 31, N° 4, pp 811-822.
- F. SUGITA et R. GILLHAM. *Pore scale variation in retardation factor as a cause of nonideal reactive breakthrough curves: 1. conceptual model and its evaluation*. Water Resources Research, 1995, Vol. 31, N° 1, pp103-112.
- F. SUGITA et R. GILLHAM. *Pore scale variation in retardation factor as a cause of nonideal reactive breakthrough curves: 2. Pore network analysis*. Water Resources Research, 1995, Vol. 31, N° 1, pp113-119.
- F. SUGITA et R. GILLHAM. *Pore scale variation in retardation factor as a cause of nonideal reactive breakthrough curves: 3. Column investigations*. Water Resources Research, 1995, Vol. 31, N° 1, pp121-128.
- E. TEVISSSEN. *Méthodologie d'études et modélisation du transport de solutés en milieux poreux naturels : Application à la migration du chrome dans la nappe alluviale du Drac (Isère)*. Thèse, Génie des Procédés. Nancy : INPL, 1993.
- A. J. VALOCCHI. *Spatial moments analysis of the transport of kinetically adsorbing solutes through stratified aquifers*. Water Resources Research, 1989, Vol. 25, N° 2, pp 273-279.
- M. Th. VAN GENUCHTEN et W. J. ALVES. *Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation*. U.S. Department of Agriculture Technical Bulltin, 1982, N° 1661, pp 1-151.
- S. E. A. T. M. VAN DER ZEE et W. H. VAN RIEMSDIJK. *Transport of reactive solute in spatially variable soil systems*. Water Resources Research, 1987, Vol. 23, N° 11, pp 2059-2069.
- J. VILLERMAUX. *Génie de la réaction chimique : Conception et fonctionnement des réacteurs*. Paris, France : TEC & DOC-LAVOISIER, 1993, 448 p.
- J. VILLERMAUX et B. ANTOINE. *Construction et ajustement des modèles mathématiques : une science ou un art ?*. Bulletin du B.R.G.M., 1978, section III, N° 4, pp 327-339.

W. J. WEBER, P. M. MCGINLEY et L. E. KATZ. *A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments : 1. Conceptual basis and equilibrium assessments*. Environmental Science and Technology, 1992, Vol. 26, N° 10, pp 1955-1962.

W. J. WEBER, P. M. MCGINLEY et L. E. KATZ. *A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments : 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distributed relationship under nonequilibrium conditions*. Environmental Science and Technology, 1993, Vol. 30, N° 3, pp 881-888.

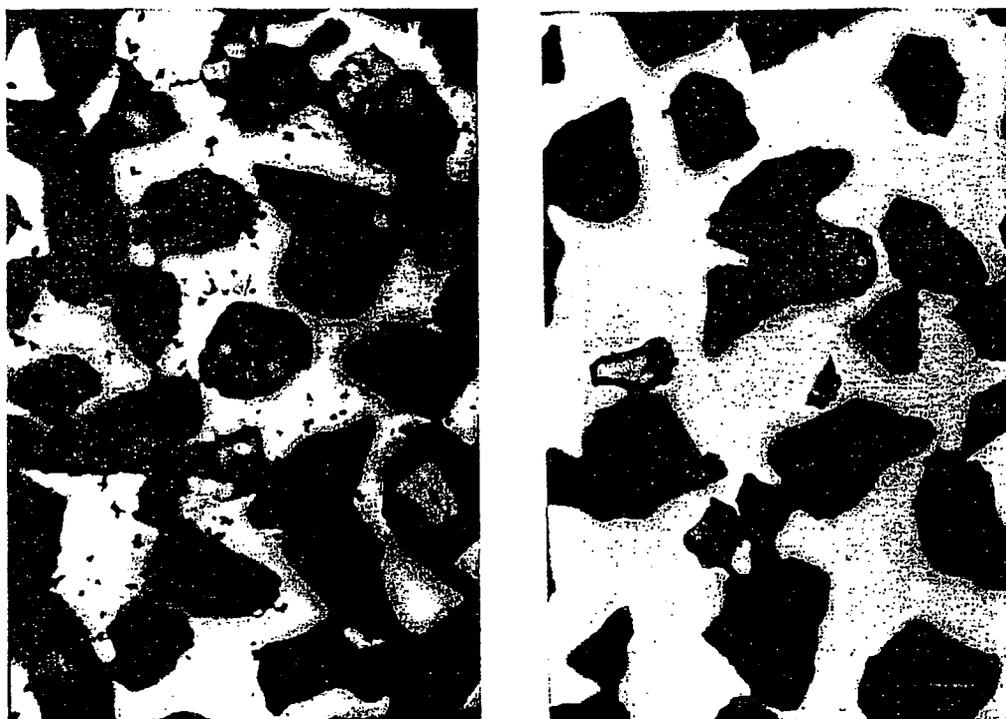
S. WHITAKER. *Theory and applications of transport in porous media : The method of volume averaging*. Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1999, 219 p.

