



HAL
open science

Étude de l'effet de phénomènes hydrodynamiques transitoires sur le transfert de matière et de chaleur dans les réacteurs polyphasiques

Emmanuelle Maucci

► **To cite this version:**

Emmanuelle Maucci. Étude de l'effet de phénomènes hydrodynamiques transitoires sur le transfert de matière et de chaleur dans les réacteurs polyphasiques. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT : 1999INPL067N . tel-01750602

HAL Id: tel-01750602

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750602>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

1360192494

99INPL064N

[M] 1999 MAUCCI, E.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE.
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES.
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE.

THESE

pour obtenir le grade de :

Docteur de l'INPL
Génie des Procédés

Emmanuelle MAUCCI
Ingénieur

**Etude de l'effet de phénomènes hydrodynamiques transitoires
sur le transfert de matière et de chaleur
dans les réacteurs polyphasiques.**

Présentée et soutenue publiquement le 12 juillet 1999 devant la Commission d'examen.

JURY

Rapporteurs

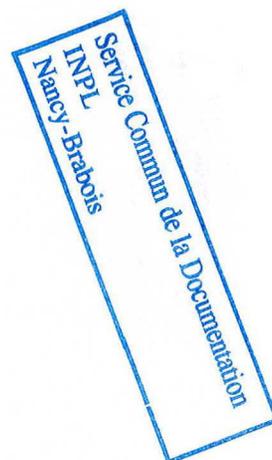
M. H. Martin Universität Karlsruhe
Mme A.S Lamine Université de Paris Villetaneuse

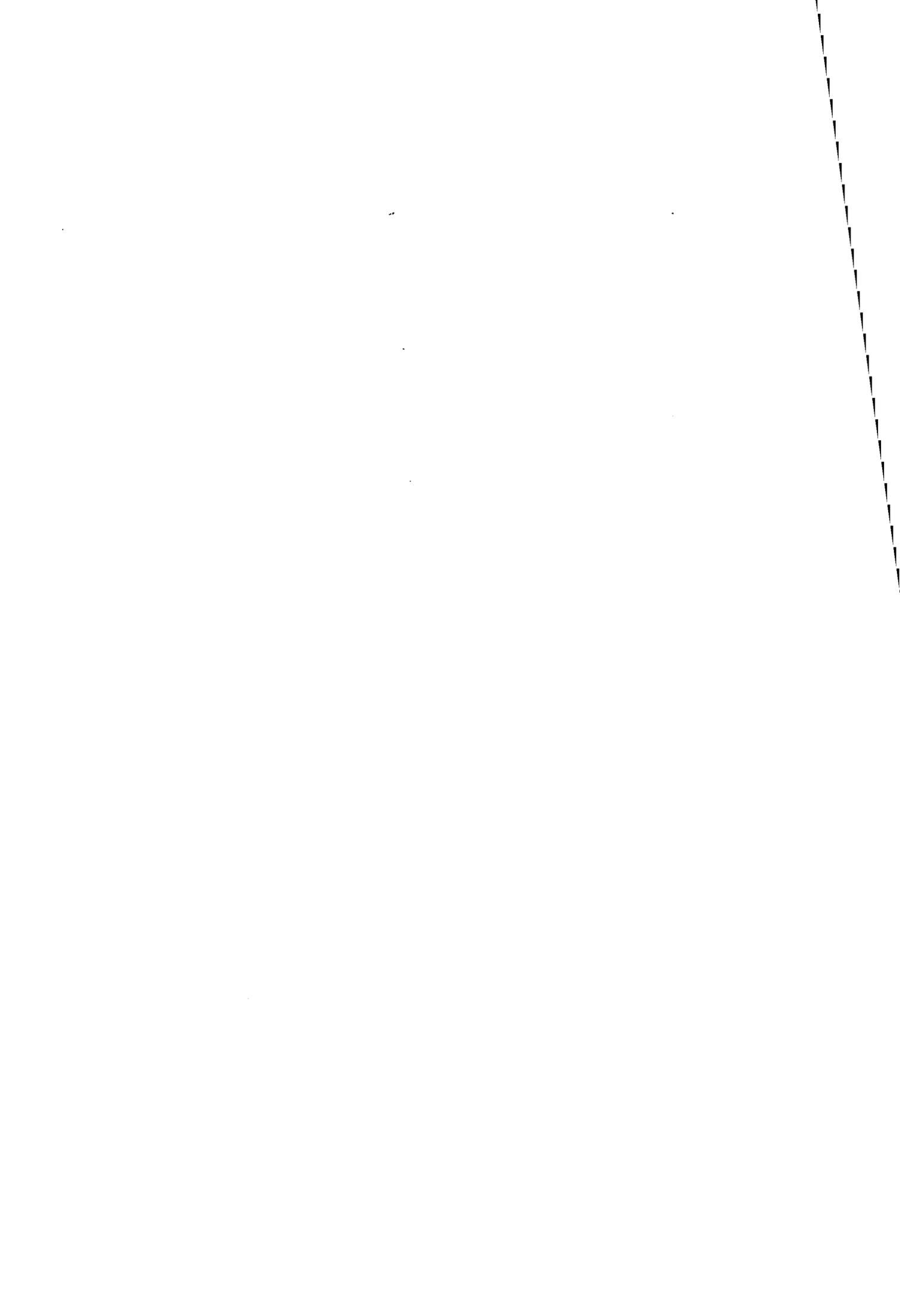
Président du Jury

M. M.A. Latifi LSGC, ENSIC

Examineurs

M. C.L. Briens University of Western Ontario, co-directeur
M. R.J. Martinuzzi University of Western Ontario, co-superviseur
M. G. Wild LSGC, ENSIC, Directeur de thèse





Avant-propos.

La liste des gens qui ont participé à ce projet est longue. Qu'ils sachent que leur apport scientifique, technique et/ou personnel m'a permis de mener à bien cette thèse.

Je remercie Dr. Latifi pour avoir accepté de présider le jury ainsi que les Dr Lamine et Martin pour avoir été des rapporteurs critiques et ouverts à mes explications et commentaires. Durant mon séjour à London, messieurs Briens, Martinuzzi et Wild furent mes principaux interlocuteurs et m'ont apporté chacun leur expertise.

- Je remercie Dr Briens de m'avoir accueillie dans son laboratoire à University of Western Ontario à London, j'ai beaucoup appris en sa présence.
- Toutes les mesures de LDA n'auraient pu être réalisées sans Dr. Martinuzzi. Il a suivi mon projet depuis le premier jour et s'est investi totalement. Entre autre, je le remercie d'avoir pris le relais pendant l'année sabbatique de Dr. Briens et je lui suis très reconnaissante pour son aide financière à la fin de ma thèse.
- Je remercie Dr. Wild d'avoir supervisé ce projet ; son point de vue plus externe lui a permis d'avoir des remarques très pertinentes à me transmettre. Je le remercie d'être rester en contact régulier avec moi malgré la distance, également pour son aide dans toutes les démarches administratives en France, pour m'avoir accueillie au LSGC pour la fin de rédaction. Je lui suis très reconnaissante pour sa participation financière à certains de mes frais.

Merci à tous les gens qui, quotidiennement, ont fait de ce projet beaucoup plus qu'un simple défi scientifique : une expérience humaine.

- Souheil Afara, la mémoire technique du département et le fournisseur en chocolats.
- Le personnel technique: Danny Milton, Bob Stuart et son équipe, Jim, Jack et Stephen, Marian Jaworski, Garrett à l'électrical shop. Ils ont toujours su me conseiller avec beaucoup d'expertise et avec le sourire.
- Le personnel administratif: Joanna Blom et Kathy Lesko pour avoir fait avec mon statut bizarre ; le personnel de la bibliothèque, en particulier Elizabeth et Mary.
- Yung Hoang, élève ingénieur, qui a travaillé avec moi l'été 1997 et a fabriqué un nouveau support pour le récepteur optique du LDA.
- David Mills, de l'école de journalisme, pour m'avoir prêté du matériel vidéo et m'avoir aidé dans la réalisation et l'édition des cassettes.
- Je ne peux oublier le professeur Bergougnou (ainsi que Madame Bergougnou) qui m'a traité comme une de ses étudiantes. Ses discussions scientifiques, historiques ou politiques montrent l'intérêt de cet homme pour les gens qui l'entourent.

Parmi tous les étudiants qui m'ont entouré, je souhaite mentionner quelques noms :

- Les membres du département qui furent aussi mes partenaires de l'équipe de base-ball : Hadeel, Carmen et Enzo, Kai, Val, Bimal, Norm, Phil, Linda, Shazhad, Yasser, Rob. J'espère garder avec eux des contacts particuliers.
- L'équipe d'étudiants de Dr. Martinuzzi : Brian, Marco, Sean et Stéphane. Bien que ne travaillant ni tout a fait sur les mêmes sujets, ni dans le même lieu, j'ai été totalement intégrée dans leur groupe. Ils m'ont beaucoup aidé pour l'installation du LDA et j'ai beaucoup apprécié leur compagnie.
- Parmi tous les Français qui se sont succédés au fil des années et qui ont contribué à l'ambiance du labo, je souhaite citer Cyrille Mirgain qui m'a beaucoup appris de la recherche scientifique, j'ai toujours apprécié nos conversations et j'ai essayé de suivre ses conseils. Bruno Leauistic fut beaucoup plus qu'un simple coéquipier, je pense qu'il sait à quel point son amitié m'a aidée. Je n'oublie pas Benoît, les « Cousins » de la première heure, Ariel, Stéphanie, Pierre-Yves, Sylvain, Karine, Yannick, Arnaud.
- Ces remerciements ne seraient pas complet sans mentionner l'équipe du LSGC et particulièrement du TREP. Leur coopération et leur accueil furent très réconfortants et motivants à la fin de ma thèse. En particulier, je suis très reconnaissante à Christophe Vial pour sa collaboration à l'impression du manuscrit.

Parmi ceux restés en France, qui, en gardant le contact avec moi, m'ont témoigné leur amitié et leur soutien, citons Gabrielle et Emmanuel M., Marc A., Yves et Marie D. et les amis de l'ENSIC.

Je souhaite attribuer une mention toute spéciale à Lou Hagey et sa famille. Ils ont partagé avec moi les moments importants de ces trois années au Canada et je les en remercie de tout coeur.

Enfin, « last but not least », je remercie mes parents et ma famille, à qui je dédie ce travail. Leur amour et leur soutien m'ont permis d'arriver à ce point important de ma vie et de ma carrière.

Ne renonce pas parce que tu ne trouves pas tout ce dont tu as besoin tout prêt à ta disposition, mais prends ce que tu as, sers-toi de ton cerveau et utilise-le au mieux.

Baden-Powell

L'intelligence mène à l'inaction. C'est la foi qui donne à l'homme l'élan qu'il faut pour agir et l'entêtement qu'il faut pour persévérer.

R. Martin du Gard

Table des Matières

Résumé
Avant-propos

| | |
|--|-----------|
| Chapitre I. Introduction. | 1 |
| Chapitre II. Montage et techniques expérimentales. | 5 |
| 1 Introduction..... | 5 |
| 2 Montage expérimental..... | 5 |
| 2.1 LA COLONNE | 5 |
| 2.1.1 Section principale..... | 5 |
| 2.1.2 Distributeur de gaz et liquide..... | 5 |
| 2.1.3 Séparateur gaz – liquide..... | 6 |
| 2.2 CONTRÔLE DU DÉBIT DE LIQUIDE..... | 6 |
| 2.3 CONTRÔLE DU DÉBIT DE GAZ..... | 9 |
| 3 Techniques expérimentales..... | 9 |
| 3.1 TRANSFERT DE MATIÈRE LIQUIDE - SOLIDE..... | 9 |
| 3.1.1 Méthode de dissolution..... | 9 |
| 3.1.2 Méthode électrochimique..... | 10 |
| 3.1.2.1 <i>Système utilisé:</i> | 10 |
| 3.1.2.2 <i>Théorie. Calcul du coefficient de transfert liquide - solide:</i> | 12 |
| 3.1.2.3 <i>Activation des électrodes:</i> | 13 |
| 3.1.2.4 <i>Nettoyage des sondes. Effet de la rugosité</i> | 13 |
| 3.1.2.5 <i>Effet de la mobilité de la sonde.</i> | 14 |
| 3.2 CALCUL DU COEFFICIENT DE TRANSFERT GAZ – LIQUIDE..... | 15 |
| 3.2.1 Introduction..... | 15 |
| 3.2.2 Système utilisé..... | 16 |
| 3.2.3 Remarques sur le modèle d'écoulement piston choisi..... | 18 |
| 3.2.4 Prise en compte de la pression dans la colonne..... | 19 |
| 3.2.5 Désorption..... | 21 |
| 3.2.6 Obtention du coefficient de transfert gaz – liquide $k_L a$ pour le lit fluidisé..... | 21 |
| 3.2.7 Obtention du coefficient de transfert gaz – liquide $k_L a$ pour la colonne à bulles au-dessus du lit..... | 22 |
| 3.3 MÉTHODES DE MESURE DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE CHALEUR..... | 22 |
| 3.3.1 Généralités..... | 22 |
| 3.3.2 Anémométrie à fil et film chaud..... | 23 |
| 3.3.3 Thermistances..... | 23 |
| 3.3.3.1 <i>Sondes et montage électronique</i> | 24 |
| 3.3.4 Etalonnage des thermistances..... | 25 |
| 3.3.4.1 <i>Caractéristique potentiel - intensité</i> | 25 |
| 3.3.4.2 <i>Caractéristique résistance (ou potentiel) – température</i> | 26 |
| 3.3.5 Calcul du flux de chaleur échangé..... | 26 |
| 3.4 MESURE DES RÉTENTIONS DE PHASES : CONDUCTIVITÉ..... | 27 |
| 3.5 MESURE DE LA VITESSE DE LIQUIDE : ANÉMOMÉTRIE LASER-DOPPLER..... | 28 |
| 3.5.1 Introduction..... | 28 |
| 3.5.2 Principe..... | 29 |
| 3.5.3 Arrangement optique..... | 30 |
| 3.5.4 Limites de l'utilisation du LDA en systèmes multiphasiques..... | 31 |
| 4 Conclusion..... | 32 |

Chapitre III. Un exemple de pulsations spontanées en système triphasique : le régime piston solide. 37

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1 | Introduction..... | 37 |
| 2 | Observation des phénomènes pistonnants dans la littérature. | 37 |
| 2.1 | EN SYSTÈMES BIPHASIQUES..... | 37 |
| 2.2 | EN SYSTÈMES TRIPHASIQUES..... | 38 |
| 3 | Observations visuelles. | 39 |
| 4 | Montage expérimental..... | 39 |
| 4.1 | CHOIX D'UN INHIBITEUR DE COALESCENCE..... | 39 |
| 4.2 | PROCÉDURE DE DÉMARRAGE..... | 41 |
| 4.3 | MESURES DE CONDUCTIVITÉ..... | 41 |
| 4.3.1 | Sondes utilisées..... | 41 |
| 4.3.2 | Mesure de la rétention sur une section..... | 41 |
| 5 | Analyse du signal de conductivité. | 43 |
| 5.1 | ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU SIGNAL..... | 43 |
| 5.2 | ANALYSE DU CARACTÈRE SPATIO-TEMPOREL DU PHÉNOMÈNE..... | 47 |
| 5.3 | COEFFICIENT DE VARIATION..... | 48 |
| 5.3.1 | Définition..... | 48 |
| 5.3.2 | Effet de la durée d'acquisition..... | 48 |
| 5.4 | ANALYSE DE HURST : V STATISTIQUE..... | 52 |
| 6 | Application de ces méthodes à d'autres modes de détection. | 55 |
| 6.1 | MESURE DE LA PRÉSENCE DU LIT AVEC UN LASER..... | 55 |
| 6.2 | UTILISATION DE SONDÉS ÉLECTROCHIMIQUES POUR LA DÉTECTION DES PHASES..... | 56 |
| 6.2.1 | Comparaison avec les mesures de conductivité..... | 56 |
| 6.2.2 | Effet de la hauteur de lit..... | 58 |
| 6.3 | CONCLUSION..... | 60 |
| 7 | Détection du régime..... | 61 |
| 7.1 | DÉTECTION DU RÉGIME PISTON SOLIDE..... | 61 |
| 7.2 | TEMPS DE CYCLE..... | 64 |
| 7.3 | VITESSE DES PISTONS..... | 64 |
| 8 | Effet de la présence d'inhibiteur de coalescence..... | 65 |
| 9 | Effet du distributeur..... | 66 |
| 10 | Amélioration des coefficients de transfert de matière liquide –solide k_{LS} et gaz – liquide k_{LA} lors du régime piston solide. | 67 |
| 10.1 | TRANSFERT LIQUIDE – SOLIDE..... | 67 |
| 10.2 | TRANSFERT LIQUIDE – GAZ..... | 68 |
| 10.3 | CONCLUSION..... | 69 |
| 11 | Conclusion générale..... | 70 |

Chapitre IV. Modélisation des phénomènes de transfert de matière et chaleur liquide – solide instantanés dans un système à pulsations induites. 71

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction..... | 71 |
| 2 | Calcul du coefficient de transfert de matière à partir du courant limite et de la vitesse stationnaire. | 71 |
| 2.1 | DÉVELOPPEMENT THÉORIQUE..... | 72 |
| 2.2 | CORRÉLATIONS EMPIRIQUES POUR LE TRANSFERT DE MATIÈRE ENTRE UNE PARTICULE ET UN LIQUIDE..... | 72 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.2.1 | Cas d'une particule sphérique isolée. | 73 |
| 2.2.2 | Cas d'un lit fixe. | 75 |
| 2.2.3 | Conclusion. | 76 |
| 3 | Présentation des modèles de transfert de matière. | 76 |
| 3.1 | THÉORIE DE LA COUCHE LIMITE. | 77 |
| 3.2 | LA THÉORIE DU FILM: | 77 |
| 3.2.1 | Description du modèle. | 77 |
| 3.2.2 | Développement des équations nécessaires à l'application du modèle pour un échelon de vitesse. | 78 |
| 3.2.2.1 | <i>Equations à résoudre.</i> | 78 |
| 3.2.2.2 | <i>Discrétisation du problème.</i> | 78 |
| 3.3 | LA THÉORIE DE LA PÉNÉTRATION: | 80 |
| 3.3.1 | Méthode de calcul de k_{LS} pour un échelon de vitesse : | 81 |
| 3.3.2 | Calcul du coefficient de transfert de matière pour toute variation de vitesse. | 83 |
| 3.4 | LA THÉORIE DU RENOUVELLEMENT DE SURFACE: | 83 |
| 3.4.1 | Description du modèle. | 83 |
| 3.4.2 | Méthode de calcul pour la prédiction de l'effet d'un échelon de vitesse sur le transfert de matière à une électrode polarisée. | 83 |
| 3.4.2.1 | <i>Méthode purement numérique.</i> | 84 |
| 3.4.2.2 | <i>Solution analytique pour le renouvellement de surface :</i> | 86 |
| 3.4.3 | Généralisation de la méthode analytique pour toute variation de vitesse. | 89 |
| 3.5 | MODÈLES MIXTES : LIMITATION DES MODÈLES PRÉCÉDENTS: | 90 |
| 4 | Application des modèles au transfert de chaleur. | 91 |
| 4.1 | INTRODUCTION. | 91 |
| 4.2 | MODÈLE DU FILM APPLIQUÉ AU TRANSFERT DE CHALEUR. | 92 |
| 4.2.1 | Développement des équations pour un échelon de vitesse. | 92 |
| 4.2.2 | Calcul de la température instantanée de la thermistance. | 93 |
| 4.2.2.1 | <i>Calcul de la température de la thermistance.</i> | 94 |
| 4.2.3 | Calcul du flux instantané pour une vitesse variant continuellement. | 94 |
| 4.3 | MODÈLE DE LA PÉNÉTRATION. | 94 |
| 4.4 | MODÈLE DU RENOUVELLEMENT DE SURFACE. | 95 |
| 4.5 | CALCUL DE LA TEMPÉRATURE DE LA THERMISTANCE. | 96 |
| 5 | Conclusion. | 96 |

CHAPITRE V. Validation du modèle de renouvellement de surface pour la mesure du transfert de matière liquide – solide instantanée dans un système à pulsations induites. Application directe au calcul de la vitesse locale et instantanée à partir de la mesure de k_{LS} .

97

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Introduction. | 97 |
| 2 | Montage expérimental. | 97 |
| 2.1 | MONTAGE. | 97 |
| 2.2 | INDUCTION DES PULSATIONS DE LIQUIDE. | 98 |
| 2.3 | PRÉTRAITEMENT DES DONNÉES BRUTES. | 98 |
| 2.4 | SYNCHRONISATION DES MESURES DE VITESSE ET DU COURANT LIMITE. | 101 |
| 3 | Expériences préliminaires pour la sélection d'un modèle. | 101 |
| 4 | Calcul des paramètres du modèle du renouvellement de surface. | 104 |
| 4.1 | INTRODUCTION. | 104 |
| 4.2 | CALCUL DE α ET A À PARTIR DE MESURES STATIONNAIRES (MÉTHODE A). | 105 |
| 4.3 | CALCUL DE α ET A À PARTIR DES MESURES TRANSITOIRES (MÉTHODE B). | 108 |
| 4.3.1 | Calcul de α | 108 |
| 4.3.2 | Calcul de A et i^*_0 | 108 |
| 4.3.3 | Nécessité de la synchronisation entre le courant limite et la vitesse. | 109 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.4 | VARIATION DES PARAMÈTRES SUIVANT LE MILIEU DE MESURE POUR LA MÉTHODE B. | 110 |
| 4.4.1 | Variation de α suivant le milieu de mesure (liquide ou lit fixe). | 110 |
| 4.4.2 | Variation de l'aire de la sonde A suivant le milieu de mesure. | 111 |
| 4.5 | COMPARAISON DES VALEURS DE α ET A TROUVÉES PAR LES DEUX MÉTHODES. | 113 |
| 4.5.1 | En liquide. | 113 |
| 4.5.2 | En lit fixe. | 113 |
| 4.5.3 | Nouvelle méthode d'étalonnage en lit fixe à partir de mesures stationnaires. | 113 |
| 5 | Validation du modèle de renouvellement de surface. | 116 |
| 5.1 | ETUDE PRÉLIMINAIRE SUR LE TEMPS DE RÉPONSE PROVENANT DU SYSTÈME CHIMIQUE. | 117 |
| 5.2 | SENSIBILITÉ DU MODÈLE AUX VALEURS DE α ET A. | 117 |
| 5.3 | VALIDATION PAR LA FORME DES COURBES DIMENSIONNELLES. | 120 |
| 5.4 | VALIDATION PAR LES COURBES ADIMENSIONNELLES. | 120 |
| 5.5 | VALIDATION PAR LE TEMPS DE RÉPONSE. | 124 |
| 5.5.1 | Comparaison des résultats expérimentaux et calculés. | 124 |
| 5.5.2 | En fonction du milieu de mesure. | 124 |
| 5.5.3 | En fonction de la vitesse moyenne et de l'amplitude. | 126 |
| 5.6 | RÉPONSE EN AMPLITUDE. | 127 |
| 5.6.1 | Comportement en fonction de la fréquence des pulsations. | 127 |
| 5.6.2 | Comportement en fonction du milieu de mesure. | 128 |
| 5.6.3 | Comportement en fonction de la vitesse moyenne et de l'amplitude des pulsations. | 128 |
| 5.7 | CONCLUSION. | 130 |
| 6 | Application du modèle au calcul de la vitesse locale et instantanée dans un liquide ou un lit fixe à partir de mesures de transfert de matière. | 130 |
| 6.1 | INTRODUCTION. | 130 |
| 6.2 | UTILISATION DES MESURES ÉLECTROCHIMIQUES EN RÉGIME PERMANENT. REVUE DE LA LITTÉRATURE. | 131 |
| 6.2.1 | Conditions d'utilisation de la méthode électrochimique. | 131 |
| 6.2.2 | Mesure de coefficient de transfert de matière local et visualisation de l'écoulement autour d'un objet. | 132 |
| 6.2.3 | Mesure de vitesse de liquide. | 132 |
| 6.2.3.1 | <i>Mesures locales moyennes.</i> | 132 |
| 6.2.3.2 | <i>Mesures instantanées.</i> | 132 |
| 6.2.4 | Mesure de fluctuations. Réponse en fréquence. | 133 |
| 6.2.4.1 | <i>Mesures de fluctuations.</i> | 133 |
| 6.2.4.2 | <i>Réponse en fréquence. Fonction de transfert.</i> | 133 |
| 6.2.5 | Détection de régimes. | 134 |
| 6.2.6 | Conclusion. | 134 |
| 6.3 | UNE APPLICATION DES MESURES ÉLECTROCHIMIQUES : CALCUL DE LA VITESSE DE LIQUIDE INSTANTANÉE DANS UN ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE DE LIQUIDE EN TUBE VIDE OU EN LIT FIXE À PARTIR DES MESURES DU COURANT LIMITE. | 135 |
| 6.3.1 | Développement des équations. | 135 |
| 6.3.2 | Utilisation de l'étalonnage pour le calcul de la vitesse. | 136 |
| 6.3.3 | Résultats. | 136 |
| 6.3.3.1 | <i>Erreur relative avec les paramètres calculés par la méthode B.</i> | 137 |
| 6.3.3.2 | <i>Comparaison des résultats obtenus par les méthodes A (liquide) ou A' (lit fixe) et B.</i> | 140 |
| 6.3.3.3 | <i>Calcul de la vitesse sur des mesures brutes.</i> | 141 |
| 6.3.4 | Conclusion. | 141 |
| 7 | Etude complémentaire sur la taille de la sonde. | 143 |
| 7.1 | EFFET SUR LE TEMPS DE RÉPONSE. | 143 |
| 7.2 | EFFET D'ÉCHELLE AU NIVEAU DU MOYEN DE MESURE. | 145 |
| 7.3 | CONCLUSION. | 145 |
| 8 | Limitations du modèle de renouvellement de surface. | 146 |
| 8.1 | EN LIT FLUIDISÉ LIQUIDE-SOLIDE. | 146 |
| 8.2 | EN PRÉSENCE DE GAZ. | 146 |
| 9 | Conclusion. | 147 |