C. ZHENG et G. D. BENNETT. *Applied contaminant transport modeling : Theory and practice*. USA : Van Nostrand Reinhold, 1995, 440 p.



## **Annexes**



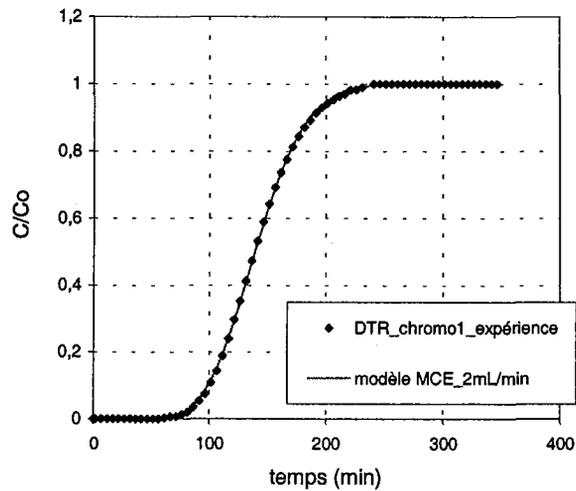
**Annexe 1 : Milieux argilo-calcaires utilisés par F. Lefèvre****[LEFEVRE, 1996]**100  $\mu\text{m}$ 

(a) : milieu hétérogène préparé à sec : regroupement d'argiles entre grains de quartz  
(b) : milieu homogène préparé en humide : argiles regroupées sur les grains de quartz

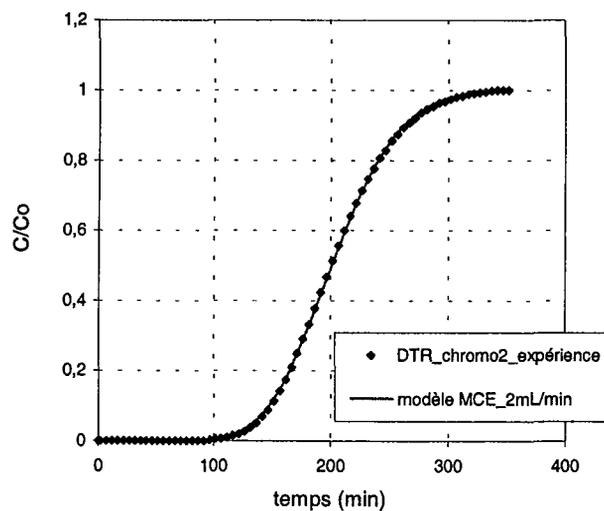
Annexe 1. Figure 1 : Milieux argileux calcaires utilisés par F. Lefèvre [LEFEVRE, 1996]

## Annexe 2

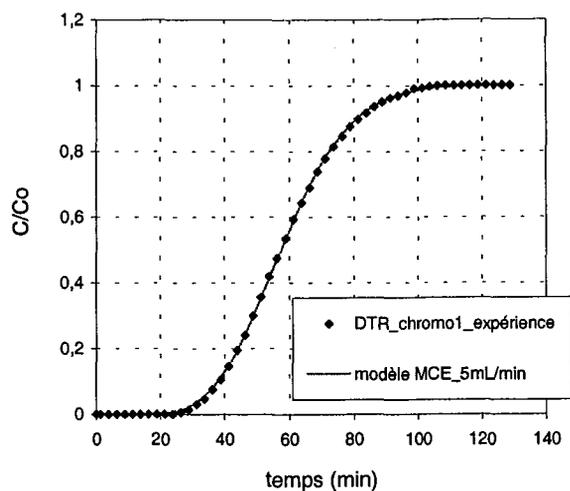
### 1. Modélisation des percées du toluène en milieux homogènes