CHAPITRE VI. Effet de pulsations induites sur le transfert de matière en systèmes biphasiques et triphasiques. 149

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Introduction..... | 149 |
| 2 | Revue de la littérature..... | 149 |
| 3 | Utilisation du modèle de renouvellement de surface pour la prédiction des résultats de Guinon et coll. (1995)..... | 159 |
| 3.1 | CALCUL DE LA VITESSE MOYENNE..... | 159 |
| 3.2 | VARIATION ANGULAIRE DU COEFFICIENT DE TRANSFERT SUR UNE SPHÈRE..... | 159 |
| 4 | Etude expérimentale du transfert de matière liquide - solide en lit fixe..... | 161 |
| 4.1 | COMPARAISON DES RÉSULTATS DU MODÈLE EN CONSIDÉRANT LA SPHÈRE COMME UNE ENTITÉ OU COMME LA SOMME DE DEUX DEMI - SPHÈRES..... | 161 |
| 4.2 | COMPARAISON MODÈLE - EXPÉRIENCES AVEC INVERSION DE VITESSE..... | 162 |
| 4.3 | COMPARAISON MODÈLE - EXPÉRIENCES SANS INVERSION DE VITESSE..... | 164 |
| 4.3.1 | Particule isolée dans le liquide..... | 164 |
| 4.3.2 | Particule en lit fixe..... | 164 |
| 4.4 | UTILISATION DU MODÈLE POUR LA DÉTECTION DES CONDITIONS OPTIMALES NÉCESSAIRES À L'AMÉLIORATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DE PULSATIONS..... | 164 |
| 5 | Amélioration de coefficient de transfert liquide – solide k_{LS} en colonne à bulles et en système triphasique..... | 167 |
| 5.1 | TRANSFERT LIQUIDE – SOLIDE DANS LE LIT FLUIDISÉ..... | 167 |
| 5.2 | TRANSFERT LIQUIDE – SOLIDE EN COLONNE À BULLES..... | 168 |
| 5.3 | CONCLUSION..... | 168 |
| 6 | Amélioration des coefficients de transfert gaz – liquide k_{LA} en colonne à bulles et en système triphasique..... | 168 |
| 6.1 | TRANSFERT GAZ – LIQUIDE DANS LE LIT FLUIDISÉ..... | 168 |
| 6.1.1 | Méthode de calcul approximative..... | 169 |
| 6.1.2 | Méthode de calcul prenant en compte la pression dans la colonne..... | 169 |
| 6.1.3 | Concentration en haut du lit..... | 171 |
| 6.2 | TRANSFERT GAZ – LIQUIDE EN COLONNE À BULLES..... | 171 |
| 6.3 | CONCLUSION..... | 171 |
| 7 | Conclusion..... | 171 |

CHAPITRE VII. Modélisation des phénomènes dynamiques de transfert de chaleur liquide – solide dans un système à pulsations induites. 173

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Introduction..... | 173 |
| 2 | Utilisation des sondes de transfert de chaleur dans les lits fluidisés. Revue de la littérature..... | 173 |
| 3 | Montage expérimental..... | 175 |
| 3.1 | DESCRIPTION DU MONTAGE..... | 175 |
| 3.2 | LIMITATIONS DES THERMISTANCES..... | 175 |
| 3.2.1 | Fragilité..... | 175 |
| 3.2.2 | Evolution des caractéristiques de la thermistance..... | 175 |
| 3.2.3 | Relation entre le coefficient de transfert de chaleur h et la vitesse en régime permanent..... | 176 |
| 3.3 | POSSIBILITÉ D'AVOIR DES PERTES DE CHALEUR..... | 178 |
| 3.3.1 | Hypothèse de l'ailette :..... | 179 |
| 3.3.2 | Hypothèse de pertes dans les fils conducteurs de la thermistance..... | 179 |
| 3.3.3 | Conclusion..... | 179 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | Mesure du flux instantané de chaleur lors de pulsations de liquide..... | 179 |
| 4.1 | FORME DE LA RÉPONSE À UN ÉCHELON..... | 180 |
| 4.2 | EFFET D'INERTIE DE LA PART DU RESTE DE LA SONDE..... | 182 |
| 4.2.1 | Qualitativement..... | 182 |
| 4.2.2 | Quantitativement..... | 183 |
| 4.3 | EFFET DE LA CONVECTION NATURELLE..... | 184 |
| 4.3.1 | Expérimentalement..... | 185 |
| 4.3.2 | Théoriquement..... | 186 |
| 4.4 | CONCLUSION..... | 187 |
| 5 | Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés lors des pulsations de liquide..... | 187 |
| 5.1.1 | Dépendance des résultats par rapport aux corrélations utilisées..... | 187 |
| 5.1.2 | Comparaison des modèles..... | 188 |
| 5.1.3 | Utilisation d'un flux de pertes de chaleur vers la résine..... | 190 |
| 5.1.4 | Conclusion..... | 192 |
| 6 | Calcul de la vitesse de liquide à partir des mesures du flux de chaleur à une thermistance..... | 192 |
| 6.1 | PROCÉDURE DE CALCUL..... | 192 |
| 6.2 | RÉSULTATS..... | 193 |
| 7 | Comparaison avec le transfert de matière..... | 195 |
| 7.1 | FACILITÉ DE MISE EN OEUVRE..... | 195 |
| 7.2 | POINTS TECHNIQUES CRITIQUES..... | 195 |
| 7.3 | SYSTÈMES D'APPLICATION DES MESURES..... | 196 |
| 7.4 | FACILITÉ D'UTILISATION DES MODÈLES, PARAMÈTRES À CONSIDÉRER..... | 196 |
| 7.5 | COMPARAISON DES ÉPAISSEURS DE FILM ET DES TAUX DE RENOUVELLEMENT..... | 196 |
| 8 | Conclusion..... | 198 |

CHAPITRE VIII. Conclusion et perspectives.

199

Annexes

Annexe A.1. Etalonnage du débitmètre à coudes pour la mesure du débit de liquide.

| | | |
|----------|--|------------|
| | | 203 |
| 1 | Introduction..... | 203 |
| 2 | Méthode d'étalonnage..... | 203 |
| 2.1 | MÉTHODE GÉNÉRALEMENT UTILISÉE..... | 203 |
| 2.2 | PROCÉDURE UTILISÉE..... | 203 |
| 3 | Procédure expérimentale..... | 203 |
| 4 | Théorie des calculs..... | 205 |
| 4.1 | CALCUL DE LA VITESSE MOYENNE PAR BILAN DE MATIÈRE..... | 205 |
| 4.2 | CALCUL DE LA VITESSE PAR MESURE DE LA PERTE DE CHARGE..... | 205 |
| 5 | Options..... | 205 |
| 5.1 | $F_1=C_1\Delta P^{0.5}$ | 205 |
| 5.2 | $F_2=C_2\Delta P^{0.5}+D_2$ | 206 |
| 5.3 | CHOIX DE L'OPTION:..... | 206 |
| 6 | Résultats..... | 206 |
| 6.1 | COUDE NUMÉRO 1..... | 206 |
| 6.2 | COUDE NUMÉRO 2..... | 207 |
| 6.3 | CALCUL D'ERREUR..... | 207 |

| | |
|---|-----|
| Annexe A.2. Etalonnage des trous soniques pour la mesure du débit de gaz. | 209 |
| 1 Introduction..... | 209 |
| 2 Théorie des trous soniques..... | 209 |
| 3 Etalonnage des trous soniques..... | 210 |
| 3.1 MONTAGE EXPÉRIMENTAL..... | 210 |
| 3.2 MODE OPÉRATOIRE..... | 210 |
| 4 Résultats..... | 212 |
| 4.1 INTRODUCTION..... | 212 |
| 4.2 PRESSION CRITIQUE..... | 213 |
| 4.3 RÉSULTATS BRUTS..... | 214 |
| 4.4 AJUSTEMENT DE L'ÉTALONNAGE..... | 214 |
| 4.4.1 Correction des erreurs sur la géométrie des orifices (erreurs systématiques)..... | 214 |
| 4.4.2 Résultats effectifs..... | 215 |
| 4.4.3 Dernière considération..... | 217 |
| 4.5 CHOIX DES TROUS SONIQUES..... | 218 |
| 4.6 CALCUL D'ERREUR..... | 218 |
| 5 Conclusion..... | 219 |

| | |
|--|-----|
| Annexe 3. Schéma du montage électronique pour la régulation du système de transfert de matière. | 227 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Annexe A.4. Calcul d'erreur sur les paramètres mesurés. | 229 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| 1 Calcul d'erreur sur le coefficient de transfert liquide – solide k_{LS} | 229 |
| 1.1 INTRODUCTION..... | 229 |
| 1.2 ERREUR SUR LE COURANT LIMITE MESURÉ..... | 230 |
| 1.3 ANALYSE STATISTIQUE SUR LES COURBES D'ÉTALONNAGE k_{LS} VS V_L | 231 |
| 1.4 ERREUR SUR LA SURFACE DE LA SONDE..... | 232 |
| 1.5 EFFET DE LA PRESSION..... | 232 |
| 1.6 CONCLUSION..... | 233 |
| 2 Calcul d'erreur sur le coefficient de transfert gaz – liquide k_{La} | 234 |
| 2.1 PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE DANS L'AZOTE..... | 234 |
| 2.2 ERREUR SUR LA VITESSE MOYENNE..... | 234 |
| 2.3 ERREUR DUE AU CALCUL DU COURANT LIMITE DE DÉSORPTION..... | 234 |
| 2.4 ERREUR SUR L'UTILISATION DU MODÈLE D'ÉCOULEMENT..... | 237 |
| 2.5 CONCLUSION..... | 240 |
| 3 Calcul d'erreur sur les mesures de vitesse par le LDA..... | 241 |
| 3.1 ERREUR DUE À LA RÉOLUTION DU PROCESSEUR..... | 241 |
| 3.2 ERREUR DUE À LA CELLULE DE BRAGG..... | 241 |
| 3.3 ÉCHANTILLONNAGE..... | 241 |
| 3.4 ERREUR D'ÉCHANTILLONNAGE SE RAPPORTANT SUR LA VALEUR DE LA VITESSE..... | 242 |
| 3.5 CONCLUSION..... | 243 |
| 4 Calcul d'erreur sur le flux de chaleur..... | 243 |
| 4.1 INTRODUCTION..... | 243 |
| 4.2 ERREUR SUR LA SURFACE D'ÉCHANGE..... | 244 |
| 4.3 ERREURS SUR LA RÉSISTANCE (ÉTALONNAGE R VS T)..... | 244 |
| 4.4 ERREUR SUR LA VALEUR DU COEFFICIENT H EN FONCTION DE LA VITESSE DE LIQUIDE..... | 245 |
| 4.5 PRISE EN COMPTE DE LA RÉSISTANCE DE LA COUCHE DE VERRE RECOUVRANT LA THERMISTANCE. 238 | |
| 4.6 CONCLUSION..... | 246 |

| | |
|--|-----|
| Annexe A.5. Programme de calcul du courant limite lors du passage de l'air et de l'azote. | 247 |
|--|-----|

| | |
|---|------------|
| Annexe A.6. Calcul du coefficient de transfert $k_L a$ en lit fluidisé gaz – liquide – solide et dans la colonne à bulles au-dessus du lit. | 255 |
| 1 Calcul de la concentration en oxygène dissous lors du passage de l'air. | 255 |
| 2 Calcul du rapport des courants i_{des}/i_{abs} dans la colonne à bulles au-dessus du lit. | 248 |
| | |
| Annexe A.7a. Programme de calcul de la conductivité. | 259 |
| | |
| Annexe A.7b. Définition mathématique de $V_{statistique}$. | 265 |
| | |
| Annexe A.8. Calcul de la solubilité de l'oxygène dans une solution de chlorure de sodium à 4% en poids à 23°C. | 267 |
| | |
| Annexe A.9. Calculs sur la couche limite. | 269 |
| | |
| Annexe A.10. Modèles de transfert de matière. | 271 |
| 1 Modèle du film. | 271 |
| 2 Modèle de la pénétration. | 273 |
| 2.1 POUR UN ÉCHELON DE VITESSE. | 273 |
| 2.2 POUR UNE VITESSE ACQUISE À LA FRÉQUENCE $1/\Delta T_{ACQ}$ | 274 |
| 3 Modèle du renouvellement de surface. | 274 |
| 3.1 MÉTHODE NUMÉRIQUE. | 274 |
| 3.2 SOLUTION ANALYTIQUE POUR UNE SUITE DE VITESSES. MÉTHODE ITÉRATIVE. | 275 |
| | |
| Annexe A.11. Modèles pour le transfert de chaleur. | 277 |
| 1 Modèle du film. | 277 |
| 2 Modèle de la pénétration. | 279 |
| 3 Modèle du renouvellement de surface. | 280 |
| 4 Limitations des modèles. | 280 |
| 4.1 SUR TOUS LES MODÈLES. | 280 |
| 4.2 LIMITATIONS SUR LES MODÈLES DE LA PÉNÉTRATION ET DU RENOUVELLEMENT DE SURFACE. | 281 |
| | |
| Annexe A.12. Calcul de la période des pulsations. | 283 |
| | |
| Annexe A.13. Calculs sur la valeur de i_0^* en lit fixe. | 285 |
| 1 Introduction. | 285 |
| 2 Calcul du courant limite mesuré. | 285 |
| 2.1 SI LES PARTICULES ENTOURANT LA SONDE ONT UN RÔLE PRÉDOMINANT. | 285 |
| 2.2 SI LA DISTANCE ENTRE LES SONDAS ET L'ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE EST PRÉDOMINANTE. | 285 |
| 3 Calcul de la conductivité de la solution. | 285 |
| 3.1 LA SOLUTION SEULE. | 285 |
| 4 Dans un lit fixe de particules non conductrices. | 286 |
| 5 Effet des particules et de la distance sur le potentiel appliqué. | 286 |
| 5.1 EFFET DES PARTICULES MAJORITAIRE. | 286 |
| 5.2 EFFET DE LA DISTANCE PRÉDOMINANT. | 286 |
| 6 Conclusion. | 286 |

| | |
|--|-----|
| Annexe A.14. Calcul du taux de renouvellement pour des échelons de vitesse à différentes vitesses moyennes et différentes amplitudes. | 289 |
| Annexe A.15. Transfert de matière en présence d'une réaction chimique. | 291 |
| 1 Réactions isothermes. | 291 |
| 2 Réactions non isothermes. | 291 |
| 3 Conclusion. | 292 |
| Annexe A.16. Calcul de pertes de chaleur dans la sonde. | 293 |
| 1 Prise en compte de la résine comme une ailette. | 293 |
| 2 Prise en compte des fils conducteurs comme des ailettes. | 294 |
| 3 Combinaison des deux hypothèses. | 296 |
| | |
| Nomenclature | 297 |
| Références | 301 |

CHAPITRE I. Introduction.

Les réacteurs polyphasiques sont très répandus dans l'industrie. Plus particulièrement, les lits fluidisés gaz-liquide-solide sont utilisés dans les procédés pétrochimiques comme l'hydrogénation des résidus pétroliers ou la désulfuration des gaz de combustion et les procédés biochimiques comme la fermentation ou le traitement des eaux usées.

Les lits fluidisés ont des avantages inhérents à leur caractéristique « fluide ». Ils sont très performants en terme de mélange et de contact entre les différentes phases en présence, le transfert de chaleur est excellent et la température est uniforme dans le réacteur ; le transfert de matière est également amélioré par rapport à d'autres réacteurs comme les réacteurs agités ou les lits fixes. Ces caractéristiques en font des réacteurs « facilement » contrôlables.

Dans de nombreux réacteurs polyphasiques, on observe des régions pour lesquelles l'écoulement n'est pas stable dans le temps, mais où l'écoulement des phases revêt un caractère périodique ou du moins cyclique. L'apparition de régimes très hétérogènes n'est, en général, pas désirable car les réacteurs à lit fluidisé perdent alors leurs avantages. Des zones chaudes peuvent apparaître, rendant le contrôle difficile et pouvant aboutir à un emballement local de la réaction. D'autre part, les pulsations s'accompagnent souvent de fortes fluctuations de pression. Cela n'est guère gênant en écoulement à co-courant vers le bas, mais en écoulement ascendant, cela peut occasionner des efforts sur la grille de maintien du lit, voire causer des réarrangements spontanés du lit en cas de particules monodisperses. Ce qui peut être très dommageable, aussi bien du point de vue de la stabilité mécanique que du transfert de chaleur ou de matière.

Cependant, la littérature est abondante qui discute de l'amélioration des performances des réacteurs soumis à un régime « pulsés », que ce soit du point de vue hydrodynamique ou du point de vue transfert de matière ou chaleur. Par exemple, El Temtamy et Epstein (1986) montrent que la vitesse minimale de fluidisation d'un système triphasique peut être réduite de 50 % en présence de pulsations de liquide par rapport à un régime sans pulsations. Dans une colonne à bulles avec des inserts, Baird et Garstand (1972) montrent que le coefficient de transfert gaz – liquide peut être multiplié par un facteur trois en présence de pulsations. Smith et Forbes (1982) observent une augmentation maximale de 50 % du transfert à la paroi d'une conduite contenant un liquide lorsque la colonne vibre de façon aléatoire à des fréquences inférieures à 2000 Hz.

Il faut cependant rester prudent, car l'effet de pulsations sur les phénomènes de transport dans des systèmes mono- ou multiphasiques n'est pas clair. Guinon et coll. (1995), pour une particule isolée dans un liquide, et Ratel et coll. (1988), pour un lit fixe, montrent que le transfert de matière est amélioré seulement dans le cas où il y a inversion de vitesse. Dans un système à co-courant vers le

bas, un des rares systèmes où un régime pulsé existe intrinsèquement, les performances de transfert de matière gaz-liquide sont améliorées, sans doute grâce à une meilleure irrigation du lit (Blok et coll. 1984). Quant au transfert de chaleur, certains concluent que le régime pulsé améliore le transfert, d'autres qu'il n'y a pas de différence significative (Lamine et coll. 1996). Lamine et coll. (1992, 1995, 1996) concluent également que le transfert de chaleur en régime pulsé est meilleur en co-courant vers le bas qu'en cocourant ascendant pulsé. Dans la plupart des cas, une amélioration apparaît dans des conditions particulières de fréquence, vitesse moyenne et amplitude.

Les effets des régimes pulsatoires sur les phénomènes de transfert n'ayant pas été établis avec certitude, il y a actuellement en Europe un réseau de recherche animé par le Professeur Drinkenburg (Université de Eindhoven aux Pays-Bas) qui essaie de promouvoir l'utilisation de pulsations artificiellement induites pour profiter de ces qualités. Cette même idée (améliorer le transfert de matière gaz – liquide en lit fluidisé gaz-liquide-solide) était d'ailleurs à l'origine du présent doctorat.

Notons que l'on vient de mentionner deux types de régimes pulsés : les régimes à pulsations induites que l'opérateur contrôle (toutes les études réalisées avec une particule dans un fluide, en conduite ou en lit fixe à co-courant vers le haut) et les régimes pulsés spontanés qui sont communs en lits fixes à co-courant vers le bas. Nous allons voir qu'un régime pulsé spontané peut apparaître également dans les lits fluidisés triphasiques à co-courant ascendant. Ce régime a été décrit pour la première fois par Sabérian-Broudjenni (1984). Ce phénomène n'était pas nouveau dans le monde industriel, comme nous l'a récemment appris le Professeur L-S Fan (1999).

La présente thèse est donc basée sur l'étude des phénomènes transitoires et de leurs répercussions en termes de transfert de matière liquide-solide et gaz-liquide. Après une brève étude du montage et des techniques expérimentales utilisées, ce mémoire se divise en trois parties. Une première partie concerne le « régime piston solide », régime pulsé spontané observé en système triphasique gaz-liquide-solide à cocourant ascendant de gaz et liquide (chapitre III). Plus particulièrement, nous proposons une série non exhaustive de techniques de mesure et d'analyse du signal pour la détection en ligne de ce régime. Nous présentons une étude détaillée réalisée à partir de mesures de conductivité grâce auxquelles une carte du « régime piston solide » a été établie en présence ou non de liquides inhibiteurs de coalescence avec deux types de distributeurs de gaz. Une étude de faisabilité de la détection du régime a été réalisée avec des sondes électrochimiques. L'effet des pistons sur le transfert liquide-solide et gaz-liquide est succinctement étudié.

La seconde partie consiste en l'étude de l'effet de pulsations de liquide induites sur le transfert de matière. Cette seconde partie débute par le développement des modèles du film, de la pénétration et du renouvellement de surface en régime transitoire pour le transfert de chaleur et de matière à une sonde sphérique plongée dans un fluide (chapitre IV). Dans un système liquide ou en lit fixe liquide-solide, le modèle de renouvellement de surface permet de calculer le coefficient de transfert de

matière liquide-solide à partir des mesures de la vitesse instantanée. Ce modèle est validé expérimentalement pour des pulsations carrées, des vitesses moyennes inférieures à 50 mm/s et pour des fréquences inférieures à 1 Hz. Nous avons ensuite appliqué le modèle de renouvellement de surface au calcul de la vitesse de liquide à partir de la mesure du coefficient de transfert $k_{L,S}$ (chapitre V).

La seconde application du modèle développé est le calcul des conditions optimales de pulsations de liquide pour maximiser le transfert de matière liquide-solide. Les résultats expérimentaux en systèmes liquide-solide correspondent aux estimations du modèle. L'effet des pulsations sur le transfert de matière gaz-liquide et liquide-solide pour des systèmes mono ou multiphasiques a également été étudié (chapitre VI).

La troisième partie traite du transfert de chaleur (chapitre VII). Les modèles développés pour le transfert de matière sont transposés aux phénomènes de transfert de chaleur à une thermistance plongée dans la colonne. Alors que le transfert de chaleur est à la base de nombreuses techniques expérimentales de mesure de vitesse, nous avons conclu que les mesures du flux de chaleur par thermistance s'appliquaient assez mal à la situation présente. La constitution de la sonde peut être une explication. Nous n'avons pas pu choisir avec certitude un modèle qui représente mieux le transfert de chaleur. Tout au plus, on peut dire que le modèle du renouvellement de surface s'adapte mieux aux résultats expérimentaux pris en compte. Cependant, nous n'avons pas pris en compte dans ces modèles d'éventuelles pertes thermiques vers le reste de la sonde. Nous avons montré que des pertes thermiques dans le reste de la sonde, même faibles, peuvent affecter le temps de réponse à partir du moment où elles varient dans le temps.

CHAPITRE II.

Montage et techniques expérimentales.

1 Introduction.

Ce chapitre comporte la description du montage expérimental et des techniques de mesures utilisées. On insiste sur le transfert de matière liquide-solide et gaz-liquide ainsi que sur le transfert de chaleur. Dans les chapitres VI et VII, les mesures de transfert sont couplées à des mesures de vitesses locales et instantanées de liquide réalisées par anémométrie Laser Doppler. Dans le chapitre III, elles sont comparées à des mesures conductimétriques pour la détection du régime piston solide.

Le principe des méthodes de mesure est décrit. Les avantages et limites de chaque technique sont discutés. Nous n'avons pas fait une liste exhaustive de toutes les techniques existantes, nous avons simplement comparé les techniques utilisées pour des applications similaires aux nôtres.

2 Montage expérimental.

Le dispositif expérimental représenté sur la figure 2.1 est constitué d'une colonne en acrylique transparent reliée à une pompe qui fait circuler le liquide en boucle fermée. La température est contrôlée par un échangeur de chaleur contenu dans le réservoir.

Le liquide est une solution à 4 % en poids de chlorure de sodium de mass volumique 1025 kg/m^3 à 23°C . Lorsque cela est mentionné, on a rajouté à cette solution 100 ppm en poids de butanol.

Le gaz est de l'air pris sur les lignes de l'Université et filtré pour éliminer les particules et les graisses, ou de l'azote provenant de bouteilles sous pression.

Les particules sont des billes de verres de 3 mm de diamètre de densité 2490 kg/m^3 .