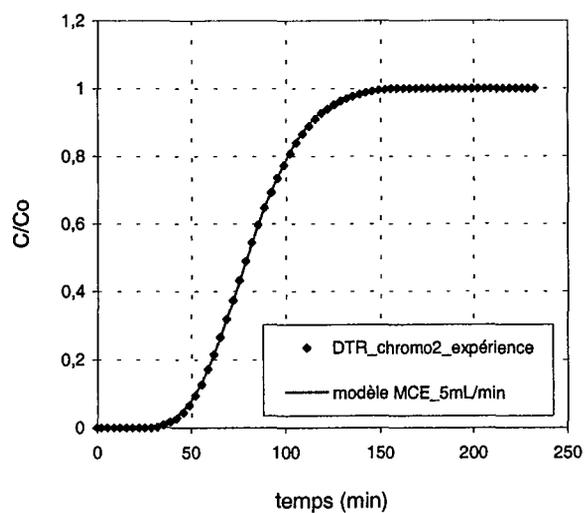
Annexe 2. Figure 1 : Ajustement de la percée du toluène sur le milieu chromo1 à 2mL/min par le modèle MCE



Annexe 2. Figure 2 : Ajustement de la percée du toluène sur le milieu chromo2 à 2mL/min par le modèle MCE



**Annexe 2. Figure 3 : Ajustement de la percée du toluène sur le milieu chromo1  
à 5mL/min par le modèle MCE**



**Annexe 2. Figure 4 : Ajustement de la percée du toluène sur le milieu chromo2  
à 5mL/min par le modèle MCE**

## Annexe 3

### 1. Distribution des tailles des grains du sable de quartz

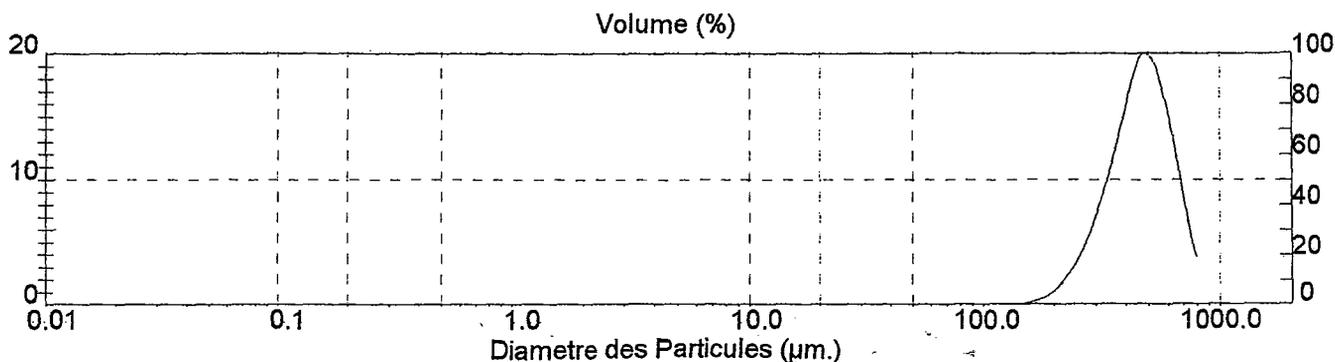
Sample Details		
Sample ID: Sable de quartz	Run Number: 29	Measured: Ven 5 Jul 2002 14:19
Sample File: (Result Not Saved)		Analysed: Ven 5 Jul 2002 14:22
Sample Path: C:\SIZERS\USERS\JFR\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obscuration: 24.4 %
Presentation: 3\$\$D	[Fraunhofer]		
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 10.988 %
Modifications: None			