2.1 La colonne.

La colonne est composée de trois sections. La section principale est la partie principale du dispositif où se font toutes les mesures. La description du distributeur de gaz et de liquide se trouve sous cette section ainsi que celle du séparateur solide-liquide-gaz au-dessus. Le séparateur sert au désengagement du gaz et empêche toute particule de repartir dans la circulation de liquide, ce qui pourrait endommager la pompe.

2.1.1 Section principale.

La section principale a un diamètre interne de 0.1 m et une hauteur de 1.40 m. Des ouvertures diamétralement opposés de 6 mm de diamètre sont disposées tous les 0.1 m pour permettre l'insertion de sondes.

2.1.2 Distributeur de gaz et liquide.

Le distributeur a été conçu pour que le gaz et le liquide entrent en contact juste au bas du lit de particules. Ce distributeur n'est pas efficace en terme de taille de bulles et de répartition des bulles sur

la section de la colonne, mais il dissipe peu d'énergie et sa conception est assez proche de certains distributeurs industriels. Le distributeur a le même diamètre que la colonne et une hauteur de 0.27 m. Les arrivées de gaz et de liquide sont séparées. Les figures 2.2 et 2.3 représentent une vue du dessus et une coupe du distributeur.

Le gaz arrive par trois tubes de 12.5 mm de diamètre contrôlés individuellement et indépendamment par des vannes manuelles. Trois petits distributeurs sont inclus dans le plateau perforé aux sommets d'un triangle équilatéral en quinconce avec les arrivées de liquide. Les plateaux perforés (un pour chaque sparger) de 30 mm de diamètre comprennent 48 trous de 2 mm de diamètre. Le distributeur étant conçu pour une perte de charge minimum, la distribution du gaz dans les trois tubes ne sera pas homogène. Nous avons observé cela et c'est pourquoi les vannes manuelles ont été installées.

Le liquide est amené au bas du distributeur par trois tuyaux de 12.5 mm de diamètre. L'arrivée des tuyaux est disposée sur les sommets d'un triangle équilatéral. Un garnissage de selles en céramique est utilisé pour calmer l'écoulement et favoriser une bonne distribution de liquide. Un plateau perforé de 84 trous de 2 mm de diamètre assure la distribution finale. Les perforations sont disposées autour des distributeurs de gaz. La distribution initiale de liquide n'est donc pas uniforme.

2.1.3 Séparateur gaz – liquide.

La section supérieure de la colonne sert à la séparation gaz - liquide et à l'évacuation du liquide. Un tube interne de 50 mm de diamètre percé de larges fentes et entouré d'un filtre en Nylon permet l'évacuation du liquide vers le réservoir sans perte de particules solides. Ce système est très compact. Il améliore la stabilité de l'équilibre de la colonne par rapport aux séparateurs dont le diamètre est supérieur à celui de la colonne (Del Pozo 1992, Nore 1992). Par contre, la hauteur de liquide dans la colonne varie avec le débit. La variation de la hauteur de liquide est de 0.02 m entre les débits minimum et maximum lors des pulsations. La hauteur d'eau totale étant environ 1.70 m, la variation n'est que de 1 % et ne devrait pas avoir d'effet sur les différents phénomènes observés.

2.2 Contrôle du débit de liquide.

Le débit de liquide est réglé par une vanne manuelle qui précède un débitmètre à coudes constitué d'un capteur de pression relative entre l'amont et l'aval d'un ou de deux coudes, relié à un voltmètre. Les vitesses atteignent 50 mm/s. Les fluctuations de pression sont assez importantes et on ne peut lire le voltage qu'avec une précision de 5 %. L'erreur sur la vitesse qui en résulte ne dépasse pas 3 %. Pour une mesure plus précise du débit de liquide, on peut utiliser l'anémométrie Laser-Doppler dont le principe est expliqué au paragraphe 3.5. La procédure ainsi que les résultats de l'étalonnage du débitmètre se trouvent en annexe A.1.

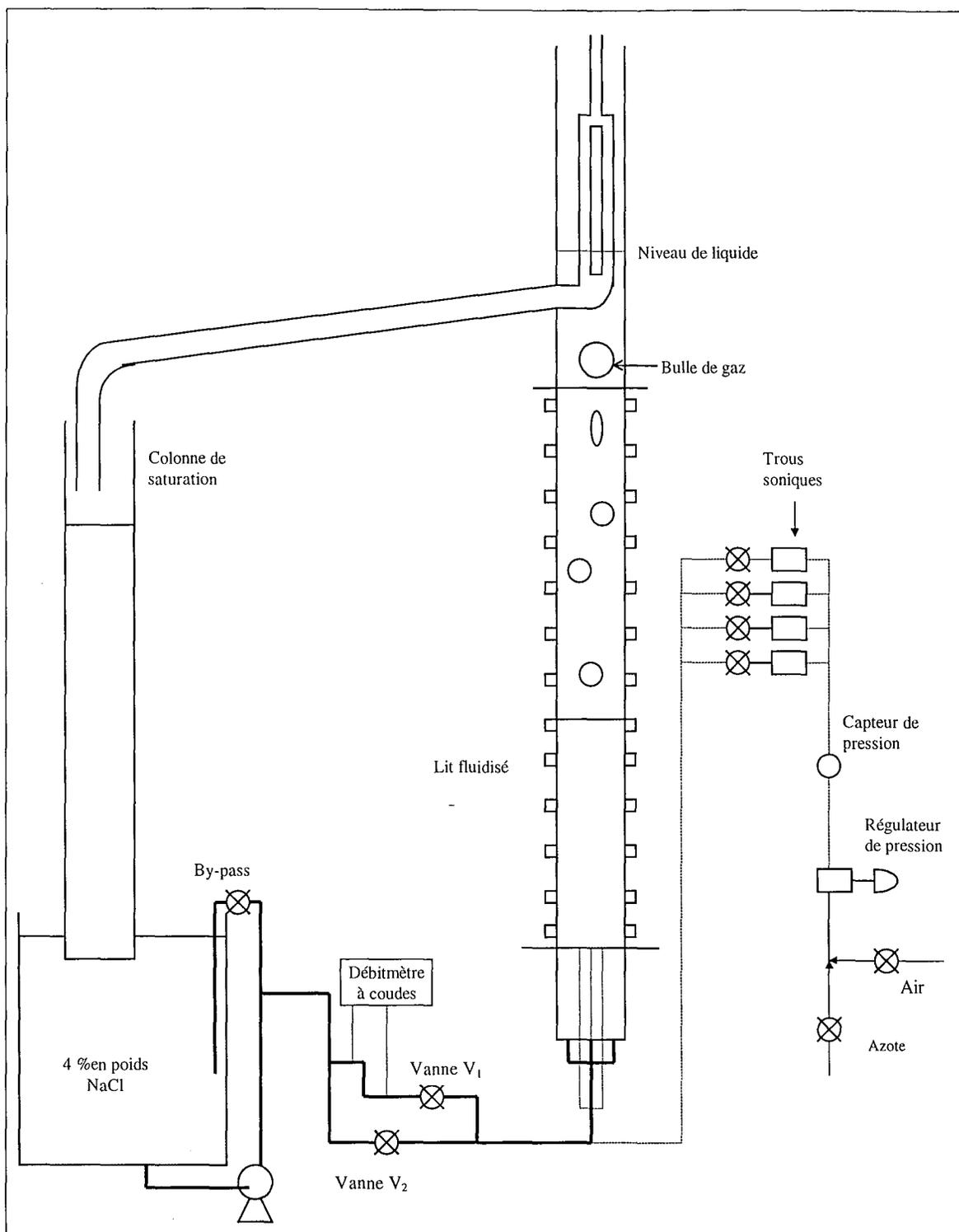


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental.

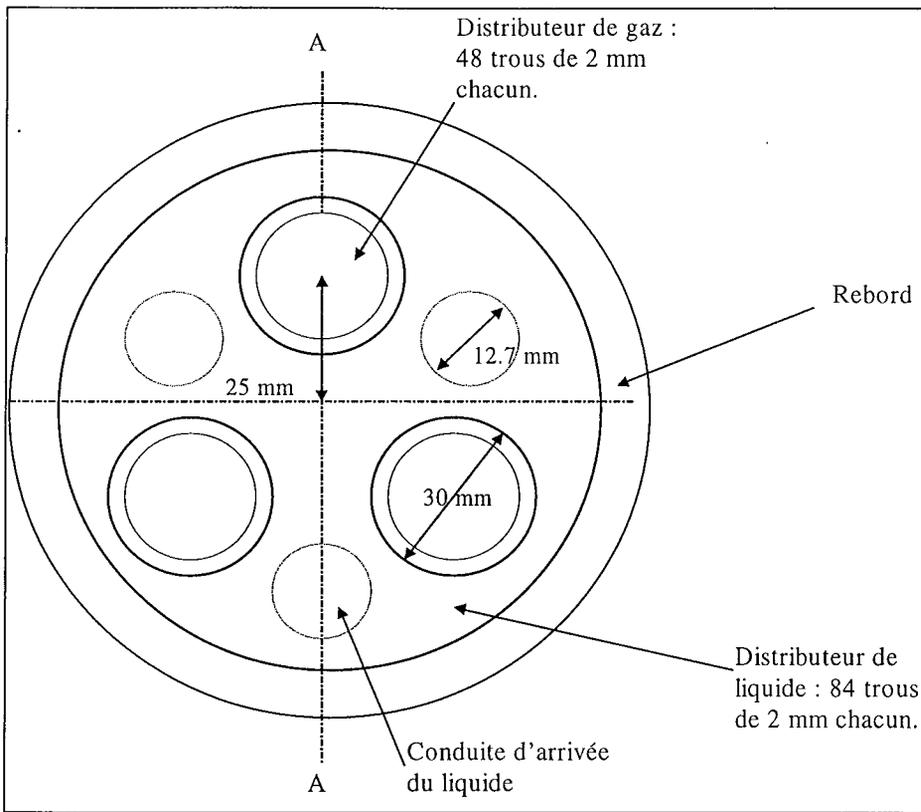


Figure 2.2 : Vue du dessus du distributeur de gaz et liquide.

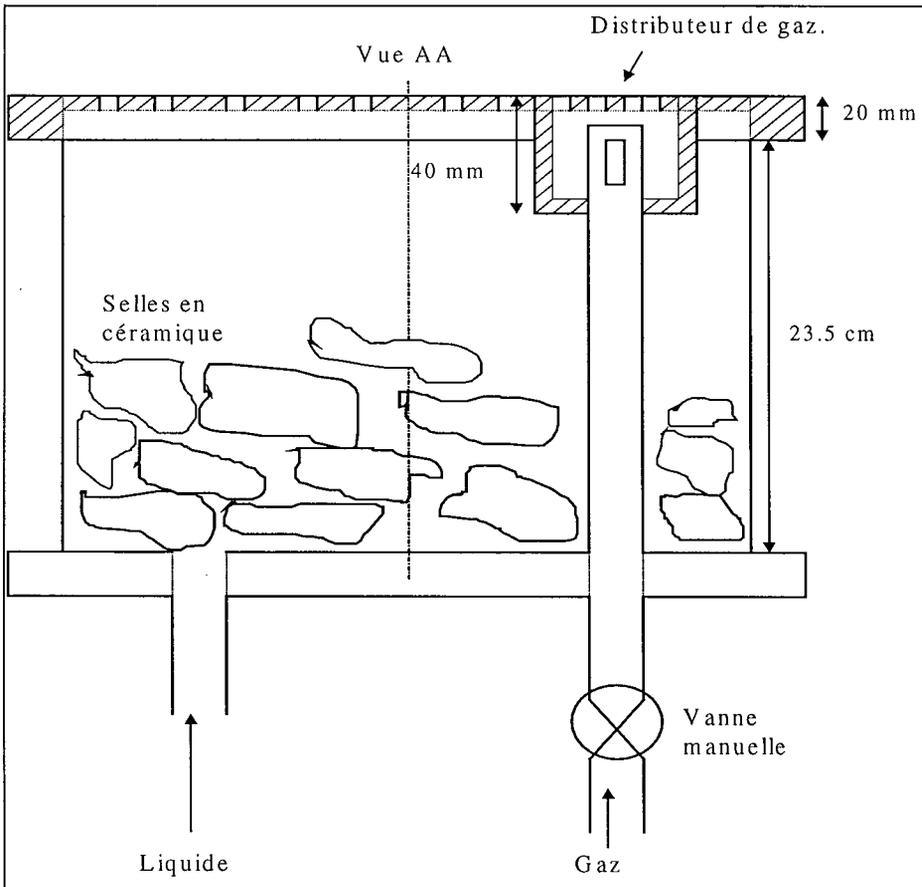


Figure 2.3 : Coupe AA du distributeur de gaz et liquide.

2.3 Contrôle du débit de gaz.

Le débit de gaz est réglé par un régulateur de pression et une série de quatre trous soniques de diamètres différents (0.4, 0.5, 0.7, 1.1 mm). On atteint des vitesses de 0.13 m/s en colonne soit un débit de $1.2 \text{ g/s} = 4.3 \text{ kg/h}$. La lecture de la pression en amont des trous soniques est faite avec une précision de 0.02 V (erreur maximale). L'erreur engendrée sur le débit massique de gaz n'est alors pas supérieure à 1 %. La vitesse superficielle de gaz dépend de la densité de l'air. Durant la durée des expériences, nous avons eu des variations de température et de pression qui engendrent une erreur relative de 2 % sur la densité de l'air. L'erreur relative sur la vitesse de gaz est alors environ 3 %. Une brève revue de la théorie des trous soniques et les résultats de l'étalonnage se situent en annexe A. 2.

3 Techniques expérimentales.

Nous allons décrire à présent les différentes techniques de mesure utilisées pour cette étude. Le principe général de fonctionnement ainsi qu'une brève comparaison avec les méthodes similaires sont proposés ici. Les spécificités des méthodes à chaque application sont exposées dans les chapitres concernés. Le coefficient de transfert de matière étant sensible à la température (Berger et Ziai 1983, Del Pozo 1992), la température est contrôlée au cours du temps et fixée à 23°C.

3.1 Transfert de matière liquide - solide.

Les deux méthodes principales d'obtention du coefficient de transfert de matière liquide – solide sont la méthode de dissolution et la méthode électrochimique. Nous allons exposer les raisons pour lesquelles la méthode électrochimique a été choisie.

3.1.1 Méthode de dissolution.

Cette technique est basée sur la mesure du flux de dissolution d'une substance dans le liquide. On place un solide composé de l'élément à transférer, généralement de l'acide benzoïque, dans le liquide. Le solide se dissout dans le liquide et on mesure la concentration de l'élément dissous en fonction du temps. Il faut veiller à ce que la concentration ne soit pas trop élevée car alors, les propriétés du liquide varieraient. Par ailleurs, la différence de densité entre la couche proche du solide et le reste du fluide entraînerait de la convection naturelle.

De nombreuses études, et notamment les plus anciennes (Steinberger et Treybal, 1960), ont été réalisées grâce à cette méthode. En systèmes triphasiques, Prakash (1991) a utilisé cette méthode pour une particule d'acide benzoïque dans un lit de particules inertes ; Arters et Fan (1990) et Arters et coll. (1988) ont utilisé un lit de particules d'acide benzoïque. La mesure du flux peut se faire en pesant les particules d'acide avant et après l'expérience (Prakash, 1991) ou par analyse spectrophotométrique d'échantillons de liquide (Arters et coll., 1988). Dans le cas d'une particule libre dans un lit de particules inertes, il faut s'assurer que la densité des particules inertes est identique à celle de la particule d'acide benzoïque. Dans le cas du lit de particules en acide benzoïque, il faut prendre en

compte la variation de la concentration d'acide benzoïque dissous avec la hauteur, ce qui suppose la connaissance du coefficient de dispersion axiale.

Cependant, même pour une dissolution faible, la surface du solide change et devient rugueuse au cours de la dissolution. Van Vliet et Young (1988) ont montré que la méthode de dissolution aboutit à des valeurs du coefficient de transfert k_{LS} bien supérieures à celles obtenues par la méthode électrochimique.

3.1.2 Méthode électrochimique.

L'avantage de la méthode électrochimique est que l'état de la surface de la sonde ne varie pas au cours du temps. Les systèmes les plus utilisés sont l'oxygène, les iodures de potassium ou les hexacyano-ferrates II et III de potassium.

Les systèmes mettant en jeu les iodures ou hexacyano-ferrates de potassium imposent tout d'abord l'introduction d'une espèce extérieure au système initial afin de réduire la migration des ions dans le champ électrique (électrolyte support). D'autre part, il faut changer régulièrement la solution à cause de la dégradation des ions ferriques à la lumière, et il est nécessaire d'opérer avec de l'azote car la présence d'oxygène peut conduire à la formation d'acide cyanhydrique.

Dans le cas de l'oxygène, il n'y a pas de problème de migration puisque l'oxygène est une espèce neutre. L'introduction d'une espèce supplémentaire n'est nécessaire que pour avoir une conductivité électrique suffisante dans la solution. De plus, on peut, durant la même expérience, obtenir le coefficient de transfert liquide – gaz si on le désire (voir paragraphe 3.2.). L'activation des électrodes est cependant une étape critique pour la reproductibilité des mesures.

Il nous a semblé que les techniques analytiques et les contraintes expérimentales étaient moindres avec la méthode électrochimique et le système à l'oxygène. C'est pourquoi le coefficient de transfert de matière est mesuré par la méthode électrochimique dans la présente étude. Nous allons détailler le principe de la mesure et discuter des précautions à prendre pour minimiser les sources d'erreur.

3.1.2.1 Système utilisé:

La méthode électrochimique met en jeu un couple rédox dont l'un des composants est réduit à la cathode et l'autre oxydé à l'anode. On utilise le couple rédox O_2/OH^- . Les molécules d'oxygène dissous dans l'eau sont réduites à la cathode suivant la réaction (2.1):



L'électrolyte utilisé pour améliorer la conductivité électrique de la solution est du chlorure de sodium. On a préparé une solution à environ 4 % en poids.

Pour obtenir des résultats précis, il faut maintenir une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail et la solution qui l'entoure, quel que soit le courant limite. En réalité, cette différence de potentiel n'est pas égale au potentiel appliqué par le circuit électrique. Une couche de

chlorure d'argent peut se former à la surface de l'anode par exemple. Il existe aussi une différence de potentiel dans la solution. Ce problème est résolu par l'utilisation du système à trois électrodes présenté ci-dessous.

- Une ou plusieurs électrodes de travail (cathode). Pour les mesures locales, on a utilisé une sonde constituée d'un fil ou d'une sphère d'argent. Elle est représentée sur la figure 2.4a. Pour les mesures globales, la sonde est constituée d'une surface rectangulaire en argent. Elle est représentée par la figure 2.4b.
- Une électrode auxiliaire (anode) constituée d'une plaque d'argent de 100*100*1 mm. Il est indispensable que la surface de l'anode soit bien supérieure à la surface totale des sondes. Ainsi, le processus d'oxydation à l'anode n'a pas d'effet sur le courant (Nakoryakov et coll. 1981). Dans le cas présent, la surface de l'anode est environ 255 fois plus grande que celle d'une électrode locale et 200 fois plus grande que celle d'une sonde globale. Pour les mesures de transfert de matière, une à huit électrodes ont été utilisées simultanément. La surface de l'anode est par conséquent toujours plus de 25 fois supérieure à celle des électrodes de travail.
- Une électrode de référence constituée d'une électrode au calomel saturé, reliée à la colonne par un pont salin.

L'électrode de référence doit être placée le plus près possible de l'électrode de travail et permet de mesurer le potentiel de la solution en ce point. Elle doit être connectée au potentiostat par un circuit extrêmement résistant, afin que la référence ne débite pas. L'électrode auxiliaire est donc utilisée en tant que convoyeur du courant dans la colonne: le courant circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Dans notre cas, le potentiostat est intégré dans un circuit électronique mis au point à l'Université (UWO) et précédemment utilisé par A. Gervais (1993). Ce circuit joue le rôle d'interface entre les électrodes et le système d'acquisition et permet ainsi la mesure simultanée sur plusieurs électrodes. Voir Figure en annexe A.3.

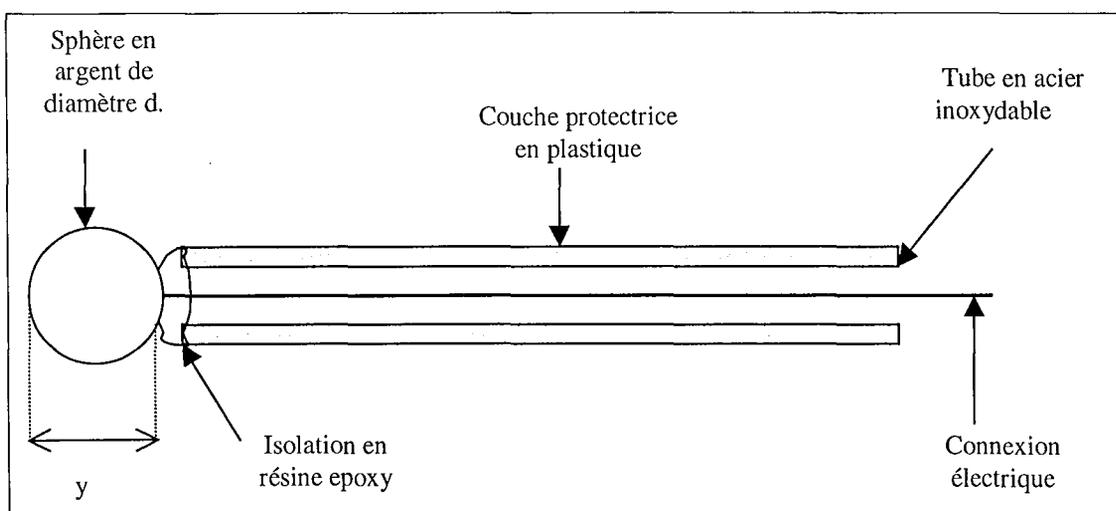


Figure 2.4a :Sonde de transfert de matière local.

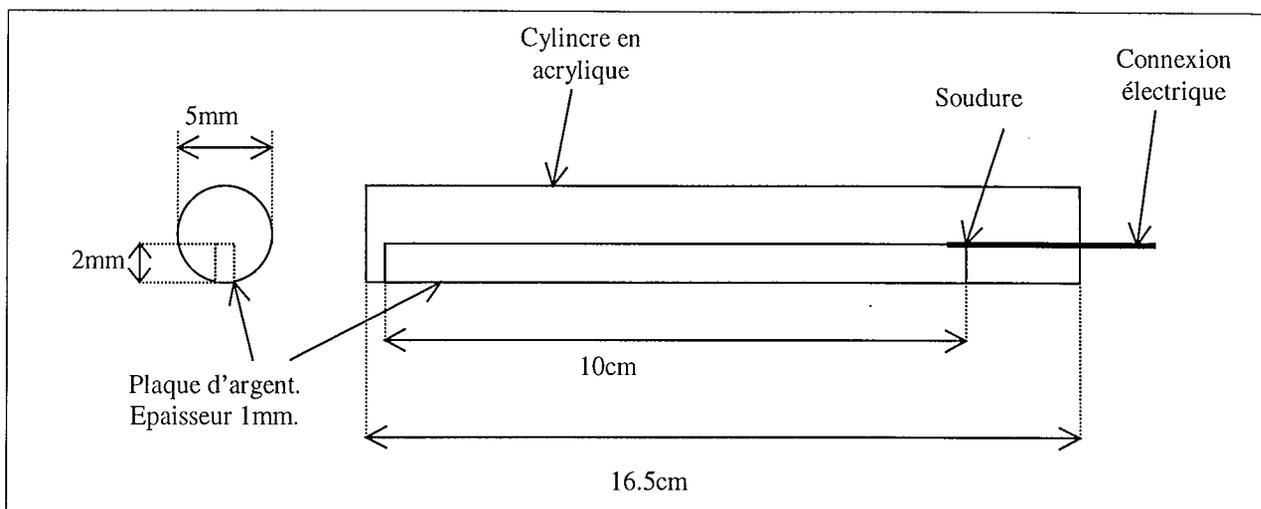


Figure 2.4b : Sonde de transfert de matière global.

3.1.2.2 Théorie. Calcul du coefficient de transfert liquide - solide:

Les électrons mis en jeu lors de la réduction de l'oxygène induisent dans le circuit un courant i qui s'exprime en fonction du flux molaire N_i de l'espèce considérée.

$$i = N_i n_e F A \quad (2.2)$$

- où
- N_i est le flux molaire de l'espèce réagissant à l'électrode de travail.
 - i est le courant induit.
 - n_e est le nombre d'électrons transférés par mole d'oxygène réagissant.
 - F est la constante de Faraday.
 - A est l'aire de l'électrode de travail.

En mesurant le courant dans le circuit, on peut en déduire le flux molaire de l'espèce réagissant. Or, le flux molaire N_i est dû à deux phénomènes:

- la diffusion de l'espèce dans la solution grâce au gradient de concentration.
- la migration des ions dans le champ électrique créé par les électrodes soumises à un potentiel.