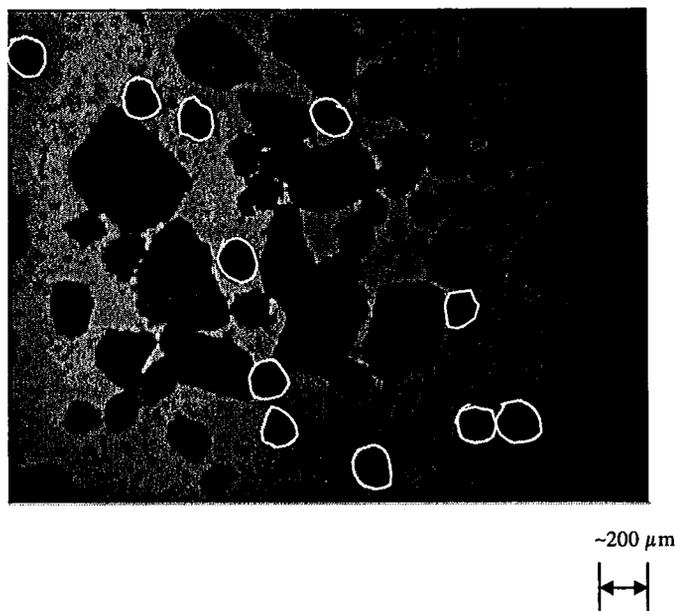
Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 1.6725 %Vol	Density = 2.420 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.0058 sq. m / g.
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 297.38 um	D (v, 0.5) = 467.10 um	D (v, 0.9) = 665.93 um
D [4, 3] = 475.77 um	D [3, 2] = 430.82 um	Span = 7.890E-01	Uniformity = 2.457E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	0.00	7.72	0.00
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	0.00	9.00	0.00
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	0.00	10.48	0.00
0.08	0.00	0.09	0.00	10.48	0.00	12.21	0.00
0.09	0.00	0.11	0.00	12.21	0.00	14.22	0.00
0.11	0.00	0.13	0.00	14.22	0.00	16.57	0.00
0.13	0.00	0.15	0.00	16.57	0.00	19.31	0.00
0.15	0.00	0.17	0.00	19.31	0.00	22.49	0.00
0.17	0.00	0.20	0.00	22.49	0.00	26.20	0.00
0.20	0.00	0.23	0.00	26.20	0.00	30.53	0.00
0.23	0.00	0.27	0.00	30.53	0.00	35.56	0.00
0.27	0.00	0.31	0.00	35.56	0.00	41.43	0.00
0.31	0.00	0.36	0.00	41.43	0.00	48.27	0.00
0.36	0.00	0.42	0.00	48.27	0.00	56.23	0.00
0.42	0.00	0.49	0.00	56.23	0.00	65.51	0.00
0.49	0.00	0.58	0.00	65.51	0.00	76.32	0.00
0.58	0.00	0.67	0.00	76.32	0.00	88.91	0.00
0.67	0.00	0.78	0.00	88.91	0.00	103.58	0.00
0.78	0.00	0.91	0.00	103.58	0.01	120.67	0.01
0.91	0.00	1.06	0.00	120.67	0.05	140.58	0.06
1.06	0.00	1.24	0.00	140.58	0.18	163.77	0.24
1.24	0.00	1.44	0.00	163.77	0.55	190.80	0.79
1.44	0.00	1.68	0.00	190.80	1.38	222.28	2.18
1.68	0.00	1.95	0.00	222.28	2.96	258.95	5.13
1.95	0.00	2.28	0.00	258.95	5.52	301.68	10.65
2.28	0.00	2.65	0.00	301.68	9.20	351.46	19.85
2.65	0.00	3.09	0.00	351.46	13.90	409.45	33.75
3.09	0.00	3.60	0.00	409.45	19.03	477.01	52.78
3.60	0.00	4.19	0.00	477.01	19.64	555.71	72.42
4.19	0.00	4.88	0.00	555.71	15.43	647.41	87.84
4.88	0.00	5.69	0.00	647.41	8.95	754.23	96.79
5.69	0.00	6.63	0.00	754.23	3.21	878.67	100.00

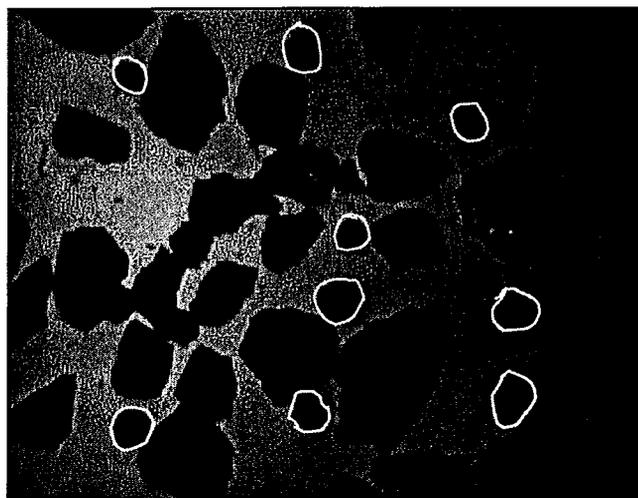
particle size measurement



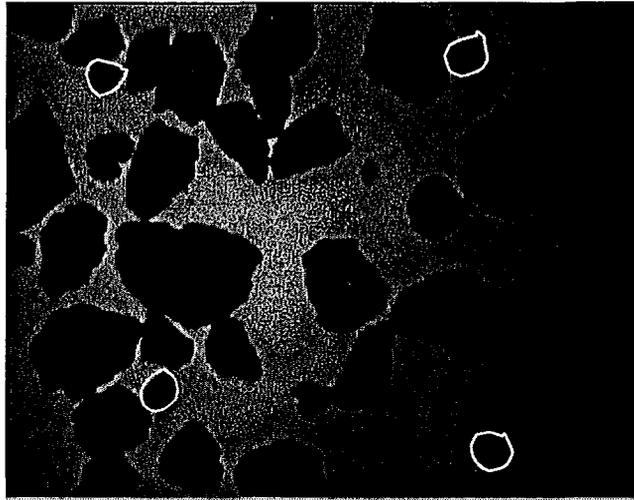
## 2. Images des milieux hétérogènes utilisées



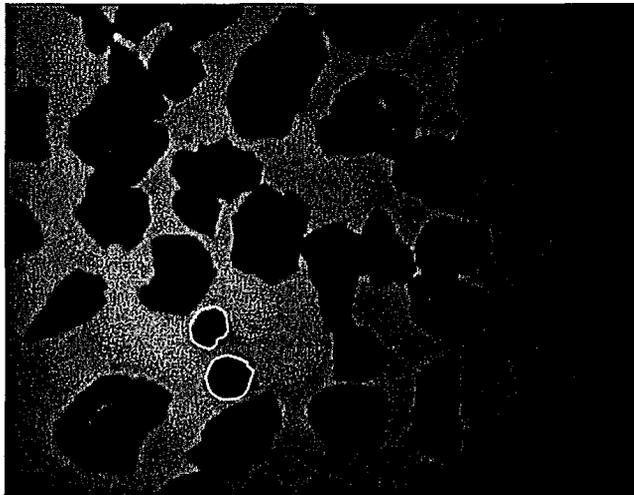
Annexe 3. Figure 1 : Dispersion des grains réactifs (périmètre en blanc) parmi les grains inertes selon l'échelle de l'hétérogénéité  $\lambda_1$



Annexe 3. Figure 2 : Dispersion des grains réactifs (périmètre en blanc) parmi les grains inertes selon l'échelle de l'hétérogénéité  $\lambda_2$



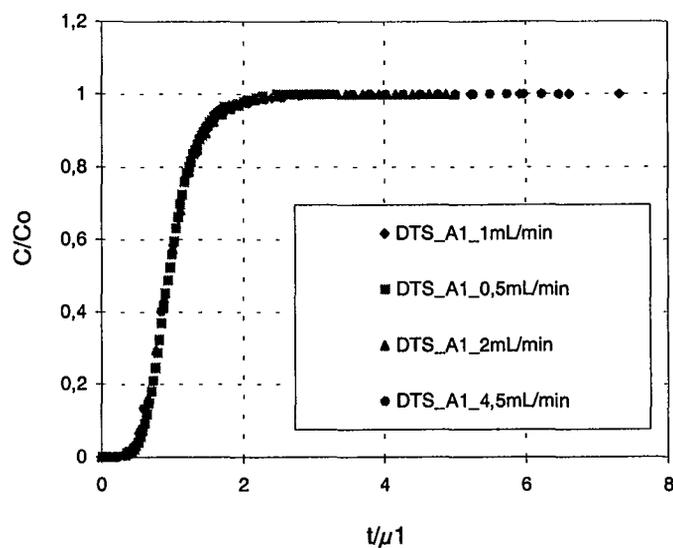
Annexe 3. Figure 3 Dispersion des grains réactifs (périmètre en blanc) parmi les grains inertes selon l'échelle de l'hétérogénéité  $\lambda_3$



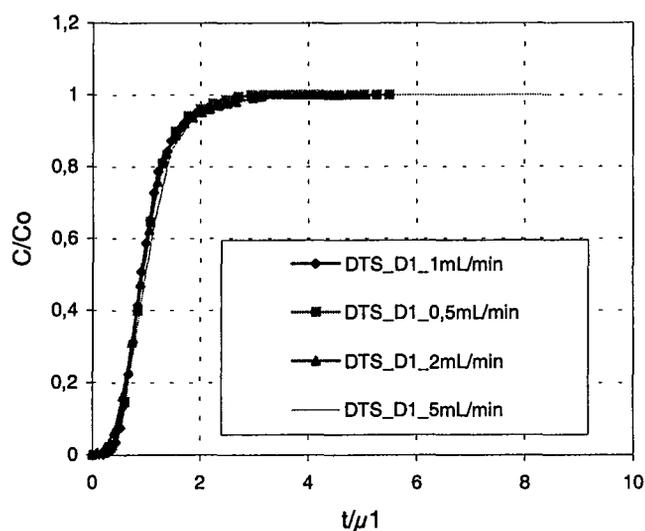
Annexe 3. Figure 4 : Dispersion des grains réactifs (périmètre en blanc) parmi les grains inertes selon l'échelle de l'hétérogénéité  $\lambda_4$