Notons que dans le cas d'espèces électriquement neutres comme l'oxygène, le courant de migration est nul. L'ajout d'un électrolyte sert à rendre la solution conductrice, ce qui est essentiel pour la réalisation de la réaction électrochimique. On a alors une expression du flux de l'espèce i :

$$N_i = k_{LS} (C_{i0} - C_{iS}) \quad (2.3)$$

- où
- C_{i0} est la concentration de l'espèce i en solution
 - C_{iS} est la concentration de l'espèce i à la surface de l'électrode
 - k_{LS} est le coefficient de transfert de matière liquide - solide (entre le liquide et l'électrode)

Lorsque le potentiel appliqué entre les électrodes immergées augmente, le flux d'électrons et le courant i augmentent. Selon l'équation (2.2), le flux N_i augmente et, selon l'équation (2.3), la concentration C_{iS} diminue puisque k_{LS} et C_{i0} ne sont pas affectés par le potentiel. La valeur maximale du flux N_i est atteinte lorsque C_{iS} devient nul. Le courant i_{lim} correspondant est appelé courant limite.

On obtient alors directement le coefficient de transfert k_{LS} à partir du courant limite par l'équation (2.4).

$$k_{LS} = \frac{i_{lim}}{n_e \cdot F \cdot A \cdot C_{i0}} \quad (2.4)$$

La valeur de k_{LS} est soumise à différentes sources d'erreur. Nous avons rassemblé en annexe A.4 les calculs d'erreur dont celui sur k_{LS} . Nous avons conclu que k_{LS} est mesuré avec une incertitude de 5 % aux vitesses inférieures à 10 mm/s et avec une incertitude inférieure à 2 % pour les vitesses supérieures pour un intervalle de confiance de 95 %.

3.1.2.3 Activation des électrodes:

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire d'effectuer une activation des électrodes. Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune explication claire des phénomènes mis en jeu lors de l'activation, mais cette procédure est essentielle au bon fonctionnement de la méthode (Berger et Ziai, 1983, Nore 1992, Del Pozo 1992). La séquence choisie est la suivante:

On mesure les potentiels aux bornes de l'électrode de référence et d'une électrode de travail. Toutes les électrodes de travail sont au même potentiel par rapport à la référence.

- Quelques secondes à 0, 0.9 V puis retour à 0 V.
- 10 minutes à 1.2 V
- 5 minutes à 0.4 V
- 10 minutes à 1.2 V
- 5 minutes à 0.4 V
- 10 minutes à 1.2 V

On trace ensuite la vague polarographique en diminuant le potentiel de 0.1 en 0.1 V. On mesure le courant circulant dans les électrodes. La Figure 2.5 représente la courbe intensité – potentiel avec et sans activation. Si le plateau de la vague polarographique est bien plat, un faible décalage du potentiel dû à une chute de potentiel entre la solution près d'une électrode et l'électrode de référence, à un mauvais fonctionnement du potentiostat ou du voltmètre de mesure n'aura pas d'effet sur la valeur du courant limite mesurée.

Lors des mesures, on se place à un potentiel correspondant au courant limite (ici 0.9 V) et toutes les expériences sont réalisées à ce potentiel.

3.1.2.4 Nettoyage des sondes. Effet de la rugosité

L'état de surface des sondes a une grande importance, comme le montrent Dawson et Trass (1972), Tantirige et Trass (1984), Van Vliet and Young (1988), Young et Van Vliet (1988), Deslouis et coll. (1993). Ils expliquent que si la sonde n'est pas parfaitement lisse, le coefficient de transfert k_{LS} rapporté par cette sonde est surestimé par rapport à la valeur réelle à cause des microstructures à la surface de la sonde. La surface active de la sonde peut donc être bien supérieure à la surface

géométrique. Acosta et coll. (1985) arrivent à la même conclusion pour le transfert à la paroi d'une conduite lisse ou rugueuse.

Afin de s'assurer de la propreté des sondes et d'enlever les oxydes déposés par les tests précédents, une procédure de nettoyage est nécessaire. A la fin de chaque série d'expériences, on frotte les électrodes avec une éponge imbibée d'un mélange abrasif d'eau et d'alumine. On rince et on sèche correctement les électrodes. Avant toute série d'expériences, on repasse les électrodes à l'alumine puis dans une solution d'acide sulfurique à 10 %. Après rinçage, on introduit les électrodes dans la colonne.

A la fin de l'activation, les sondes ont une apparence noirâtre. Ceci est dû aux potentiels extrêmes appliqués lors de l'activation. Nous nous basons sur des mesures relatives et sommes peu affectés par cette considération. D'autre part, l'activation est un moyen de vieillir la sonde avant les mesures. L'état de la surface a évolué lors de l'activation et ne varie plus par la suite. Notons qu'en lit fluidisé, ce dépôt est constamment nettoyé par les contacts dus au mouvement des particules.

3.1.2.5 Effet de la mobilité de la sonde.

Arters et Fan (1990) rapportent que la mobilité de la sonde a une certaine influence sur la mesure du coefficient de transfert de matière représentant l'échange particule – lit. La mobilité de la sonde peut être limitée par la longueur et la nature du fil qui la rattache au système de mesure. En effet, la sonde ne peut représenter parfaitement une particule du lit que si son mouvement est représentatif de celui des particules du lit. Arters et Fan (1990) concluent que l'effet de la mobilité de la sonde est minime en systèmes liquide – solide, mais prononcé en systèmes gaz - liquide - solide. Les données de Hassanien et coll. (1984) montrent que, plus le mouvement de la sonde est restreint, plus la mesure du coefficient de transfert de matière sera affecté.

Prakash (1991) a fait des mesures de dissolution d'acide benzoïque en lit triphasique avec une particule libre et semi-libre. Il obtient une différence d'environ 5 % entre les deux types de particule. Del Pozo (1992) a comparé les mesures avec une électrode fixe et semi-libre. Il conclut que si l'entraînement des particules n'est pas trop important, le coefficient de transfert de matière liquide-solide mesuré avec une électrode fixe est comparable au coefficient mesuré avec une électrode mobile tant que le fil est suffisamment long pour pouvoir se déplacer dans tout le lit. Le problème ne se pose pas lorsque nous travaillons en lit fixe puisque les particules sont immobiles. Le choix d'une électrode fixe est le plus représentatif des particules inertes constituant le lit. Lors des expériences en lit triphasique gaz-liquide-solide, on opère à des vitesses relativement faibles de gaz de façon à ce que l'entraînement des particules soit faible (Del Pozo, 1992). Lors du régime piston solide en système triphasique, l'entraînement des particules n'est pas négligeable et leur mouvement est cyclique. Lorsque la sonde reste fixe, cela peut induire une augmentation de k_{LS} par frottement avec les autres particules. Nous discutons au chapitre III de ce problème.

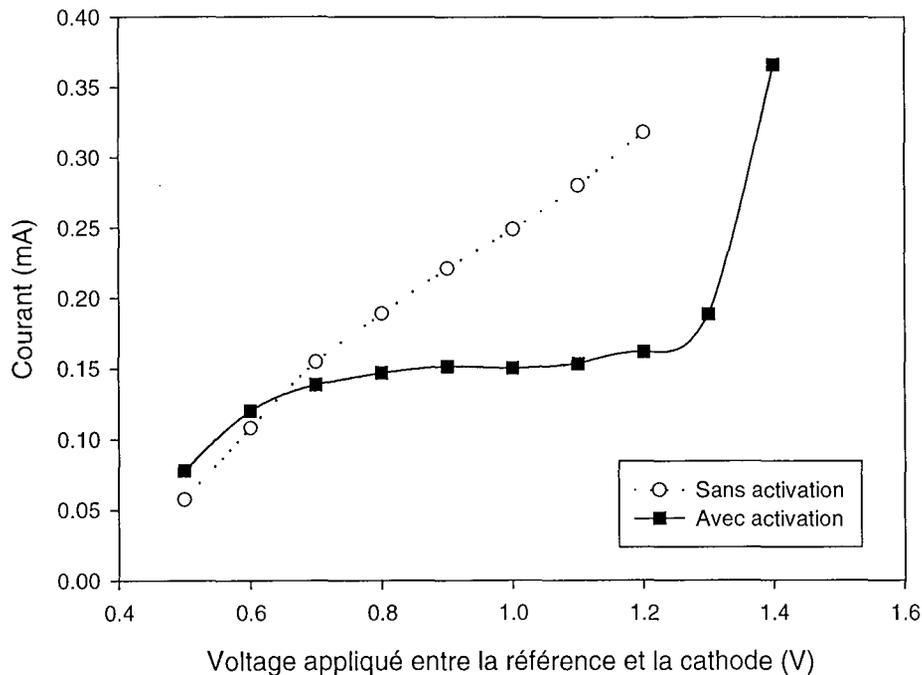


Figure 2.5 : Vague polarographique effectuée sans gaz pour $V_L = 50$ mm/s, avec et sans activation préalable.

3.2 Calcul du coefficient de transfert gaz – liquide.

3.2.1 Introduction.

La mesure du coefficient de transfert de matière gaz-liquide peut se faire par voie physique ou chimique. Lara-Marquez et coll. (1994) ont fait une revue des méthodes chimiques comme l'oxydation du sodium de sulfite ou de l'hydrazine par l'oxygène de l'air. Dhanuka et Stepanek (1980) utilisent une méthode physico-chimique pour la mesure simultanée du coefficient de transfert $k_L a$ et de l'aire interfaciale a . Cette méthode consiste à désorber de l'oxygène dans un mélange de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et à absorber CO_2 dans une solution d'hydroxyde de potassium.

Parmi les méthodes physiques, on trouve l'absorption d'un gaz (souvent l'oxygène de l'air) dans une solution. La méthode utilisée dans cette étude consiste en la désorption de l'oxygène dissous dans la solution vers l'azote. Le calcul du coefficient de transfert gaz - liquide en systèmes triphasiques ou en colonnes à bulles peut se faire simultanément à la mesure du coefficient de transfert liquide - solide lorsque le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est utilisé. Les commentaires faits au paragraphe 3.1 à propos des sondes et de l'activation sont toujours valables. Les expériences consistent à faire circuler tout d'abord de l'air afin de mesurer le coefficient de transfert liquide - solide k_{LS} , puis de passer brusquement à un courant d'azote. Lorsque l'on passe de l'air à l'azote, l'oxygène dissous dans l'eau va se désorber vers l'azote. On a alors un transfert gaz-liquide. L'avantage de cette méthode par rapport aux méthodes

d'absorption est qu'il n'est pas indispensable de connaître précisément la pression locale pour calculer la concentration en oxygène dissous dans le liquide à l'équilibre avec le gaz local.

Le principal avantage des méthodes chimiques sur les méthodes physiques est qu'elles ne requièrent pas de techniques analytiques très précises ou la connaissance de l'écoulement. Nous discutons brièvement des modèles d'écoulement par la suite et dans le calcul d'erreurs (annexe A.4).

3.2.2 Système utilisé.

On dispose de huit électrodes de travail qui mesurent un coefficient global. Les électrodes sont schématisées sur la figure 2.4b. Pour une hauteur de lit de 48 cm, quatre sondes sont disposées dans le lit, séparées de 10 cm chacune, la première étant à 15 cm au-dessus du distributeur de liquide. Les quatre autres électrodes sont dans la colonne à bulles (voir Figure 2.6).

Le liquide est saturé en oxygène à 1 atm grâce à une colonne de saturation (colonne remplie de selles en céramique). Chaque manipulation (c'est à dire pour une condition hydrodynamique: V_L, V_G) dure 8 minutes. L'écoulement de gaz est co-courant à celui du liquide. De l'air est envoyé dans la colonne et on enregistre pendant 4 minutes le courant i_{abs} de chaque électrode. On passe rapidement à l'azote et on enregistre le courant sur 4 minutes. Puisque l'oxygène se désorbe du liquide, la concentration diminue et le courant diminue. Théoriquement il faudrait attendre un temps infini pour atteindre l'équilibre. Un programme Fortran "SmoothMassT2" (voir l'annexe A.5) calcule le courant asymptotique i_{des} ainsi que le rapport (i_{des} / i_{abs}). Dès l'expérience terminée, on repasse à l'air pour saturer plus rapidement la solution et revenir à l'état d'équilibre de départ. La figure 2.7 montre l'évolution typique du courant au cours de l'expérience. Le léger décalage de temps à l'introduction de l'azote provient de l'air contenu dans le reste de la ligne au passage à l'azote et du temps de montée des bulles dans la colonne.

En supposant que les conditions hydrodynamiques et le coefficient de transfert de matière liquide-solide sont conservés quand on passe de l'air à l'azote (hypothèse raisonnable), on a:

$$\frac{i_{des}(z)}{i_{abs}(z)} = \frac{k_{LS} C_{des}(z)}{k_{LS} C_{abs}(z)} = \frac{C_{des}(z)}{C_{abs}(z)} \quad (2.5a)$$

- où $i_{abs}(z)$ est le courant mesuré à la hauteur z quand le gaz injecté est l'air (absorption).
 $i_{des}(z)$ est le courant mesuré à la hauteur z à l'équilibre quand le gaz injecté est l'azote (désorption de l'oxygène vers l'azote).
 $C_{abs}(z)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur z dans la solution quand le gaz injecté est l'air.
 $C_{des}(z)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur z dans la solution en régime permanent quand le gaz injecté est l'azote.

On ne connaît que la concentration d'oxygène dissous dans la solution à l'équilibre à 1 atm, C^* que l'on considère être aussi la concentration au bas de la colonne ($z = 0$). L'équation (2.5a) est transformée en l'équation (2.5b)

$$\frac{i_{des}(z)}{i_{abs}(z)} = \frac{C_{des}(z)}{C_{abs}(z)} = \frac{C_{des}(z)}{C^*} \frac{C^*}{C_{abs}(z)} \quad (2.5b)$$

Les équations nécessaires au calcul du rapport (2.5b) sont exprimées dans les paragraphes suivants.

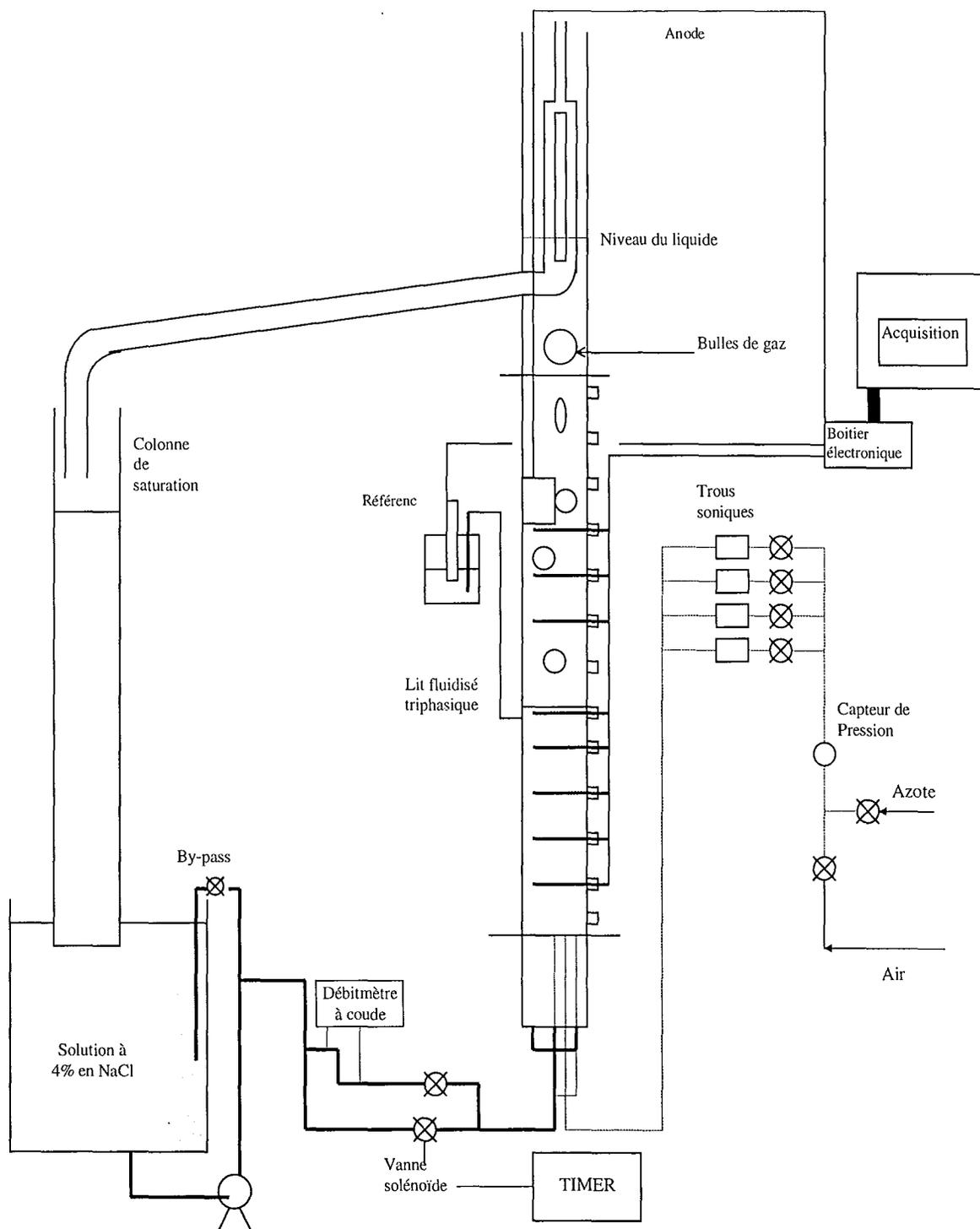


Figure 2.6: Disposition des sondes de transfert de matière et de l'équipement nécessaire.

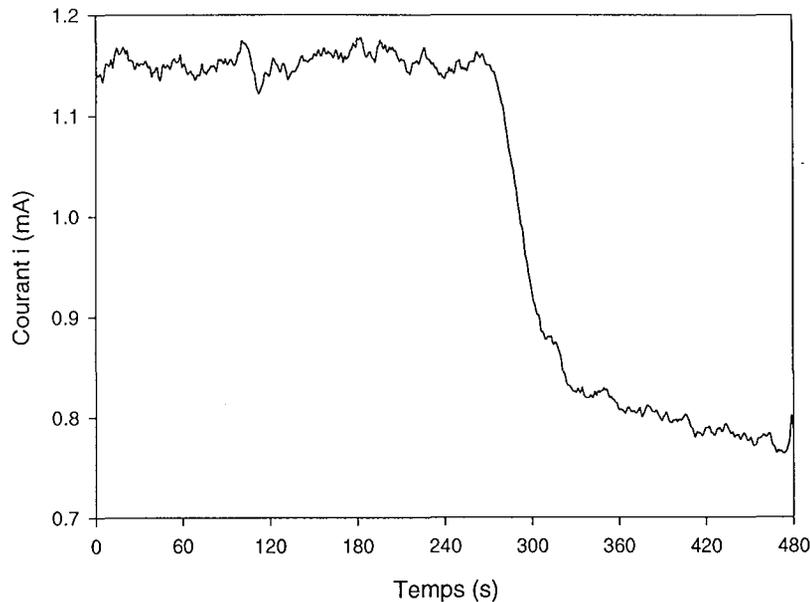


Figure 2.7 : Evolution du courant limite lors des expériences de transfert de matière gaz – liquide. Passage à l'azote à 240s. $V_L = 42$ mm/s, $V_G = 15$ mm/s.

3.2.3 Remarques sur le modèle d'écoulement piston choisi.

Nous avons supposé que l'on pouvait appliquer un modèle d'écoulement piston dans le lit fluidisé triphasique et dans la colonne à bulles. Pour le lit fluidisé, nous avons observé que l'intersection de la droite $\ln(i_{des} / i_{abs})$ vs H est très proche de zéro. Notre hypothèse est donc valable. Catros et coll. (1985) confirment cette conclusion par des expériences et Del Pozo et coll. (1994) concluent également, grâce à des expériences de traceur, que le rétromélange est négligeable dans un lit de particules de 3 mm de diamètre. Chang et coll. (1986) et Nguyen-Tien et coll. (1985) concluent aussi que le rétromélange est négligeable dans un lit de particules de 3mm et utilisent ce modèle.

Cependant, Alvarez-Cuenca et Nerenberg (1981) montrent que le lit doit être découpé en deux zones : l'une dans les premiers 20 % du lit où le transfert est fort, les autres 80 % du lit sont considérés comme ayant un coefficient de transfert $k_L a$ plus faible. Ces données furent réinterprétées par l'équipe de Deckwer en ne considérant qu'une seule zone et un coefficient de dispersion axiale. Dans le cas présent, le lit a une hauteur de 55 cm et la première sonde est placée 15 cm au-dessus du distributeur. Les sondes sont toujours dans la seconde zone. C'est pourquoi on peut extrapoler à $z = 0$. Alvarez-Cuenca et Nerenberg (1981) montrent aussi qu'un écoulement piston pour une colonne à bulles n'est pas justifié et prennent en compte la dispersion axiale.

Kim et coll. (1992) ont mesuré le coefficient de dispersion axiale D_z en lit triphasique. Ils montrent que D_z augmente quand la vitesse de gaz et le diamètre de la colonne augmentent, et quand la taille des particules diminue. La vitesse de liquide a peu d'effet sur D_z .

Pour le modèle de l'écoulement piston avec dispersion axiale, Gervais et coll. (1995) comparent les valeurs obtenues en considérant un coefficient de dispersion constant dans le lit et dans la colonne à bulles (mais différents) ou en considérant un coefficient de dispersion qui varie le long du lit et un rétro-mélange à la sortie du lit. Il semble que le second choix aboutisse aux meilleurs accords avec les valeurs expérimentales. Tavakoli et coll. (1995) utilisent également le modèle piston à dispersion axiale avec un coefficient non constant. Tavakoli et coll. concluent que si l'évolution du coefficient de dispersion axiale D_z permet d'expliquer l'évolution du coefficient de transfert $k_L a$, cela n'est pas suffisant pour expliquer l'accord avec les mesures expérimentales et la rétention de gaz doit également intervenir.

Pour être tout à fait rigoureux, il faudrait donc prendre en compte l'effet de la dispersion axiale. Le but de cette étude est une comparaison du transfert : nous n'avons pas fait de mesure de rétro-mélange et n'avons pas pu utiliser le modèle de la dispersion axiale. Dans le cas du lit fluidisé triphasique en régime permanent, le modèle de l'écoulement piston est acceptable. Cependant, nous avons observé du rétro-mélange lors des pulsations. Une étude plus approfondie du rétro-mélange dans le lit et la colonne à bulles s'imposerait pour obtenir des mesures précises du transfert de matière gaz – liquide. L'annexe A.4 propose un calcul d'erreur sur $k_L a$ et sur le choix du modèle d'écoulement : nous montrons que le choix du modèle d'écoulement piston est tout à fait légitime en lit fluidisé triphasique, qu'il est acceptable dans le franc-bord et plus discutable pour le régime piston.

Un second point à prendre en compte est l'effet de la pression et de la hauteur du lit. Nous n'avons pas fait de mesure de pression dans le lit et ne pouvons pas établir avec précision un profil de pression. Cependant, nous pouvons évaluer l'effet de la pression. L'annexe A.4 montre que l'effet de la pression n'introduit pas d'erreur supérieure à 8 %. Dans le cas présent, c'est une erreur systématique qui disparaît quand on compare les coefficients de transfert.

3.2.4 Prise en compte de la pression dans la colonne.

En première approximation, on peut considérer que la solubilité de l'oxygène n'est pas affectée par la pression. Ainsi, on simplifie l'équation (2.5b) en admettant que $C_{\text{abs}}(z) = C_{\text{abs}}(z = 0) = C^*$. On note C^* la solubilité à 1 atm.