### 3. Courbes expérimentales sur les milieux A1, B1, C1 et D1

#### 3.1. Influence du débit sur les DTS

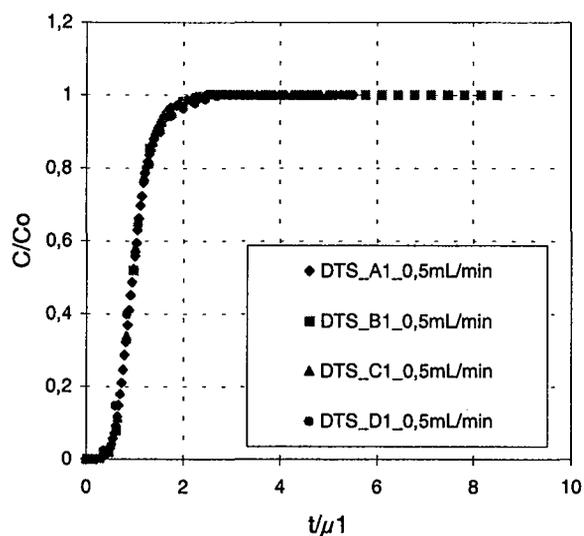


Annexe 3. Figure 5 : Effet du débit sur la dispersion des DTS en milieu A1

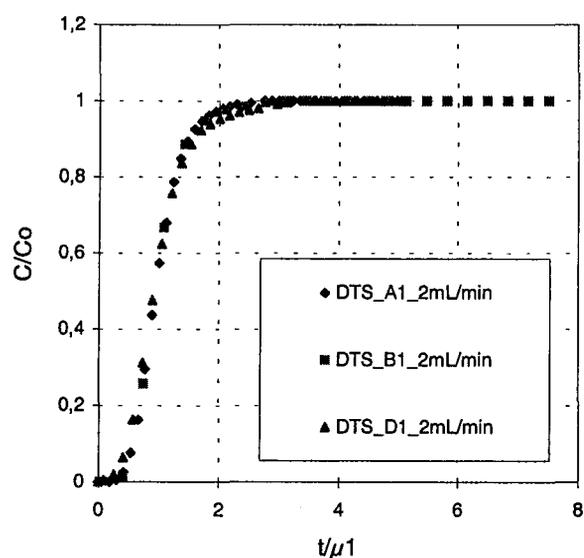


Annexe 3. Figure 6 : Effet du débit sur la dispersion des DTS en milieu D1

### 3.2. Effet de l'échelle de l'hétérogénéité sur les DTS aux différents débits

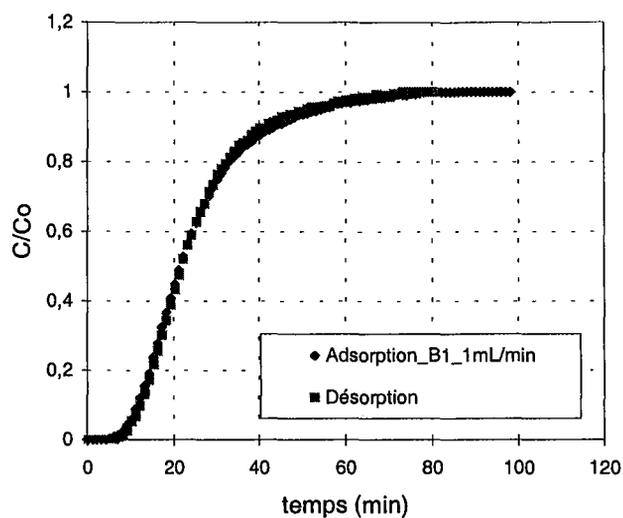


Annexe 3. Figure 7 : Effet de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion des DTS en milieu A1, B1 et D1 à 0,5 mL/min