Pour plus de rigueur, on considère que la pression hydrostatique n'est pas 1 atm en bas de la colonne et on n'a plus $C_{\text{abs}}(z) = C^*$. On souhaite calculer l'effet de la pression. On considère la hauteur H_S du lit fluidisé de rétention de liquide ϵ_L , et une hauteur H_L de liquide au dessus du lit. Dans le lit fluidisé, la pression au niveau z ($z = 0 =$ bas du lit) est :

$$\begin{aligned}
P_0 + \rho_L g H_L + \varepsilon_L \rho_L g (H_S - z) + (1 - \varepsilon_L) \rho_S g (H_S - z) \\
= P_0 + \rho_L g H_L + g (H_S - z) (\varepsilon_L \rho_L + (1 - \varepsilon_L) \rho_S).
\end{aligned} \tag{2.6a}$$

Dans la colonne à bulles, la pression à la hauteur z est

$$P_0 + \rho_L g (H_S + H_L - z). \tag{2.6b}$$

Dans les deux cas, la pression peut s'écrire $P_0' + cste.(H - z)$. La solubilité étant proportionnelle à la pression, la solubilité d'oxygène à la hauteur z sera :

$$C^*(z) = \frac{P(z)}{P_0} C^* = \left(\frac{P_0'}{P_0} + \frac{cste}{P_0} (H - z) \right) C^* \tag{2.7}$$

On considère avoir dans la zone du lit fluidisé un écoulement piston, ce qui est raisonnable (voir paragraphe 3.2.3). La solubilité variant avec la pression, la concentration d'oxygène va varier le long de la colonne par absorption de l'oxygène de l'air dans la solution. L'équation à résoudre dans l'hypothèse d'un écoulement piston avec effet de la pression est la suivante.

$$V_L \frac{dC_{abs}(z)}{dz} - k_L a [C^*(z) - C_{abs}(z)] = 0 \tag{2.8a}$$

$C^*(z)$ est la concentration d'oxygène dissous à saturation à la pression P existant à la hauteur z du réacteur. En prenant en compte les équations (2.7) et (2.6), on obtient :

$$\frac{dC_{abs}(z)}{dz} + \frac{k_L a}{V_L} C_{abs}(z) = \frac{k_L a}{V_L} \left(\frac{P_0'}{P_0} + \frac{cste}{P_0} (H - z) \right) C^* \tag{2.8b}$$

Les calculs détaillés peuvent être trouvés en annexe A.6. La solution est :

$$C_{abs}(z) = \frac{C^*}{P_0} (P_0' + H.cste) - cste \cdot \frac{C^*}{P_0} \left(z - \frac{V_L}{k_L a} \right) + Cste2 e^{\left(\frac{k_L a}{V_L} z \right)} \tag{2.9}$$

Attention, il faut utiliser deux valeurs de $k_L a$ ($k_L a_{BC}$ et $k_L a_{FB}$) pour le lit fluidisé et le franc-bord.

En colonne à bulles.

$$P_0' = P_0$$

$$Cste = \rho_L g \cdot \varepsilon_L$$

$$H = H_S + H_L$$

$$Cste2 = f(k_L a_{BC}, k_L a_{FB})$$

En lit fluidisé.

$$P_0' = P_0 + \rho_L g H_L$$

$$Cste = g \cdot (\varepsilon_L \rho_L + (1 - \varepsilon_L) \rho_S)$$

$$H = H_S$$

$$Cste2 = f(k_L a_{FB})$$

Alvarez-Cuenca et Nerenberg (1981) montrent qu'en lit fluidisé, l'erreur commise en omettant l'effet de la pression avec un écoulement piston est inférieure à 10 %. La comparaison de nos résultats expérimentaux en lit fluidisé aboutit à des erreurs inférieures à 8 % (Voir annexe A.4).

3.2.5 Désorption.

Nous faisons l'hypothèse (voir l'annexe A.4) que la variation de la pression partielle d'oxygène dans l'azote à la traversée du liquide peut être négligée, vu la petite taille de l'appareillage et la faible solubilité de l'oxygène dans la solution de chlorure de sodium. On effectue un bilan de matière sur l'oxygène dissous lors du passage de l'azote dans une tranche de réacteur. On considère toujours un écoulement piston.

$$A dz k_L a C_{des,z} = (AV_L) C_{des,z} - (AV_L) C_{des,z+dz} \quad (2.10a)$$

où A est l'aire transversale du réacteur.

k_L est le coefficient de transfert de matière gaz-liquide.

a est l'aire spécifique interfaciale.

$C_{N_2}(z)$ représente la concentration d'oxygène dissous à la hauteur z lors du passage de l'azote.

$C_{N_2}(z+dz)$ représente la concentration d'oxygène dissous à la hauteur $z+dz$ lors du passage de l'azote.

V_L est la vitesse superficielle de liquide.

Soit

$$\frac{dC_{des}}{C_{des}} = \frac{-k_L a}{V_L} dz \quad (2.10b)$$

En intégrant entre $z = 0$ (hauteur à laquelle le gaz pénètre dans la colonne) et la hauteur z à laquelle l'électrode de travail se situe, on obtient:

$$\ln\left(\frac{C_{des}}{C_{in}}\right) = \frac{-k_L a}{V_L} z \quad (2.11)$$

C_{in} est la concentration en oxygène dans le liquide à la hauteur $z = 0$ (l'azote étant à peine en contact avec la solution: $C_{in} = C^*$).

$$C_{des}(z) = C^* \exp\left(\frac{-k_L a}{V_L} z\right) \quad (2.12)$$

3.2.6 Obtention du coefficient de transfert gaz – liquide $k_L a$ pour le lit fluidisé.

Les équations (2.5b), (2.9) et (2.12) permettent de calculer $k_L a$ à une hauteur z . Nous sommes préoccupés par le transfert de matière gaz-liquide dans tout le lit (ou la colonne à bulles). Afin d'obtenir une valeur de $k_L a$ qui soit globale, on compare les valeurs expérimentales et calculées des courants. On minimise la somme S donnée par l'équation (2.13).

$$S = \sum_{i=1}^{N_z} \left[\ln\left(\frac{i_{des}}{i_{abs}}\right)_{i,mesuré} - \ln\left(\frac{C_{des}}{C_{abs}}\right)_{i,calculé} \right]^2 \quad (2.13)$$

N_z est le nombre de sondes dans le lit (ou dans la colonne à bulles).

3.2.7 Obtention du coefficient de transfert gaz – liquide $k_L a$ pour la colonne à bulles au-dessus du lit.

On minimise S . Le calcul de C_{des} / C_{abs} est différent de celui pour le lit fluidisé. Il faut tenir compte du transfert qui a déjà eu lieu dans le lit fluidisé. Les détails du calcul sont exprimés en annexe A.6.

$$\frac{i_{des}}{i_{abs}} = \frac{C_{des}(z)}{C_{des}(H_S)} \times \frac{C_{des}(H_S)}{C^*} \times \frac{C^*}{C_{abs}(H_S)} \times \frac{C_{abs}(H_S)}{C_{abs}(z)} \quad (2.14)$$

où $C_{des}(z)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur z considérée lors du passage de l'azote.

$C_{des}(H_S)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur $z = H_S$ lors du passage de l'azote.

C^* est la concentration d'oxygène dissous dans la solution à l'équilibre à 1 atm.

$C_{abs}(H_S)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur $z = H_S$ lors du passage de l'air.

$C_{abs}(z)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur z considérée lors du passage de l'air.

Le coefficient de transfert de matière liquide – solide peut donc être mesuré en colonne à bulles au-dessus d'un lit de particules fluidisées.

3.3 Méthodes de mesure du coefficient de transfert de chaleur.

Les mesures de transfert de chaleur sont souvent plus pratiques que les mesures de transfert de matière. Il n'est pas nécessaire d'avoir une solution conductrice et contenant un système oxydo-réducteur, et seule une source de courant est utilisée (par comparaison avec un système électronique assez complexe). Nous allons comparer deux méthodes que sont l'anémométrie à fil ou film chaud et les thermistances. Ces deux méthodes sont très similaires du point de vue théorique, mais différent au niveau des applications. Dans les deux cas, on mesure la quantité de chaleur transférée entre un élément solide chaud et un fluide plus froid.

3.3.1 Généralités.

Les mesures basées sur le transfert de chaleur sont souvent réalisées avec la technique du film chaud ou du fil chaud. L'avantage principal de cette technique est son temps de réponse très rapide (ce qu'il y a de mieux actuellement) et son faible coût (Hinze, 1975, Emrich, 1981, Brunn, 1995).

La quantité de chaleur transférée dépend :

- Des propriétés physiques du fluide (densité, viscosité, conductivité thermique, capacité calorifique).
- Des dimensions et propriétés du fil (pour éliminer les effets de bout, une taille minimum est requise).
- De la vitesse du fluide.
- De la différence de température entre le fluide et le fil chaud.

Il existe deux modes de fonctionnement :

- A température constante. Tout changement de la quantité de chaleur transférée est compensée par un changement d'intensité.
- A intensité constante. La température du fil varie lorsque le flux de chaleur varie.

3.3.2 Anémométrie à fil et film chaud.

Ces deux techniques demandent une grande différence de température entre le fil ou film et le fluide car la résistance du métal varie peu avec la température, ce qui entraîne des problèmes de convection naturelle et/ou impose des étalonnages répétés dans les conditions de mesure.

D'autre part, l'anémomètre à fil chaud, de par sa taille (environ 5 μm), est très fragile et ne se prête pas aux mesures en systèmes polyphasiques. Nous avons cependant trouvé quelques groupes mentionnant de telles études, mais avec des sondes considérablement plus grosses. Serizawa et coll. (1983) utilisent la technique du double film chaud dans un système gaz – liquide avec des bulles de diamètre 3 à 5 mm. La taille de la sonde est 25 μm . Ils mesurent les paramètres de l'écoulement (diamètre des bulles, rétentions, vitesses) tout en faisant mention des problèmes de dérive de l'étalonnage et de solubilité de l'oxygène près de la sonde. En effet, la solubilité de l'oxygène dans l'eau diminuant lorsque la température augmente, il pourrait y avoir formation de bulles d'air dans le film de liquide près du film chaud. Boerefijn et coll. (1996, 1999) utilisent un anémomètre à fil chaud de diamètre 50 μm pour des mesures dynamiques en lits fluidisés gaz – solide (particules de 85 et 175 μm de diamètre) et liquide – solide (particules de 175 μm de diamètre). On remarque que la taille de la sonde est du même ordre de grandeur que celle des particules.

Nous avons pensé que les anémomètres seraient bien trop fragiles et avons opté, de ce fait, pour les thermistances.

3.3.3 Thermistances.

Une thermistance est composée d'une résistance à travers laquelle on fait passer un courant d'intensité donnée. Le principe est le même que celui des anémomètres à fil ou film chaud sauf que la différence de température entre le fluide et la thermistance peut être très faible car la résistance est sensible à la température. On choisit une différence de température de 1 à 10°C pour réduire les effets de convection naturelle. Le désavantage des thermistances usuelles est qu'elles ont souvent un temps de réponse de l'ordre de la seconde (Del Pozo, 1992). Ceci est dû à la couche isolante recouvrant la résistance et qui permet aussi les mesures en systèmes liquides. Evidemment, la couche protectrice améliore la résistance mécanique, l'application dicte donc le choix de la sonde.

3.3.3.1 Sondes et montage électronique.

Nous avons utilisé les thermistances BR14KA202N et BR14KA102N de Thermometrics qui ont un temps de réponse annoncé de 14 ms quand on les plonge dans un liquide. Ces sondes sont constituées

d'une thermistance de petite dimension (0.36 mm) recouverte d'une très fine couche de verre. Ces sondes sont idéales pour des mesures rapides ou le contrôle de la température de fluide. Leur taille est très petite comparée à celle des thermistances utilisées précédemment en lit triphasique : on peut parler de micro-thermistances.

La figure 2.8 représente une sonde de transfert de chaleur. La disposition des différents éléments est similaire à celle des sondes de transfert de matière rendant une comparaison entre les deux méthodes appropriée. Le montage électronique nécessaire à la mesure du coefficient de transfert de chaleur est représenté figure 2.9.

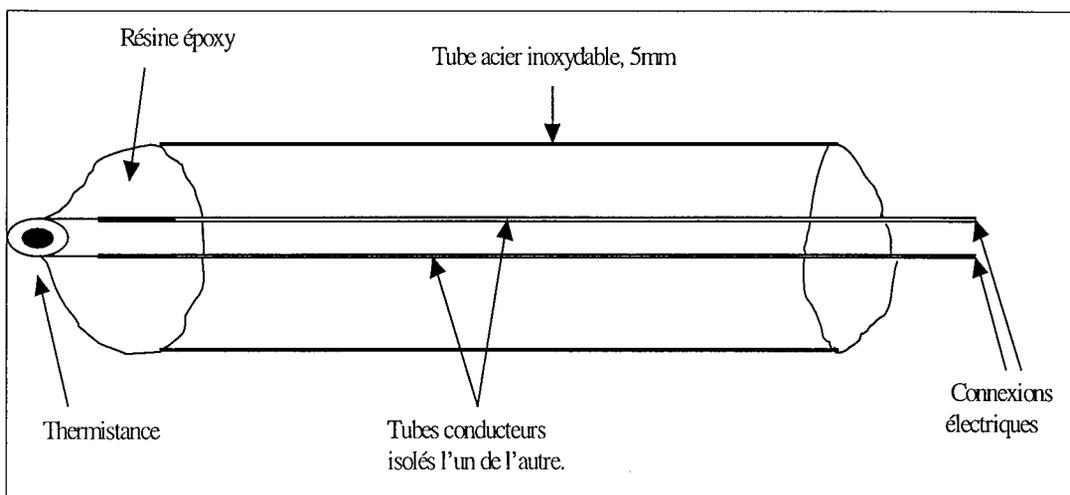


Figure 2.8: Schéma d'une sonde de transfert de chaleur.

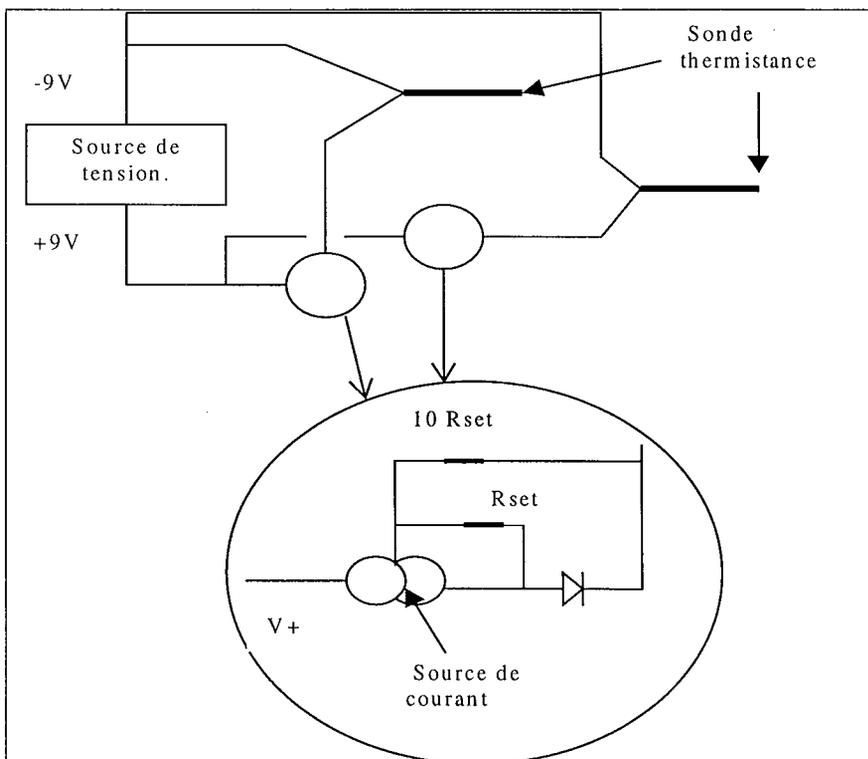


Figure 2.9 : Montage électrique pour les thermistances. R_{set} est fixé pour un courant donné. La résistance $10 R_{set}$ permet de conserver le courant constant (malgré les changements de température).

3.3.4 Etalonnage des thermistances.

L'utilisation de thermistances nécessite au préalable l'établissement de courbes d'étalonnage précises. En effet la résistance varie en fonction de la température suivant une relation qui n'est pas linéaire. D'autre part, suivant l'échauffement de la résistance, le flux mesuré dépend principalement soit de la température du fluide, soit de la vitesse du fluide. Il est donc important de savoir dans quel domaine opérer.

3.3.4.1 Caractéristique potentiel - intensité.

La figure 2.10 représente le potentiel aux bornes du thermistance pour un courant appliqué variable. On remarque trois zones.

- Une zone linéaire pour un courant faible. Le potentiel est une fonction linéaire du courant.
- Une zone de transition.
- Une zone où le potentiel redevient une courbe presque linéaire du courant mais avec une pente beaucoup plus faible.

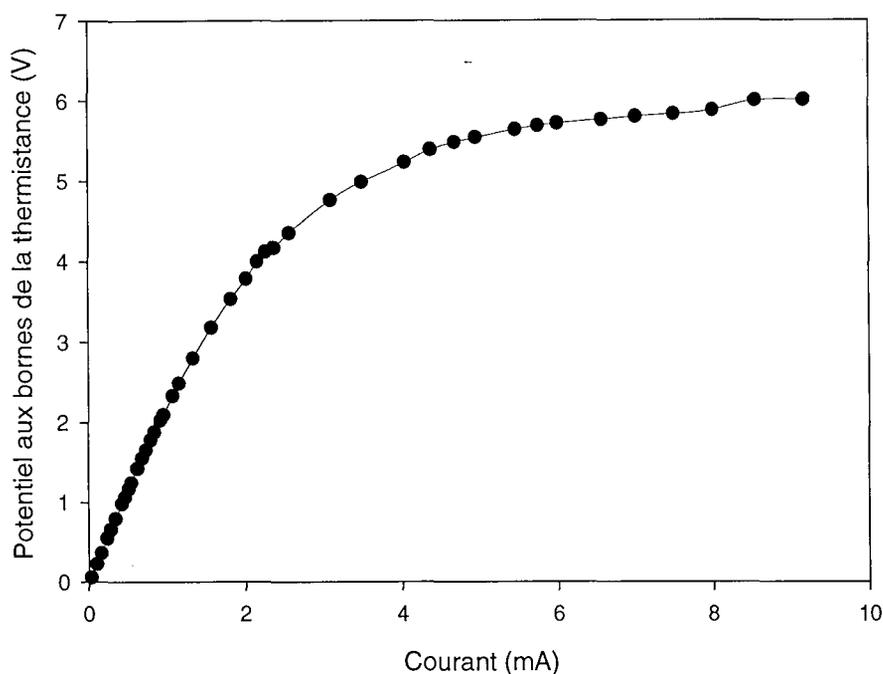


Figure 2.10 : Courbe intensité – potentiel pour une thermistance dont la résistance est environ 2000 Ω .

Pour des faibles intensités, l'échauffement de la sonde est minime et la résistance ne dépend que de la température externe. Le potentiel est donc proportionnel au courant imposé. Lorsque l'intensité augmente, la puissance dégagée par effet Joule augmente aussi. Cette puissance est évacuée par

transfert de chaleur au fluide. Comme le coefficient de transfert de chaleur n'est pas infini, la température de la thermistance devient nettement plus élevée que celle du liquide et sa résistance électrique diminue ; ce qui modère l'effet de l'augmentation du courant sur le potentiel. L'exposition de la thermistance à des températures trop élevées dégrade ses propriétés et des étalonnages répétés doivent avoir lieu.

On utilise un montage avec deux thermistances. L'utilisation d'une thermistance avec une faible intensité permet de calculer la température du fluide. On nomme cette thermistance la thermistance froide. L'utilisation d'une thermistance avec un courant plus fort (que l'on appelle thermistance chaude) permet de calculer la température de la thermistance qui est principalement fonction de la vitesse du fluide.

3.3.4.2 Caractéristique résistance (ou potentiel) – température.

Lors d'une mesure à courant constant, le voltage mesuré aux bornes de la sonde est représentatif de sa résistance. Celle-ci est reliée à la température par une relation du type :

$$\ln(R(\Omega)) = \frac{A}{T(K)} + B \quad (2.15)$$

Les thermistances que nous possédons sont sensées avoir un temps de réponse très rapide et sont de très petite taille. On peut donc négliger la résistance thermique de la couche protectrice de verre. On enregistre la résistance des sondes en fonction de la température. La température du liquide varie de 20 à 30°C. On opère à un courant faible pour ne pas surchauffer la thermistance par rapport au liquide. Cet intervalle de température semble donc être approprié. Les étalonnages des deux thermistances utilisées pour les mesures analysées dans le chapitre VII sont les suivants :

$$1/T = 3.97e-4 \ln R + 3.17e-4 \text{ pour la thermistance chaude.} \quad (2.15a)$$

$$1/T = 3.10e-4 \ln R + 1.0e-3 \text{ pour la thermistance froide.} \quad (2.15b)$$

Les points expérimentaux et les intervalles de confiance sont présentés en annexe A.4.

3.3.5 Calcul du flux de chaleur échangé.

Le flux de transfert de chaleur entre le fluide et la thermistance est égal à :

$$R_C i^2 = h A (T_C - T_F) \quad (2.16)$$

- où
- h est le coefficient global de transfert de chaleur (W/m².K).
 - A est la surface de la thermistance.
 - T_C est la température de la thermistance chaude. Elle est mesurée à partir de sa résistance électrique et grâce à la courbe d'étalonnage (2.15a).
 - T_F est la température de fluide loin de la thermistance. c'est la température de la thermistance froide (équation (2.15b)).
 - i est le courant envoyé dans la thermistance chaude, i est constant.
 - R_C est la résistance de la thermistance chaude.

Le très faible temps de réponse de la sonde nous a encouragé à négliger la résistance de la couche de verre protectrice. Par ailleurs, nous ne souhaitons pas mesurer le coefficient de transfert h , mais simplement modéliser la réponse du flux de chaleur à un échelon de vitesse.

3.4 Mesure des rétentions de phases : Conductivité.

La méthode de conductivité permet d'obtenir des informations importantes sur l'hydrodynamique du système considéré. Cette méthode se base sur la différence de conductivité électrique entre les différentes phases contenues dans la colonne. Le contenu de la colonne se comporte comme une résistance électrique. En fait, il serait plus correct de parler d'impédance car on ne peut oublier un effet capacitif. Par souci de simplicité, nous emploierons le terme conductivité.

La phase liquide étant beaucoup plus conductrice que les phases solide ou gazeuse, la conductivité sera plus importante si le milieu est riche en liquide.

On dispose de sondes en métal que l'on peut placer de différentes façons suivant l'information désirée.

- Deux sondes diamétralement opposées sur un même niveau permettent d'obtenir une moyenne sur la section de la colonne.
- Si on dispose les sondes à deux niveaux différents sur une même position radiale, on obtient alors la conductivité moyenne à une position radiale.
- Des sondes de petite dimension peuvent être réalisées afin d'obtenir des mesures locales.

Dans les deux premiers cas, il faut savoir que les lignes de courant ne sont pas seulement dans un plan. Ainsi on n'obtient pas strictement une moyenne sur une section ou à une position radiale.

On a utilisé des sondes cylindriques de 5 mm de diamètre. Elles sont recouvertes sur toute leur longueur d'une couche isolante sauf 1 cm au bout qui constitue la partie active de l'électrode. Le courant est produit par un transformateur qui distribue 6V à 60 Hz. Il est nécessaire d'appliquer un courant alternatif pour ne pas polariser les sondes. Une fréquence de 60 Hz n'étant pas suffisante pour éliminer l'effet capacitif (Gervais, 1993), on mesure une impédance plutôt qu'une conductance. On mesure le potentiel aux bornes d'une résistance mise en série avec les sondes. Le montage de base réalisé est présenté figure 2.11.

Dans cette étude, la conductivité n'est pas utilisée directement pour calculer la rétention de chaque phase (voir chapitre III), mais simplement pour distinguer quelle phase est présente en majorité à un instant donné entre les sondes. Il n'est donc pas utile d'effectuer un étalonnage.

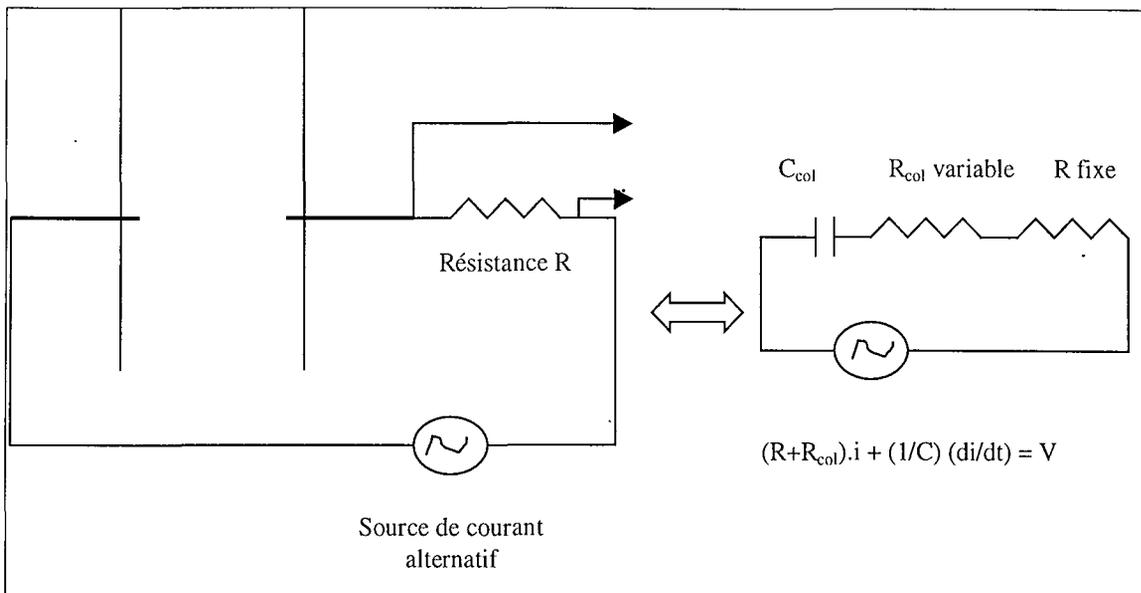


Figure 2.11 : Montage de base pour la mesure de conductivité entre deux sondes et équivalent électrique.

3.5 Mesure de la vitesse de liquide : Anémométrie Laser-Doppler.

3.5.1 Introduction.

On peut caractériser un écoulement avec la technique de l'anémomètre à fil chaud ou d'anémomètre à film chaud (Brunn, 1995) dont le principe est expliqué au paragraphe 3.3. L'anémométrie à fil ou film chaud a une réponse très rapide, ce qui permet d'obtenir des mesures instantanées, mais n'est pas applicable en systèmes multiphasiques.

L'arrivée des techniques non-intrusives dans les années 60 a permis de travailler dans des milieux hostiles (corrosifs, toxiques, à haute température). Chaouki et coll. (1997) ont réalisé une revue de toutes les techniques non-intrusives de mesure de rétentions, de taille et vitesse de bulles et de vitesse des phases solide et liquide en systèmes multiphasiques. Ils étudient entre autre les techniques de traçage radioactif, la tomographie ou encore la fluorescence ainsi que l'anémométrie Laser-Doppler - désigné par LDA dans ce qui suit- (Durst et coll. 1981, Bernard et coll. 1981, Tan et coll. 1995, Shao et coll. 1995a, 1997) et l'analyse d'image PIV -Particle Image Velocimetry- (Chen et Fan 1992, Chen et coll. 1994). L'avantage principal est que la mesure ne perturbe pas l'écoulement. Par contre, ces méthodes sont chères et requièrent un processeur de signal puissant. L'avantage de l'anémométrie Laser Doppler est qu'il n'est pas nécessaire de l'étalonner, ni de connaître les propriétés physiques du fluide (densité, température...). On obtient également des mesures locales (volume de mesure de $100 \mu\text{m}$ sur $600 \mu\text{m}$) et instantanées. Le principal problème est que cette méthode est difficilement applicable dans des milieux optiquement non transparents (écoulements multiphasiques denses, fluides opaques). Nous discutons des limites des méthodes LDA au paragraphe 3.5.4. Les méthodes optiques ont permis le développement de modèles d'écoulements turbulents, et sont très utilisées dans la recherche.

3.5.2 Principe.

L'effet Doppler a été découvert au 19^{ème} siècle par le physicien allemand Doppler. Il observa qu'un capteur se déplaçant vers une source fixe de bruit entend le son avec une fréquence plus élevée que s'il était immobile. Vice-versa, un capteur s'éloignant d'une source de bruit entend le signal avec une fréquence plus faible. C'est Einstein qui montra qu'un effet similaire apparaît avec des ondes lumineuses.

L'anémométrie Laser-Doppler (LDA) se base sur la formation d'une interférence dans une image. Ce sont les particules présentes dans le fluide qui, lorsqu'elles traversent le volume d'interférence, réfléchissent la lumière à une fréquence proportionnelle à leur vitesse. Ces particules doivent être de taille et densité appropriées, car elles doivent suivre l'écoulement fluide. On émet en effet l'hypothèse que la vitesse des particules en suspension dans le fluide est celle du fluide. Les particules utilisées dans cette étude sont soit des particules naturellement présentes dans la solution, soit du talc (environ 10 μm). La qualité du signal, c'est à dire la visibilité des franges par le photodétecteur, dépend de la taille des particules. Les particules les plus petites sont indésirables car elles diminuent le rapport signal/bruit. Quant aux particules trop grosses, elles ne suivent pas l'écoulement liquide avec fidélité. L'intensité du signal augmente avec le diamètre des particules, mais le rapport signal/bruit n'augmente pas forcément.

Un Anémomètre Laser-Doppler est constitué des éléments suivants:

- Un laser, source de lumière. Le laser utilisé dans cette étude est un laser He-Ne de 15mW de puissance.
- Un système optique permettant de multiplier les rayons de lumière et de leur donner la direction désirée.
- Un photodétecteur qui collecte l'image de l'interférence. Dans les appareils modernes, le détecteur est solidaire du système optique.
- Un système électronique pour l'analyse du signal, choisit suivant le type d'écoulement.

Ces éléments sont représentés sur la figure 2.12.

Le choix des différents éléments est notamment dicté par le nombre de franges dans le volume de contrôle et les dimensions du capteur optique. Il faut en effet un certain nombre de franges pour obtenir une mesure précise de la fréquence. La théorie sur laquelle se base une mesure Doppler est développée dans le paragraphe suivant.

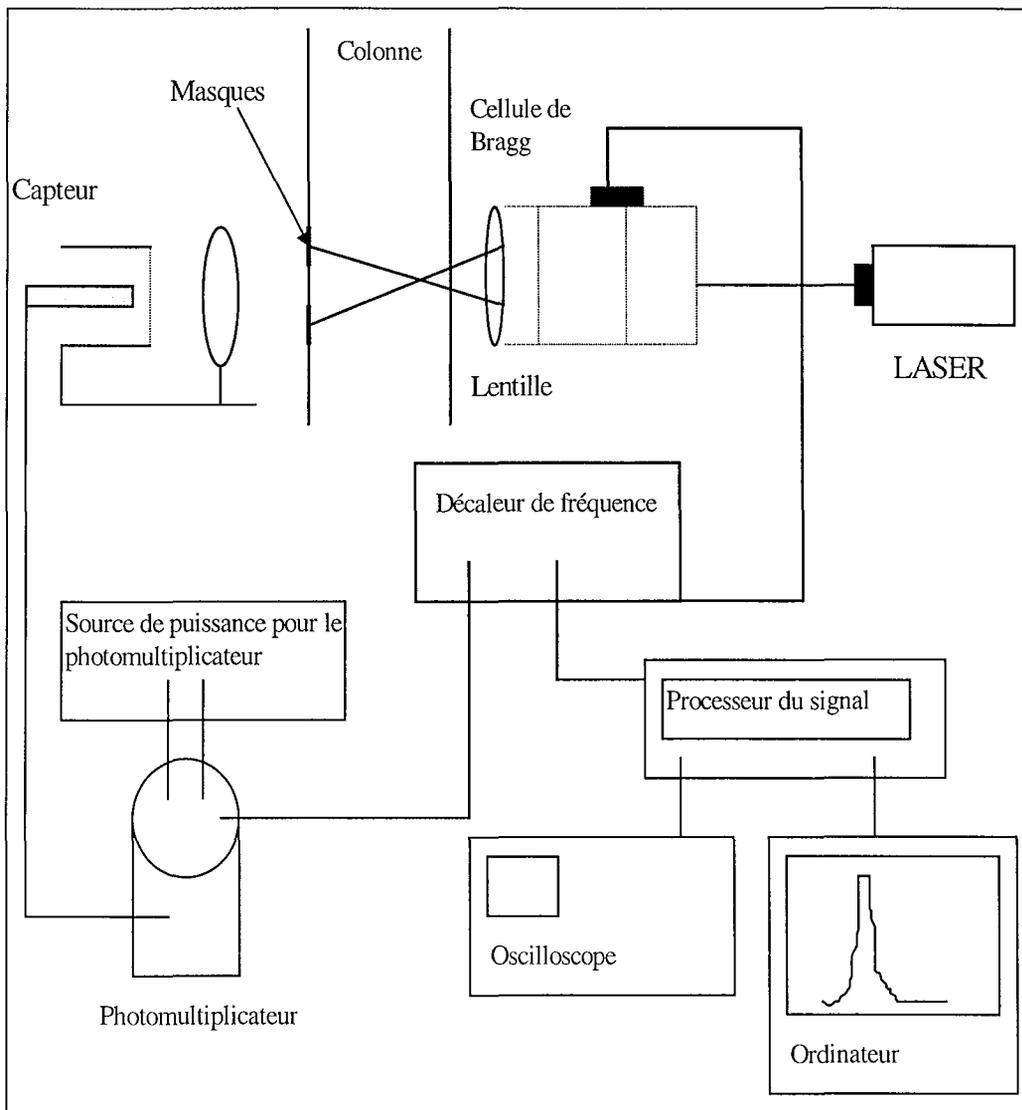


Figure 2.12 : Schéma simplifié d'un système LDA.

3.5.3 Arrangement optique.

L'anémométrie Doppler est basée sur la mesure du temps de transit d'une particule traceur à travers un nombre connu de franges d'interférence. Chaque frange est séparée de l'autre par la distance d_f :

$$d_f = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\alpha)} \quad (2.17)$$

où α est le demi-angle d'intersection des deux faisceaux lumineux émis par le laser ($\alpha=12.804^\circ$)
 λ est la longueur d'onde de la lumière dans le milieu considéré (ici 632.8 nm).

La vitesse de la particule V_\perp perpendiculaire aux franges peut être calculée connaissant la fréquence f_d du signal reçu grâce à:

$$V_\perp = d_f f_d \quad (2.18)$$

Aucun étalonnage concernant les milieux traversés n'est nécessaire. En effet, la distance d_f entre chaque frange est indépendante du milieu bien que la longueur d'onde de la lumière ne le soit pas

($\lambda=c/v$, où c est la vitesse de la lumière et dépend du milieu, v est la fréquence de la source de lumière, v est indépendant du milieu). Pour un rayon lumineux traversant l'air puis un milieu quelconque w , on a :

$$\lambda_{air} \cdot n_{air} = \lambda_w \cdot n_w \quad (2.19a)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu considéré.

Les lois de la réflexion donnent:

$$n_{air} \sin(\alpha_{air}) = n_w \sin(\alpha_w) \quad (2.19b)$$

Alors la distance inter-franges dans l'air s'exprime grâce aux équations (2.17), (2.19a) et (2.19b) :

$$d_{f,air} = \frac{\lambda_{air}}{2 \cdot \sin(\alpha_{air})} = \frac{\lambda_w \cdot n_w}{n_{air}} \cdot \frac{n_{air}}{2 \cdot \sin(\alpha_w) \cdot n_w} = \frac{\lambda_w}{2 \cdot \sin(\alpha_w)} = d_{f,w} \quad (2.20)$$

La distance entre chaque frange est par conséquent indépendante des milieux traversés par les faisceaux, ce qui rend un étalonnage inutile.

3.5.4 Limites de l'utilisation du LDA en systèmes multiphasiques.

A la fin des années 70, Durst (1975 et 1978) a montré que l'on pouvait appliquer cette technique à des écoulements contenant des particules plus grosses que la distance inter-franges du volume de mesure. Des études sur des écoulements gaz - solide ont alors été entreprises à condition que l'écoulement ne soit pas trop dense.

Les écoulements gaz - liquide ont été étudiés à la même période et Durst et Zaré (1975) démontrèrent que des bulles transparentes et réfléchissantes donnent un signal analysable. L'analyse des bulles est cependant plus délicate à cause du caractère versatile des bulles : leur forme et taille n'étant pas constante. D'autre part, si l'étude du signal généré par une bulle sphérique évoluant dans un liquide est réalisable, comme le montre Martin et coll. (1981), l'étude d'une colonne à bulles est plus complexe. Sheng et coll. (1991), Iguchi et coll. (1994) et Groen et coll. (1996), Ellingsen et coll. (1997) ont utilisé l'anémométrie Laser-Doppler en combinaison avec une autre technique de mesure (sonde électroconductrice, fibre optique ou film chaud) pour la mesure de vitesse des phases en colonne à bulles.

Il est très difficile d'obtenir des informations en lit triphasique ou pour un système dense. En effet, le faisceau laser est trop réfléchi et ne peut traverser le milieu. Vial (LSGC, ENSIC, Nancy) réalise en ce moment même des mesures de vitesse de liquide en airlift et en colonne à bulles avec un simple LDA en rétrodiffusion dont la puissance est 4-8 W. Le liquide estensemencé par de l'iriodin et les vitesses peuvent être mesurées au centre de la colonne jusqu'à 10 % de rétention de gaz. Mudde et coll. (1997) ont pu obtenir des mesures de la vitesse dans des colonnes à bulles de 15.2, 23.4 et 38.4 cm de diamètre et pour des rétention de gaz allant jusqu'à 25 %. Avec un Laser Ar 4 W en rétrodiffusion, les vitesses de liquide sont mesurées avec une distribution de taille de bulles étroite et jusqu'à $r/R = 0.4$ dans les meilleurs cas.

L'étude des chapitres V et VI se limite aux systèmes liquide - particules pour une raison en particulier : les mesures de vitesse de liquide et/ou de gaz en colonne à bulles n'ont pu avoir lieu avec l'équipement dont nous disposons. Les mesures en présence de bulles nécessitent une méthode additionnelle de mesure (Tableau 2.3) ou plusieurs systèmes LDA ou récepteurs (Tableau 2.2). Jaworski (1996) et Shao (1997) utilisent deux récepteurs en réflexion avant et en rétrodiffusion. Le récepteur avant sert à mesurer la vitesse du liquide grâce aux très fines particules qui sont dans le liquide. La vitesse des bulles est enregistrée en rétrodiffusion. Le gain du récepteur arrière est donc ajusté de façon à ce que les bulles uniquement passent le seuil fixé pour fournir un signal. Il est alors nécessaire d'avoir deux processeurs de signal.

Pour les mesures en systèmes gaz-liquide-solide, on cherche à faire correspondre l'indice de réfraction du liquide avec celui des particules (tableau 2.1). Afin d'obtenir des mesures dans un lit dense, Bernard et coll. (1981) et Chen et coll. (1994) ont utilisé un liquide dont l'indice de réfraction est le même ou très proche de celui des particules. Les bulles de gaz peuvent alors être suivies dans le lit triphasique. Cette technique est malheureusement très coûteuse (Chen et coll. utilisent une solution à 55 % en poids de iodure de sodium) ou peu sûre (Bernard et coll. utilisent un mélange d'alcools benzénique et éthylique). On trouve dans les tableaux suivants le résumé des techniques utilisées pour réaliser des mesures de LDA en systèmes multiphasiques.

4 Conclusion.

Parmi les différentes techniques exposées dans ce chapitre, nous avons choisi les techniques suivantes :

- La méthode électrochimique est utilisée pour la mesure du coefficient de transfert de matière liquide – solide k_{LS} . Le système O_2 / H_2O est préféré car il est moins sensible aux variations de température, à l'utilisation de l'air comme gaz et on peut mesurer le coefficient de transfert gaz – liquide lors d'une même expérience.
- La même méthode et le même système sont employés pour la mesure du coefficient de transfert gaz – liquide k_{LA} . L'avantage de la désorption de l'oxygène vers l'azote est qu'il n'est pas nécessaire de connaître exactement la concentration locale d'oxygène dissous.
- Le coefficient de transfert liquide – solide est comparé à la vitesse locale et instantanée mesurée par LDA. En système liquide, cette technique est très précise et ne nécessite aucun étalonnage.
- Nous n'avons pas cherché à mesurer exactement les rétentions de phases, mais des mesures de conductivité ont été réalisées pour distinguer la phase liquide fortement conductrice des phases solide et gazeuse peu ou pas conductrices.

| Auteur | Système étudié | taille des bulles ou particules étudiées | Système LDA | Paramètres étudiés | Indice de réfraction |
|----------------------------------|--|---|---|--|---|
| Shao et coll. (1995b) | Lit fluidisé solide (pastilles de PMMA) - liquide + slurry billes de verre | billes de verre (100-400 μm) | He - Ne 15mW diffusion avant | Distribution et fluctuations de la vitesse des billes de verre, taille et concentration | avec PMMA, solution de 27% (en poids) |
| Chen et coll (1994) | lit triphasique: billes de verre (500 μm ou billes d'acétate 1.5mm) $V_G < 5.5 \text{ cm/s}$ $V_L < 7.4 \text{ cm/s}$ $D_{\text{col}} = 10.2 \text{ cm}$ | 3 régimes: bulles dispersées, écoulement vortex -spiral, écoulement turbulent | Ar ion laser 4W PIV: plan laser + caméra vitesse de fermeture 1/60 à 1/8000 s | La structure de l'écoulement, effet de V_G et V_L | solution à 55% en poids de iodure de sodium IR= 1.474 |
| Masbernat et coll. (1993) | Système liquide – liquide eau – hexane Ensemencement uniquement dans l'eau. | Gouttes d'hexane de 2 à 3.5 mm | He – Ne , 15mW Diffusion avant | Vitesse de la phase continue et rétentions | Glycérine dans eau pour obtenir le même indice que l'hexane. IR = 1.3751 Sonde capacitive pour comparaison des rétentions. |
| Chen et coll. (1992) | Lit triphasique, billes de verre 500 μm $\epsilon_S = 0.1$ $V_G = 0.58 \text{ cm/s}$ $V_L = 10.8 \text{ cm/s}$ | Taille des bulles (entre 2.5 et 15 mm, moyenne de 5.8 mm) $D_{\text{Col}} = 10 \text{ cm}$ | Ar ion laser 4W PIV: plan laser + caméra, vitesse de fermeture 1/500 s. valide pour: $0.05 < \epsilon_S < 0.5$ | Vitesses des phases et leurs fluctuations, rétentions, taille des bulles et distribution | solution à 55% en poids de iodure de sodium IR= 1.474 |
| Bernard et coll. (1981) | liquide - solide billes de verre 6 mm, $D_{\text{col}} = 7.6 \text{ cm}$ | | He - Ne 5mW autocorrélation du signal | Vitesses moyennes et fluctuations pour le liquide | solution d'alcool benzénique (60%) et éthylique (40%) IR=1.4755 |

Tableau 2.1: Technique de l'indice de réfraction. On égalise l'indice de réfraction du liquide et des particules solides.
IR = Indice de Réfraction.

| Auteur | Système étudié | taille des bulles ou particules étudiées | Système LDA | Paramètres étudiés |
|--------------------------|--|--|--|---|
| Levy (1986) | Zone de désengagement d'un lit fluidisé gaz- solide sable $0.2 < d_p < 1.5$ mm | | diffusion avant, étude du pédestal (pour les solides, 20 à 100 fois supérieur au gaz) | Vitesse et taille des particules |
| Martin et coll. (1981) | Gaz - liquide, $V_L = 0$ cm/s, diamètre de colonne 25.4 mm | 0.2 - 1 mm pour les bulles | He-Ne 5mW diffusion avant + photo pour la taille des bulles au départ | 1) Caractéristiques du signal (bulle de taille et vitesse déterminées) en fonction de l'arrangement optique du laser, 2) Vitesse et taille de bulles |
| Shao et coll. (1997) | Gaz - liquide, $V_G = 377$ et 755 cm ³ /s | Le diamètre des bulles doit être supérieur à la taille du volume de mesure | diffusion avant pour le liquide, rétrodiffusion pour le gaz (+ application d'un seuil) Nécessite deux jeux de récepteurs optiques et 2 processeurs du signal. | V_L, V_G, d_B |
| Tan et coll. (1995) | Gaz - liquide $640 < V_G < 2400$ ml/min $V_L = 0$ cm/s diamètre de colonne: 80 et 100 mm | 3-4 mm | Ar - ion laser 5 W 3 faisceaux, deux composants rétrodiffusion | Vitesse de liquide due à l'entraînement par le gaz et ses fluctuations. |
| Mudde et coll. (1997) | Gaz - liquide $V_G < 6.7$ cm/s, $\epsilon_G < 25\%$ $D_c = 15.2, 23.4, 38.4$ cm | 3 mm | Ar 4 W en rétrodiffusion ensemencement | Vitesse de liquide en fonction de la position radiale. |
| Morud et coll. (1996) | Cuve (diamètre 0.222m) avec une turbine de Rushton + injection de gaz solution de NaCl 4g/l (rend les bulles plus petites) | | LDA/PDA Ar - ion laser L'angle entre le rayon incident et la direction d'observation est 70° en diffusion avant | Vitesses de gaz moyennes et turbulentes Vitesses axiales et radiales en rétrodiffusion, vitesses tangentielles en diffusion avant |
| Johansen et coll. (1988) | cuve avec une buse au centre pour la distribution de gaz $1.3 < Q_G < 6.1 \cdot 10^{-4}$ Nm ³ /s | | He-Ne 15mW Acquisition pendant 15min, Corrélation du signal PDF | Vitesse axiale et radiale de liquide moyenne et fluctuations |

Tableau 2.2: Mesure des paramètres avec la seule technique du LDA.

| Auteur | Système étudié | taille des bulles ou particules étudiées | Système LDA | Autre système de mesure utilisé | Paramètres étudiés |
|-------------------------------|--|--|--|--|---|
| Iguchi et coll. (1994) | Gaz - liquide | > 3mm | Ar-ion laser diffusion avant (faible ϵ_G) et rétrodiffusion PDF (pics négatifs) Fréquence d'acquisition 2kHz | Méthode électro-conductrice (uniquement pour des bulles >3mm) en phase avec le LDA afin de déterminer si les signal LDA est une bulle ou du liquide (détermine également la fréquence des bulles, la vitesse des bulles, la rétention de gaz et la taille moyenne des bulles) Caméra 200 images/s pour étude des bulles | Vitesses moyennes de liquide et des bulles (composantes radiales et axiales) et les fluctuations V_B est mesuré à 15% près |
| Sheng et coll. (1991) | Gaz - liquide deux dimensions $V_G = 0.58$ à 20.2 ml/s $V_L = 0$ | taille des bulles: 0.5-4mm 5-40mm | He-Ne laser 60mW rétrodiffusion plusieurs modes de fonctionnement du processeur de signal | Méthode électro-conductrice Lumière stroboscopique et photo Procédure de séparation des pics du PDF (non valide pour des bulles supérieures à 15mm) | Vitesses de liquide et des bulles, fréquence des bulles, rétentions |
| Groen et coll. (1996) | Gaz - liquide (poreux pour gaz) $V_G < 7$ cm/s $D_{col} = 15$ et 23 cm | | Ar - ion 4 W rétrodiffusion PDF (pic négatifs) F_{acq} : de 100 Hz à faible débit de gaz à 1 Hz pour des débits plus importants | 2 fibres optiques (diamètre 0.2mm): corrélation des 2 signaux | Vitesse de liquide |

Tableau 2.3: Mesures des paramètres avec le LDA et une technique supplémentaire.
PDF = Particle distribution function.

CHAPITRE III.

Un exemple de pulsations spontanées en système triphasique : le régime piston solide.

1 Introduction.

Dans de nombreux écoulements polyphasiques, on observe des régions dans lesquelles il n'existe pas d'écoulement stable dans le temps, mais où l'écoulement des phases revêt un caractère périodique, ou au moins cyclique. Dans les procédés comprenant des lits fluidisés, on essaie en général d'éliminer les trop fortes fluctuations de vitesse de liquide ou de gaz. En effet, l'un des avantages des lits fluidisés est leur bonne performance en terme de contact des phases, ce qui permet d'obtenir un profil de température et de concentration homogène sur une section. Un régime très hétérogène comme un régime pulsé pourrait créer des points chauds et rendre le contrôle du procédé très difficile, voire conduire jusqu'à l'emballement de la réaction. Ce genre de régime est appelé écoulement à bouchons en systèmes biphasiques où des bouchons de gaz se forment dans la phase solide ou liquide. On préfère désigner l'effet similaire en systèmes triphasiques par le terme « régime piston solide ». En effet, dans ce cas, un « bouchon » formé en majorité de solides est poussé vers le haut par les phases fluides.

L'objectif de ce chapitre est de décrire quantitativement le régime piston solide en système triphasique à cocourant ascendant de liquide et de gaz par des mesures de conductivité. Dans un premier temps, l'accent est mis sur la détection du régime piston solide. Par la suite, la fréquence et l'amplitude des pistons sont mesurées. Le second objectif de cette étude est l'étude d'une autre méthode de détection : la mesure du transfert de matière liquide - solide. La technique de mesure du transfert de matière permet également d'étudier l'effet d'un système pulsé tel le régime piston solide sur le transfert liquide - solide et liquide - gaz.

2 Observation des phénomènes pistonnants dans la littérature.

2.1 En systèmes biphasiques.

Le régime en bouchons est assez répandu dans les systèmes gaz - liquide et gaz - solide de faible diamètre, lorsque la vitesse de gaz est très forte. De nombreuses études ont été réalisées à ce sujet (Baeyens et Geldart 1974, Thiel et Potter 1977, Baker et Geldart 1978, Chen et coll. 1997, Stewart et Davidson 1967). Ces études montrent que les bouchons sont accompagnés de fortes fluctuations de pression et de conditions non isothermes que l'on cherche à éviter.

Ces études montrent également que les bouchons occupent presque la totalité du diamètre du réacteur et ont une vitesse ascensionnelle dépendant du diamètre de la colonne comme le montre l'équation (3.1) proposée par Stewart et Davidson (1967) en système gaz - liquide (pour un bouchon unique) et confirmée par exemple par Thiel et Potter (1977) en système gaz - solide.

$$V = 0.35 \cdot \sqrt{g \cdot D} \quad (3.1)$$

Ormiston et coll. (1965) montrent que la forme des bouchons et leur vitesse obtenues en systèmes liquide – gaz sont similaires aux résultats en systèmes gaz – solide. Steward et Davidson (1967) montrent que la fréquence moyenne des bouchons est environ 1 Hz. Pour un bouchon dont les particules pleurent, la fréquence est plus faible : de l'ordre de 0.3 Hz. Thiel et Potter (1977) font une étude plus approfondie des bouchons avec « pleurage » des particules. Entre autre, ils démontrent que des bouchons avec pleurage des particules peuvent apparaître dans des colonnes de plus de 50 mm de diamètre, alors que Steward et Davidson avaient fixé cette valeur comme limite supérieure. L'étude de Thiel et Potter, bien que développée dans un système gaz-liquide, apporte une explication intéressante des causes du pleurage qui pourrait s'appliquer au système triphasique. Les particules solides créent une barrière, la pression augmente et le gaz ne peut s'échapper que si des particules retombent.