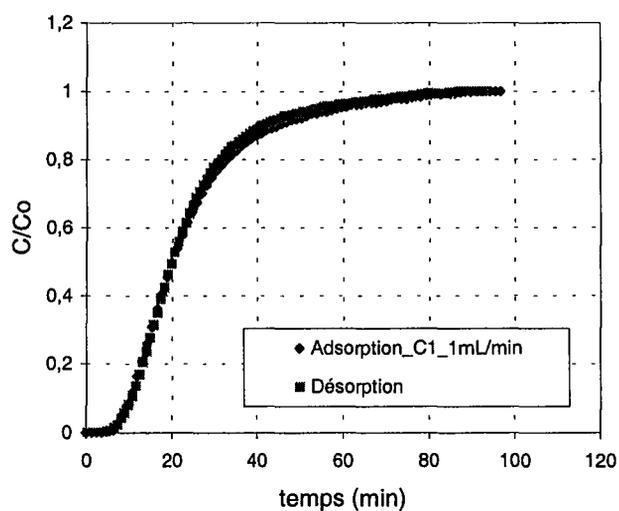


Annexe 3. Figure 8 : Effet de l'hétérogénéité chimique sur la dispersion des DTS en milieu A1, B1 et D1 à 2 mL/min

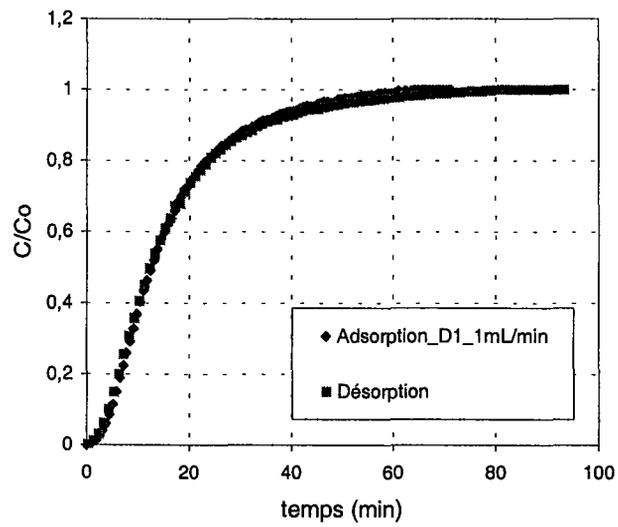
### 3.4. Linéarité de l'interaction du toluène avec le HMN



Annexe 3. Figure 9 : Comparaison entre fronts d'adsorption et de désorption du toluène en milieu B1 à 1 mL/min



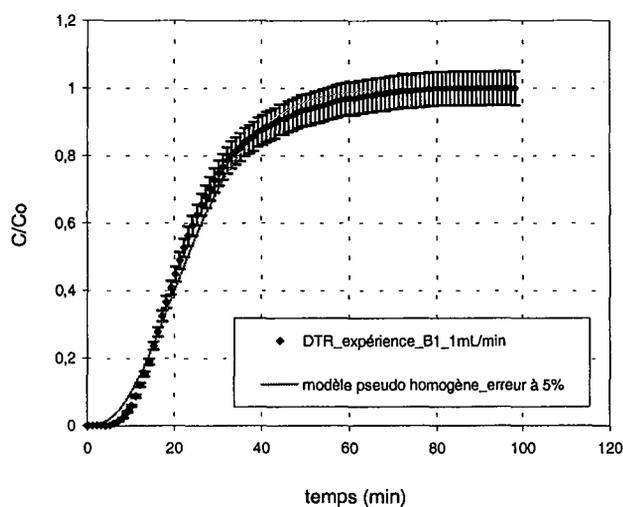
Annexe 3. Figure 10 : Comparaison entre fronts d'adsorption et de désorption du toluène en milieu C1 à 1 mL/min



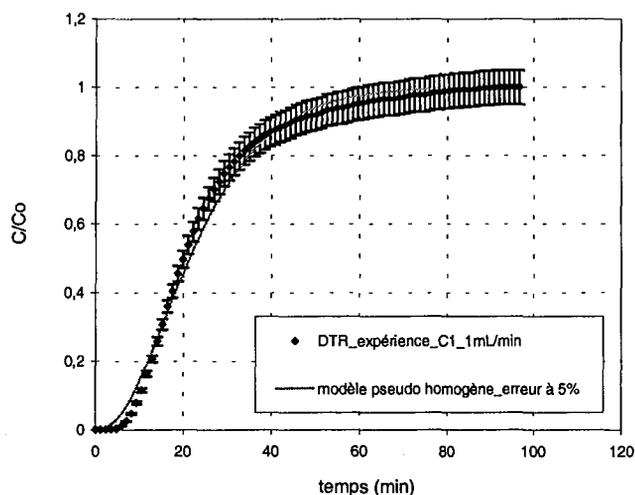
Annexe 3. Figure 11 : Comparaison entre fronts d'adsorption et de désorption  
du toluène en milieu D1 à 1 mL/min