Les études sur des écoulements de type bouchons avec des systèmes liquide – solide sont assez rares. Il faut noter les travaux de Di felice et Gibilaro sur la formation d'ondes de concentration dans les lits fluidisés liquide-solide.

2.2 En systèmes triphasiques.

Sabérian-Broudjenni et coll. (1984) ont été les premiers chercheurs académiques à reporter le phénomène de bouchons de solides en lit triphasique. En présence de liquides inhibiteurs de coalescence et dans une colonne de petit diamètre (50 mm), il arrivait que le solide montât en bloc tout le long de la colonne, rendant toute opération stable impossible. Ce phénomène n'était pas nouveau dans le monde industriel, comme nous l'avons récemment appris Fan (1999). Fan met en cause la procédure de démarrage de l'unité et propose une procédure permettant d'éviter la présence de pistons.

Nacef et coll. (1988) et Bavarian et Fan (1991a et 1991b) proposent une étude qualitative du phénomène. Dans les deux cas, le diamètre de la colonne est relativement large (0.15 m). Les particules utilisées sont des billes de verre de différents diamètres et les vitesses de gaz et de liquide sont relativement faibles (moins de 0.05 m/s). Une couche du lit composée de gaz, de liquide et de particules est entraînée par une couche de liquide. La couche de solides est détruite par de grosses bulles situées le long des parois et se reforme continuellement. Nacef (1988) nomma ce régime le « régime piston solide ». Notons la présence d'inhibiteurs de coalescence dans la phase liquide pour ces deux études.

Bavarian et Fan (1991a et 1991b) ont étudié l'effet de la taille, la forme et la densité des particules. Le tableau 3.1 résume les caractéristiques des différentes particules utilisées. La taille des particules n'a pas d'effet sur le régime piston solide. La forme et la densité des particules prend de l'importance lorsque la densité des particules est faible. La quantité de particules dans la colonne a un effet stabilisant sur le régime piston. Baeyens et Geldart (1974) ont tiré des conclusions similaires en

système gaz – solide. La vitesse de gaz minimum nécessaire pour atteindre le régime en bouchons n'est pas affectée par la taille des particules mais diminue lorsque la hauteur de lit augmente.

Bien que le régime piston solide présente des similarités avec le régime en bouchons biphasique, il ne peut pas être décrit par les mêmes corrélations (Bavarian et Fan). L'équation (3.1) notamment ne s'applique pas aux systèmes triphasiques, ce qui semble confirmer que l'apparition du phénomène n'est pas l'effet des mêmes paramètres.

| | Forme | Taille | Densité (kg/m ³) |
|------------|-----------------------|--|------------------------------|
| Alumine | billes, $\Phi = 0.83$ | dp = 2.36 mm (de 1.5 à 7 mm) | 3690 |
| Verre | sphères | dp = 1.5, 2 et 4 mm | 2500 |
| Acétate | sphères | dp = 2.5 mm | 1280 |
| Catalyseur | cylindre | dp = 0.9 mm, L = 5 mm (de 1.5 à 7 mm) | 1800 |

Tableau 3.1 : Caractéristiques des particules utilisées par Bavarian et Fan (1991a et 1991b).

Les études précédentes en lit fluidisé triphasique ne se sont basées que sur des informations visuelles. Il est cependant difficile, voire impossible, d'utiliser une détection visuelle dans les réacteurs industriels.

Parmi les études quantitatives sur les régimes pulsés, Tsochatzidis et Karabelas (1995) ont utilisé des mesures de conductivité en lit triphasique à cocourant de gaz et liquide vers le bas pour déterminer la longueur, la vitesse et la fréquence des pulses de gaz se propageant dans le lit. Mais, ils n'ont pas déterminé les limites du régime. Notons que leur système est considérablement différent du notre : du fait du courant vers le bas, les particules sont fixes à tout instant. Le terme pulsé s'applique aux passages de zones successivement riches en liquide puis en gaz. Il existe de nombreuses autres références traitant de la détection des régimes pulsés en lit ruisselant (l'équipe de Latifi par exemple).

3 Observations visuelles.

Dans un système triphasique, on a observé le régime piston solide dans une colonne de 0.1 m de diamètre avec des particules de 3 mm de diamètre en présence ou non d'un additif inhibiteur de coalescence. La vitesse de liquide maximum est 50 mm/s. La vitesse superficielle de gaz va de 3 à 25 mm/s. Le distributeur est décrit dans le chapitre II. On utilise deux configurations pour le distributeur de gaz : avec les trois branches partiellement ouvertes ou avec une seule branche complètement ouverte et les deux autres complètement fermées. La procédure de démarrage utilisée est similaire à celle proposée par Fan (1999) pour éviter les pistons. Celle-ci consiste à fluidiser d'abord le lit de particules par le liquide, puis à ajouter le gaz.

La description physique du phénomène est similaire à celle de Nacef (1988) qui a travaillé dans des conditions très proches de notre étude (colonne de 0.152 m, billes de verre de 3 mm avec un inhibiteur de coalescence). Un bouchon de liquide pousse une partie du lit constituée majoritairement de billes de verre et de gaz vers le haut. Des particules retombent à travers la couche de liquide. Le bouchon de

liquide s'épaissit tandis que la couche de solide devient plus petite. La couche de solide est détruite de façon non symétrique par des bulles le long de la paroi.

On a observé que la présence d'inhibiteur de coalescence permet d'obtenir un régime piston sur une plus grande plage de vitesses de gaz et liquide. Pour certaines vitesses, les bouchons de liquide prennent naissance plus bas, sont plus épais et leur présence est plus régulière. Sans inhibiteur de coalescence, on n'observe pas de pistons avec le distributeur à une branche. Avec le distributeur à trois branches, le régime piston disparaît pour une vitesse de gaz supérieure à 12 mm/s.

Les observations visuelles seront utilisées comme point de repère pour la détection quantitative proposée par la suite avec les mesures de conductivité.

Dans un premier temps, nous allons expliquer en quoi la technique de conductivité est appropriée à la détection de ce genre de régime. Par la suite, nous allons montrer qu'à partir d'une analyse simple, on peut détecter le régime piston et reconstituer la carte du régime. Enfin, une brève étude de l'effet du régime piston sur le transfert de matière liquide – solide et gaz – liquide est réalisée.

4 Montage expérimental.

Le montage utilisé est constitué de la colonne en acrylique décrite dans le paragraphe 2 du chapitre II. Nous ne mentionnons ici que les particularités propres à cette étude.

4.1 Choix d'un inhibiteur de coalescence.

Nacef et coll. (1988 et 1996) ont utilisé 0.5 % et 1 % en poids d'éthanol ainsi que 0.5 % et 1 % en poids de normal et tert-pentanol. Bavarian et Fan (1991a et 1991b) ont également utilisé 0.5 % en poids de tert-pentanol. Ces deux études suggèrent que le régime piston solide sera plus étendu en terme de vitesses de gaz et liquide lorsque la chaîne carbonée des alcools s'allonge. Les résultats de Prakash et coll. (1987, 1991) semblent confirmer cette conclusion. Prakash a étudié l'effet de 29 différents additifs (et parmi eux, des alcools comprenant 1 à 6 atomes de carbone) de concentration 5 à 200 vppm sur la rétention de gaz et sur le transfert de matière gaz – liquide en lit triphasique. La rétention de gaz est un paramètre important. En effet, pour un même débit de gaz, la rétention de gaz augmente si les bulles sont plus petites, et le phénomène de piston est favorisé si les bulles sont de plus petite taille (voir paragraphe 8 sur l'effet de l'inhibiteur de coalescence). En terme de rétention de gaz, les alcools en C₅ et C₆ apportent les meilleurs résultats et l'amélioration diminue quand le nombre de carbones diminue. La concentration optimum est environ 50 ppm en volume.

La solution liquide est une solution saline de chlorure de sodium à 4 % en poids. L'inhibiteur de coalescence ajouté à cette solution pour certaines expériences est du butanol (C₄H₉OH), 100 ppm en poids. L'additif et la concentration utilisés dans cette étude sont proches des conditions optimum pour obtenir une distribution étroite de petites bulles.

4.2 Procédure de démarrage.

Bavarian et Fan (1991a) insistent sur l'importance de la procédure de démarrage des unités industrielles dans le développement du régime piston. La procédure que nous avons utilisée est identique à celle que conseille Fan. On commence tout d'abord avec un système biphasique liquide – solide fluidisé. Ceci permet d'évacuer toute poche d'air susceptible d'être emprisonnée entre les particules ou dans les conduites. On se place ensuite à la vitesse de liquide désirée ; enfin, le gaz est injecté.

4.3 Mesures de conductivité.

4.3.1 Sondes utilisées.

Quatre sondes (sondes 1 et 2, 4 et 5) sont introduites sur 10 mm dans la colonne. L'emplacement des sondes et le dispositif de mesure sont représentés sur la figure 3.1. Les sondes sont diamétralement opposées et disposées sur deux niveaux séparés par 0.2 m. Ces sondes sont constituées d'acier inoxydable recouvert d'une couche isolante sauf sur 10 mm pour la partie active. Une autre sonde (sonde 3) totalement dénudée est incluse dans la colonne entre les deux niveaux (à 0.1 m de chaque niveau) et sert de référence.

Le courant fourni dans le circuit de mesure est un courant alternatif de 60 Hz et 3.6 V. L'utilisation de la tension alternative permet de réduire la polarisation des électrodes. Le potentiel aux bornes d'une résistance en série avec la sonde est mesuré simultanément pour chaque sonde pendant 3 minutes à une fréquence de 1000 Hz. Le signal mesuré est une sinusoïde, et seule l'amplitude est d'intérêt. Par conséquent, le signal est divisé en intervalles de 20 points pour lesquels une sinusoïde est reconstituée et l'amplitude calculée selon une méthode développée par Del Pozo. La procédure de calcul est présentée dans l'annexe A.7a. Cette amplitude est proportionnelle à la conductivité. Le signal utilisé dans les calculs suivants est donc équivalent à un signal de conductivité de fréquence 50 Hz.

4.3.2 Mesure de la rétention sur une section.

Etant donné que la surface de la sonde 3 est beaucoup plus grande que la surface des autres sondes, la sonde 3 est bien moins affectée par les fluctuations locales de conductivité et le courant suit principalement un chemin entre les sondes 1, 2, 4 ou 5 et la sonde 3.

On a vérifié que le bouchon de liquide passant la sonde 3 n'affecte pas la conductivité mesurée par les autres sondes. En effet, l'inter-corrélation entre les signaux des sondes 1 et 4 est négative pour une différence de phase nulle. S'il y avait interférence de la sonde 3, l'inter-corrélation entre les signaux des sondes 1 et 4 serait maximale pour une différence de phase nulle, comme la montre la Figure 3.2. Par conséquent, le courant enregistré pour chaque sonde 1, 2, 4, 5, est déterminé par la conductivité du mélange gaz - liquide - solide autour de la sonde considérée et n'est pas perturbée par la conductivité autour de la sonde 3.

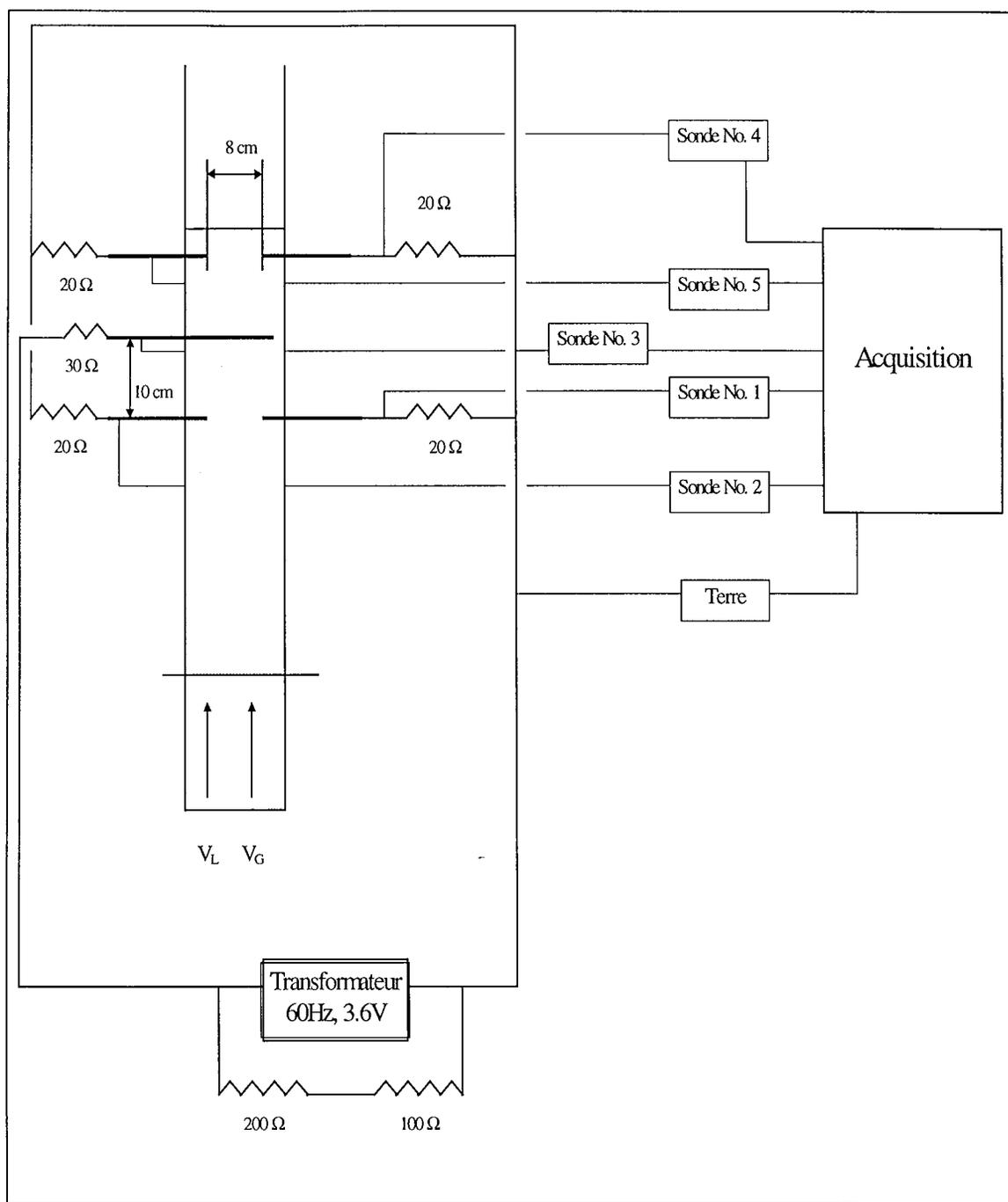


Figure 3.1 : Schéma du montage expérimental avec emplacement des sondes et système d'acquisition.

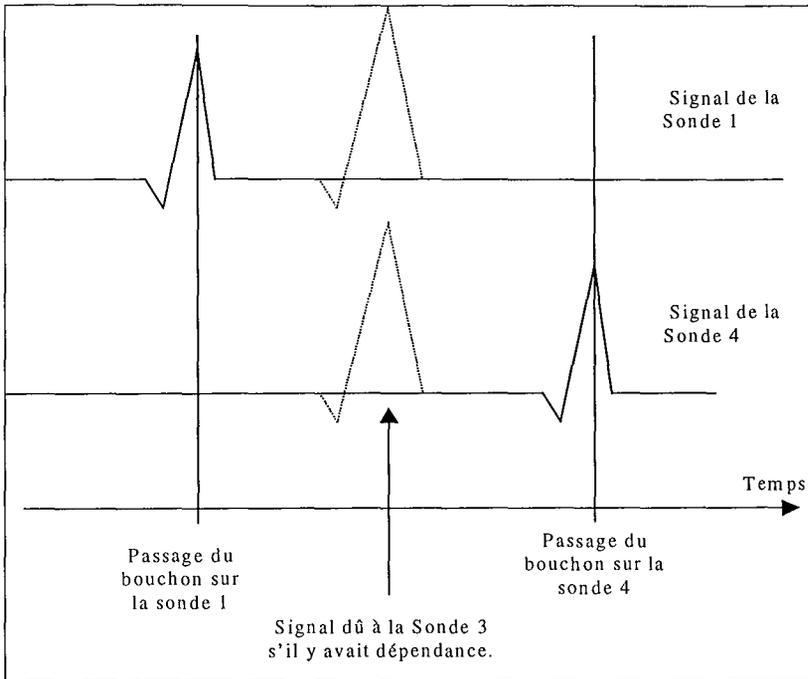


Figure 3.2 : Schéma simplifié du signal des sondes 1 et 4 si la sonde 3 interfère (pointillés) et n’interfère pas (trait plein).

5 Analyse du signal de conductivité.

5.1 Etude préliminaire du signal.

Lorsque le piston monte dans la colonne, les sondes sont mises en contact avec différentes régions du lit. Deux régions sont très importantes. La première est la couche de particules située immédiatement au-dessus du bouchon de liquide. Elle est composée en majorité de particules et de fines bulles de gaz : la conductivité va être faible (figure 3.3b). La seconde région est le bouchon de liquide avec quelques particules qui retombent : la conductivité va être forte (figure 3.3c). La figure 3.3a représente schématiquement comment sont réparties les phases liquide, solide et gazeuse dans un piston. Les Figures 3.3b à 3.3d montrent les différentes zones auxquelles sont soumises les sondes de conductivité lors du passage d’un piston. Ces zones sont également identifiées sur la figure 3.4a.

Le signal de chaque sonde est normalisé par la formule suivante :

$$y_i(t) = \frac{s_i(t) - S_i}{\sigma_i} \tag{3.2}$$

où $s_i(t)$ est l’amplitude du signal de la sonde i au temps t .
 S_i est la moyenne de l’amplitude de la sonde i sur la durée d’acquisition.
 σ_i est l’écart-type du signal de la sonde i sur la durée d’acquisition.

Le signal normalisé sera positif si la conductivité est plus forte que la moyenne et négatif lorsque la conductivité est plus faible que la moyenne. La Figure 3.4a montre le signal normalisé de la sonde 1.

On distingue le passage de zones à faible conductivité (correspondant à la figure 3.3 b) suivies de zones à forte conductivité (figure 3.3c).

En combinant les signaux de deux sondes diamétralement opposées, on amplifie le signal des bouchons qui occupent toute la section de la colonne. En effet, on ne souhaite pas prendre en compte des grosses bulles qui atteindraient une sonde ou l'autre sans être des pistons. Les différentes combinaisons suivantes peuvent être utilisées.

$$SS_1(t) = y_1(t) + y_2(t) \text{ est la somme des signaux.} \quad (3.3)$$

$$SS_2(t) = y_1(t) * |y_1(t)| + y_2(t) * |y_2(t)| \text{ est la somme des carrés des signaux.} \quad (3.4)$$

$$SS_3(t) = \text{Max} [SS_2(t); 0] \text{ est la somme positive des carrés.} \quad (3.5)$$

La Figure 3.4b montre que la somme des carrés est plus pointue que la somme des signaux et réduit le bruit de haute fréquence présent dans le signal de la sonde seule. On s'attend donc à ce que l'analyse des combinaisons SS_2 ou SS_3 soit plus précise que celle du signal seul ou de la combinaison SS_1 sans pour autant être différente ; ce que nous montrons dans les paragraphes 5.3 et 5.4.

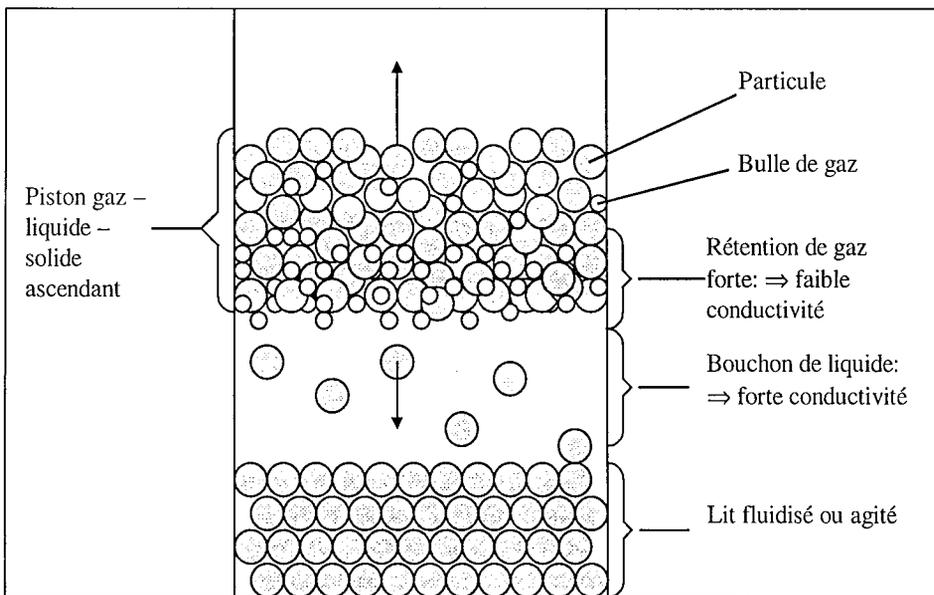


Figure 3.3a : Visualisation des différentes régions observées lors du régime piston solide.

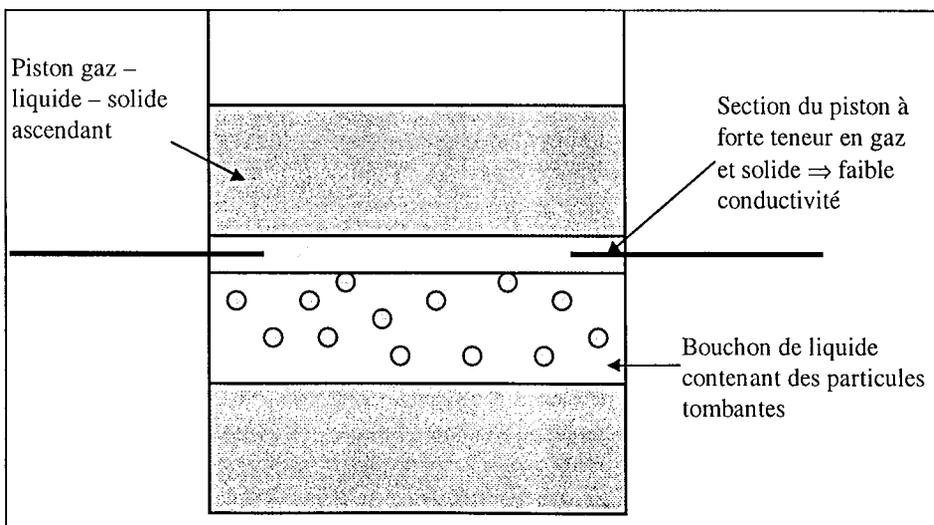


Figure 3.3b.

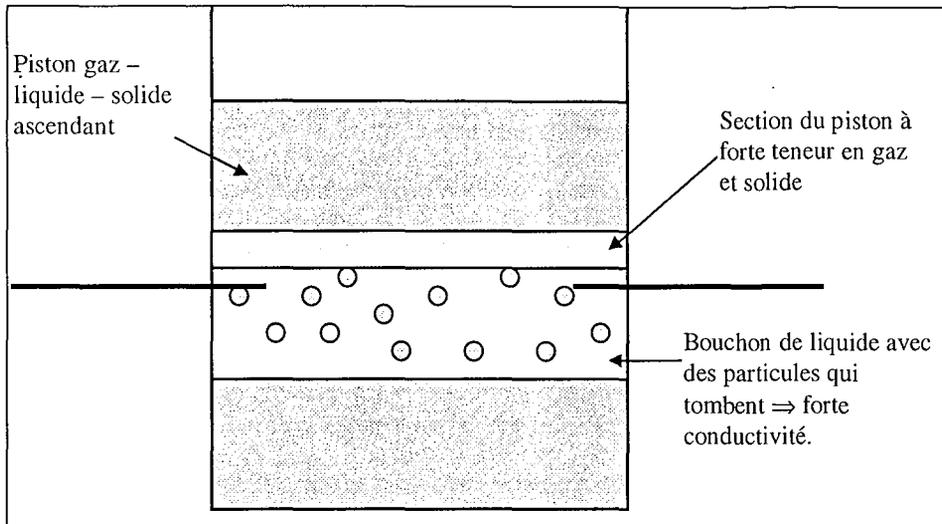


Figure 3.3c.