## Annexe 4

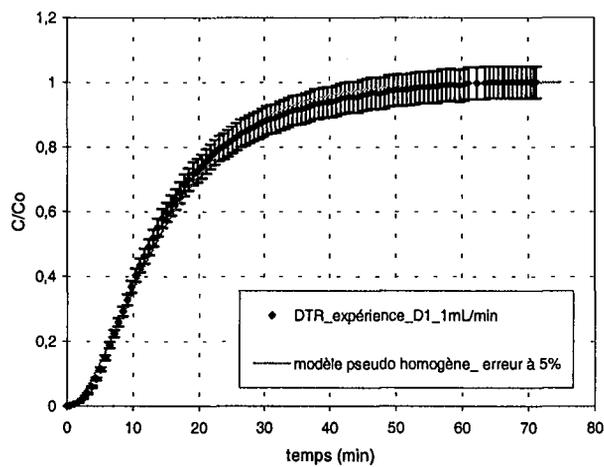
### 1. Comparaison entre les percées expérimentales du toluène en milieu lai\_04 avec les courbes théoriques



Annexe 4. Figure 1 : Ajustement de la percées u toluène expérimentale en milieu B1 par le modèle pseudo homogène à 1 mL/min



Annexe 4. Figure 2 : Ajustement de la percées u toluène expérimentale en milieu C1 par le modèle pseudo homogène à 1 mL/min



**Annexe 4. Figure 3 : Ajustement de la percées u toluène expérimentale en milieu D1 par le modèle pseudo homogène à 1 mL/min**

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Philippe ACKERER, Directeur de Recherche, IMFS, Strasbourg**

**Monsieur Benoît NOETINGER, Ingénieur de Recherche, IFP, Rueil Malmaison**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame SEMRA Safia**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**" Dispersion réactive en milieu poreux chimiquement hétérogène "**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

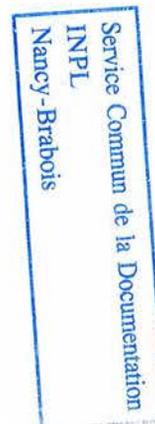
Spécialité : « **Génie des Procédés** »

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANCEUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre, le 15 septembre 2003

Le Président de l'INPL

L. SCHUFFENECKER





## RÉSUMÉ

Cette thèse est consacrée à l'étude du rôle de l'hétérogénéité chimique dans le transport de solutés interactifs en milieux poreux saturés. Il s'agit plus précisément de mettre en évidence l'augmentation de la dispersion d'un traceur linéairement interactif par rapport à la dispersion du traceur de l'eau. La méthodologie expérimentale consiste au traçage à l'échelle chromatographique de milieux modèles chimiquement hétérogènes. Ces milieux sont constitués de deux phases solides : des grains inertes, et des grains imprégnés de phase active dispersés uniformément parmi les premiers. L'hétérogénéité chimique dépend de leur proportion en nombre dans le milieu. Plus ils sont nombreux, moins le milieu est hétérogène. Les résultats expérimentaux montrent que pour un comportement hydrodynamique similaire, la dispersion du traceur réactif est différente de la dispersion hydrodynamique, mais n'en est pas découplée. Elle augmente linéairement avec l'échelle de l'hétérogénéité chimique. Les termes dans la dispersion globale dus respectivement à l'hétérogénéité et à la cinétique de transfert sont découplés et simplement additifs. L'approche de modélisation des mélangeurs en cascade a été appliquée au transport en milieux hétérogènes. La taille d'un mélangeur qui détermine la valeur du coefficient de dispersion du réactif est supérieure à la taille d'un mélangeur dans le cas du transport de l'eau. Les résultats obtenus par le modèle sont très cohérents avec les constatations expérimentales.

## ABSTRACT

The aim of this investigation is to show the effect of the chemical heterogeneity of saturated porous media on the increase of reactive dispersion comparing to the classical hydrodynamic one. The experiments consist on inert and reactive tracing of chemically heterogeneous porous media at the chromatography scale. The media are physically homogeneous and are composed of two types of materials. A natural sand representing the inert phase and some grains impregnated with the active phase. The chemical heterogeneity scale depends on the number of active grains into the media, the more numerous they are, the less heterogeneous the medium is. The main result is that the use of perfectly controlled systems has showed that reactive solute dispersion into chemically heterogeneous media is different from but not independant of the hydrodynamic one. It increases linearly with the chemical heterogeneity scale. However, the effect of heterogeneity on the global reactive dispersion is independent on any kinetics. The two effects are simply added to each other. Modelling based on mixing cells in series applied to reactive transport into heterogeneous media led to coherent results with the experimental ones.