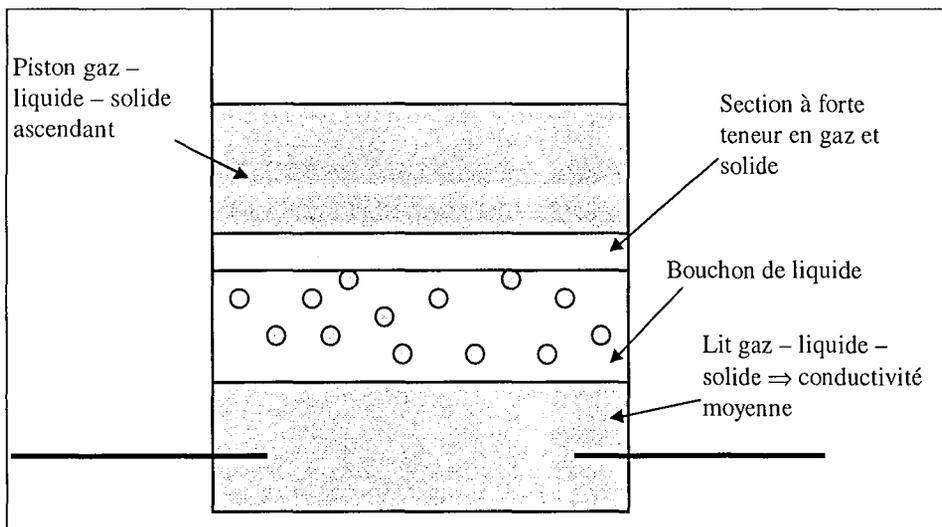


Figure 3.3d.

Figure 3.3b à d : Mouvement relatif du piston de solide et du bouchon liquide par rapport aux sondes lors du régime piston solide.

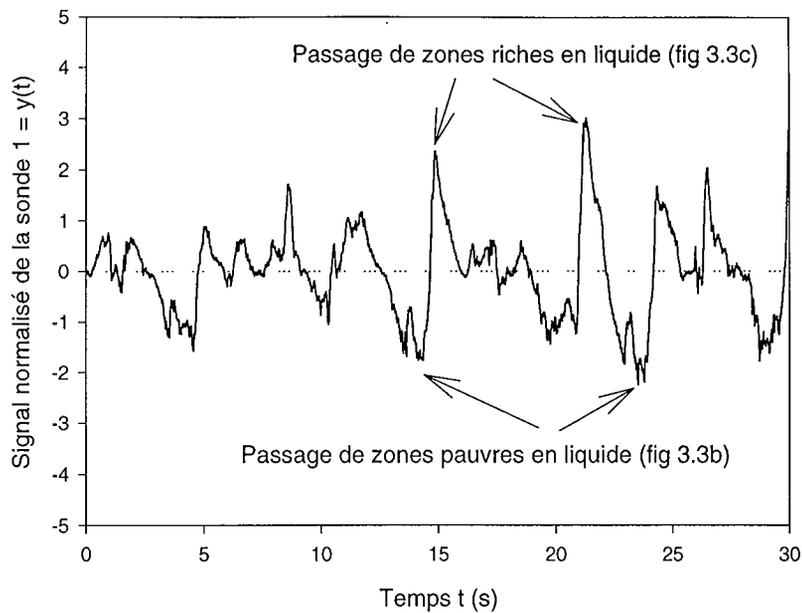


Figure 3.4a : Signal normalisé de la sonde 1 en présence d'inhibiteurs de coalescence, $V_L=30$ mm/s, $V_G=7.6$ mm/s.

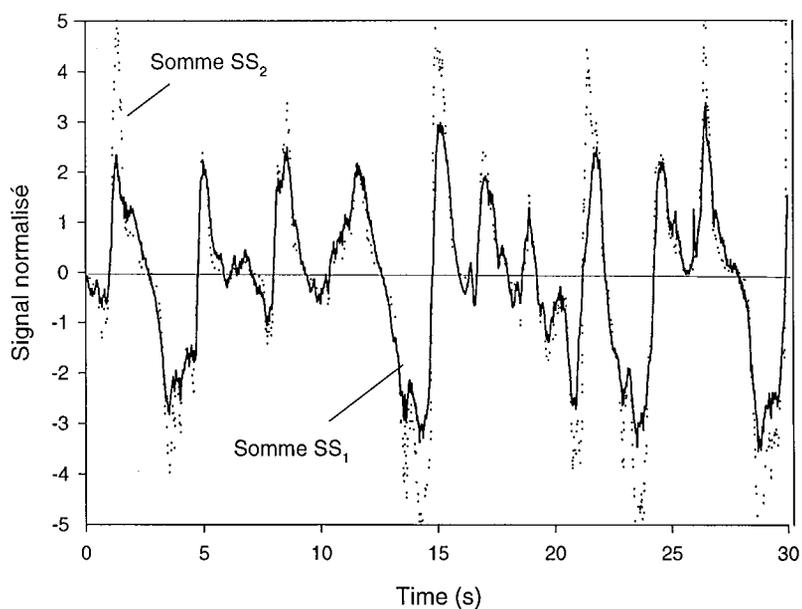


Figure 3.4b : Comparaison des deux combinaisons des signaux des sondes 1 et 2 en présence d'inhibiteurs de coalescence, $V_L=30$ mm/s, $V_G=7.6$ mm/s.

5.2 Analyse du caractère spatio-temporel du phénomène.

L'apparition des bouchons de liquide nous avait d'abord paru périodique. C'est pourquoi, nous avons utilisé les techniques d'analyse de signal connues comme les corrélations. Une auto - corrélation a été faite sur le signal des sondes 1 et 5 (Figure 3.5a) et ne permet d'obtenir aucune information formelle sur le fréquence du phénomène. Ceci montre que le régime piston décrit dans cette étude, est plus complexe que celui obtenu par Tsochatzidis et Karabelas (1995) en lit triphasique à cocourant vers le bas pour lequel l'analyse par corrélations a permis de déduire la fréquence des pistons.

De même, une analyse des spectres de fréquence ne permet pas de faire ressortir une fréquence particulière. La Figure 3.5b montre le spectre de fréquence entre 0 et 1 Hz du signal de la sonde 1 dans deux cas : avec et sans pistons. Dans les deux cas, la puissance correspondant à des fréquences supérieures à 1 Hz est négligeable. Dans le cas où le régime piston est présent, on peut distinguer une région de fréquences (entre 0.2 et 0.4 Hz) où la puissance est plus importante, mais il n'y a pas de fréquence dominante. On en vient à la conclusion qu'un phénomène récurrent existe bien. Cependant, il n'est pas strictement périodique mais cyclique. Cela signifie que le phénomène se répète régulièrement, mais pas toujours avec le même intervalle de temps entre deux pistons. Nous allons donc nous concentrer sur des méthodes plus appropriées aux phénomènes cycliques : l'analyse du coefficient de variation du signal divisé en intervalles de temps t_{chunk} et l'analyse de Hurst. L'analyse par le coefficient de variation permet la détection du régime piston. L'analyse de Hurst constitue également un outil de détection du régime piston. Par ailleurs, l'analyse de Hurst permet d'accéder à un temps moyen de cycle.

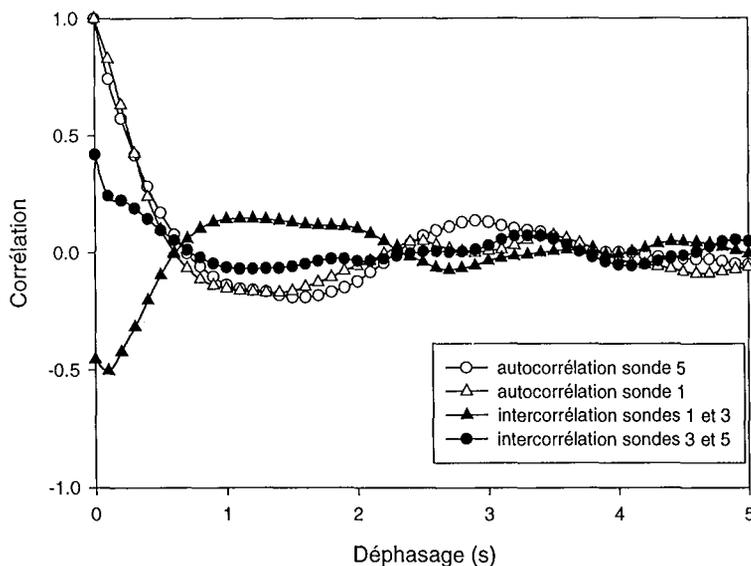


Figure 3.5a : Auto - corrélations du signal de la sonde 1 et de la sonde 5. Inter-corrélations entre les signaux des sondes 1, 3 et 5. Distributeur 3 branches, sans inhibiteurs de coalescence, $V_L = 31$ mm/s, $V_G = 3.7$ mm/s.

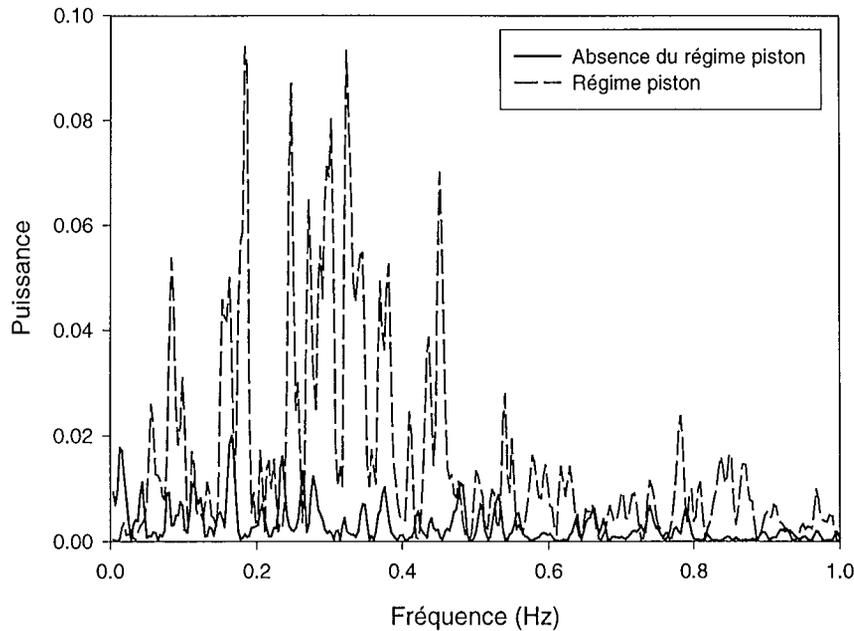


Figure 3.5b : Spectres de puissance du signal lors du régime piston ($V_L=30$ mm/s, $V_G=8.6$ mm/s, distributeur à trois branches) et sans pistons ($V_L=30$ mm/s, $V_G=10.4$ mm/s, distributeur à une branche) en présence d'inhibiteurs de coalescence.

5.3 Coefficient de variation.

5.3.1 Définition.

Le coefficient de variation montre comment le signal varie autour de sa moyenne. Il est égal au rapport de l'écart-type à la moyenne du signal. La division par la valeur moyenne est une normalisation. On peut ainsi comparer plusieurs signaux qui n'ont pas la même valeur moyenne. Dans le cas de l'utilisation d'un signal normalisé, on utilise l'écart-type (tous les signaux normalisés ont la même moyenne : zéro). Si le coefficient de variation est fort, cela signifie que les fluctuations du signal (et par conséquent du phénomène mesuré) sont importantes.

5.3.2 Effet de la durée d'acquisition.

Afin de pouvoir appliquer cette étude à des mesures en ligne, il est nécessaire d'optimiser le temps de mesure. La perturbation engendrée par les pistons est du type passage de vagues. Un temps d'acquisition trop court ne sera pas représentatif (on veut au moins un événement par acquisition) et risque d'aboutir à de fausses conclusions. On ne souhaite pas non plus perdre du temps en mesures inutiles. Il est fort probable que chaque système pistonnant ait un temps de cycle différent. Il faut donc mettre au point une méthode qui permette de déceler le temps d'acquisition minimal pour une détection correcte du phénomène.

Définition des coefficients de variation c_v et C'_v . Condition limite du régime.

Le signal est divisé en intervalles de temps égaux t_{chunk} . Le coefficient de variation c_v est calculé pour chaque intervalle t_{chunk} puis on calcule la moyenne C'_v des c_v . Quand t_{chunk} augmente, la valeur de C'_v augmente jusqu'à une valeur asymptotique (figure 3.6). En effet, la valeur de C'_v augmente quand le régime piston est plus prononcé. Dans la suite de l'étude, on utilise $t_{\text{chunk}} = 5$ s. Cette valeur est la valeur utilisée dans tout le reste de l'étude.

On a choisi $C'_{v \text{ crit}} = 0.04$ comme limite en deçà de laquelle le régime piston solide n'est pas présent. Ce choix a été fait à partir d'observations visuelles dans les cas les plus flagrants, puis on a vérifié pour toutes les conditions de la présente étude, que les observations visuelles s'accordent avec cette valeur. Selon la Figure 3.7a, il n'y a pas de pistons pour $V_L = 44$ mm/s. Pour $V_L = 30$ et 36 mm/s, C'_v (et donc la force du régime piston) diminue avec une vitesse de gaz croissante jusqu'à atteindre la valeur limite où les pistons disparaissent. La figure 3.7b compare le coefficient de variation obtenu avec la combinaison SS₃ des sondes 1 et 2, et avec les sondes 1 et 2 séparément. On montre que les conclusions sont identiques quel que soit le signal ou les combinaisons de signaux utilisés.

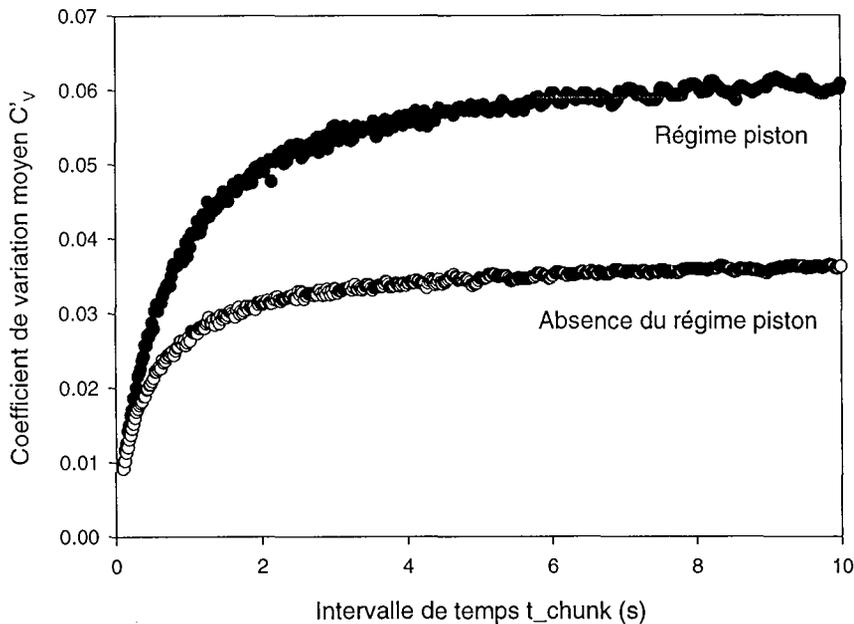


Figure 3.6 : Dépendance du coefficient de variation moyen C'_v en fonction de l'intervalle de temps t_{chunk} choisi pour calculer les coefficients de variation instantanés c_v . En présence d'inhibiteur de coalescence avec le distributeur à une branche et $V_L=30$ mm/s : sans pistons : $V_G = 12.3$ mm/s, avec pistons : $V_G = 8.6$ mm/s. Combinaison de sondes SS₃.

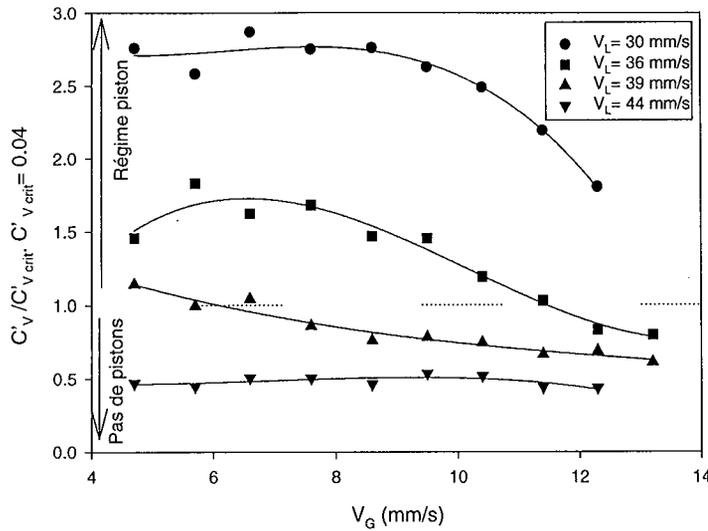


Figure 3.7a : Coefficient de variation moyen C'_v calculé sur les combinaisons SS_3 des sondes 1 et 2. Comparaison par rapport au coefficient de variation critique (0.04), en présence d'inhibiteurs de coalescence et avec le distributeur à trois branches

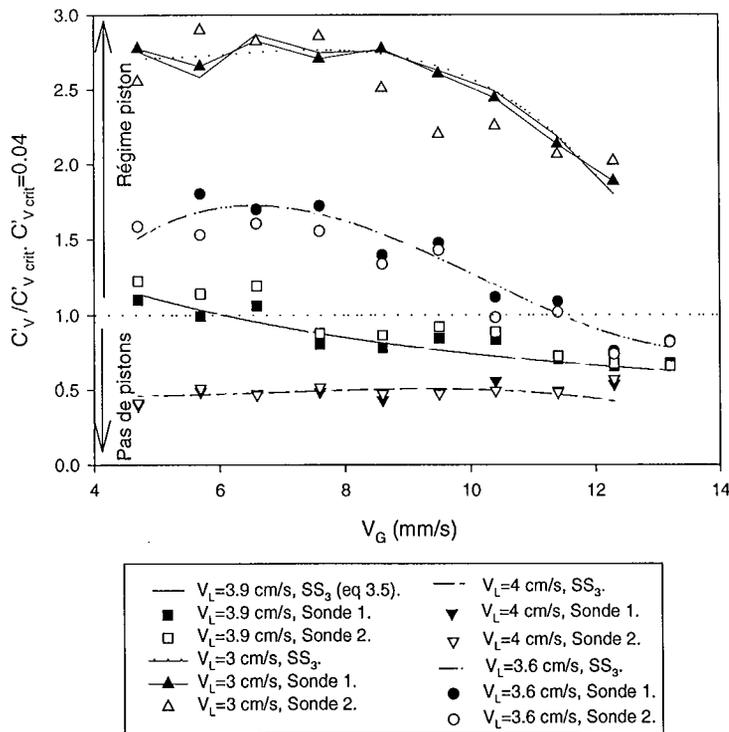


Figure 3.7b : Rapport du coefficient de variation moyen C'_v par rapport au coefficient de variation critique (0.04). Comparaison des résultats obtenus avec la sonde 1 seule, la sonde 2 seule et la combinaison SS_3 .

Discussion sur le choix de la durée d'acquisition.

Le choix de 5 s pour t_{chunk} est plus ou moins arbitraire, et on a vu que la valeur de C'_v en est affectée. La valeur de 5 s a été choisie pour différencier au maximum entre les régimes fortement pistonnants et faiblement pistonnants. La Figure 3.8 montre la probabilité que c_v soit supérieur à la limite fixée pour le régime piston ($C'_{v\text{crit}} = 0.04$) pour différentes valeurs de t_{chunk} en présence d'inhibiteurs de coalescence. Une forte probabilité indique de fortes fluctuations dans chaque intervalle t_{chunk} , et donc la présence de pistons dans de nombreux intervalles. La Figure 3.9 montre comment le coefficient de variation c_v calculé pour $t_{\text{chunk}} = 5$ s varie pendant la durée d'acquisition. Dans des conditions où le régime piston est fort, c_v est toujours supérieur à 0.04. Dans des conditions où le régime piston existe mais n'est pas très fort, certains intervalles présentent un c_v supérieur à 0.04, d'autres inférieur. Cela montre qu'il existe des périodes de 5s pendant lesquelles la sonde détecte un piston et des périodes pendant lesquelles la sonde ne détecte pas de piston ou un piston très faible. Pour des conditions où le régime piston n'existe pas, tous les coefficients c_v sont inférieurs à 0.04. Les pistons diffèrent des autres fluctuations parce qu'ils s'apparentent à des vagues qui circulent dans la colonne. La valeur de t_{chunk} ne doit pas être inférieure à la longueur du cycle, sinon, il n'est pas sûr que le piston apparaisse dans un intervalle t_{chunk} . La durée d'acquisition doit donc être suffisamment grande pour inclure un nombre significatif d'intervalles t_{chunk} et pour que les valeurs de c_v soient représentatives du régime. On suggère de choisir comme temps minimal d'acquisition 60s, ce qui correspond à 15-20 cycles, en tenant compte des Figures 3.8 et 3.9.

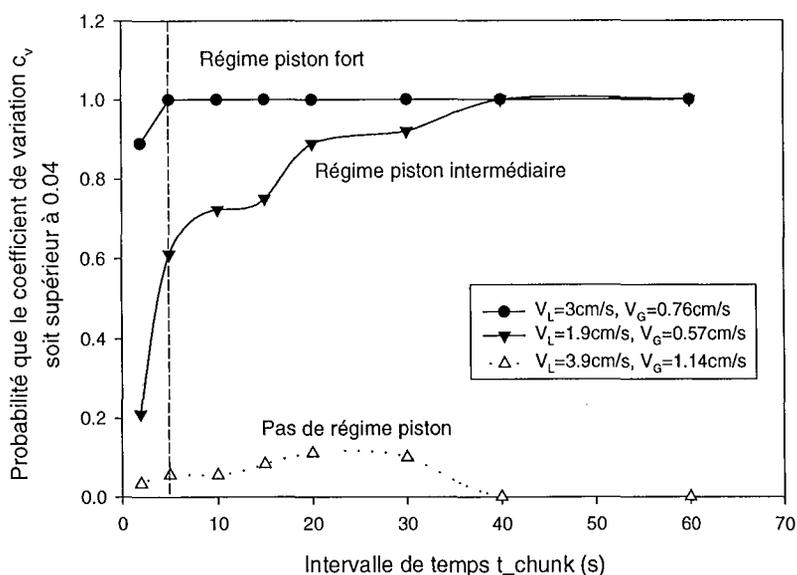


Figure 3.8 : Probabilité que la valeur instantanée c_v calculée sur différents intervalles de temps t_{chunk} soit supérieure à 0.04 ($=C'_{v\text{crit}}$). En présence d'inhibiteurs de coalescence et avec le distributeur à trois branches.

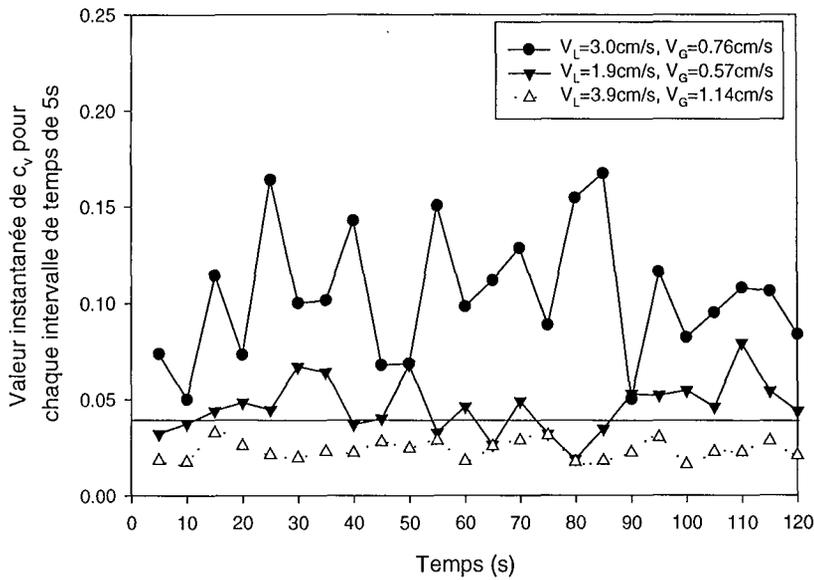


Figure 3.9 : Valeur instantanée du coefficient de variation c_v pour chaque intervalle de temps de 5 s, en présence d'inhibiteurs de coalescence et avec le distributeur à trois branches.

5.4 Analyse de Hurst : V statistique.

Nous remercions L.A. Briens pour avoir réalisé les calculs de V statistique vs τ .

Une des limitations de l'analyse par le coefficient de variation est sa dépendance par rapport au temps t_{chunk} choisi pour le calcul. L'analyse par V statistique ne met en cause aucun paramètre externe. Hurst (1951) introduit le concept de V statistique pour décrire un phénomène cyclique : les crues du Nil. Un phénomène cyclique se répète à intervalles de temps réguliers mais non égaux. L'analyse par V statistique a été appliquée à une variété de problèmes de génie chimique avec succès par Briens et coll. (1997a, 1997b, 1997c et 1997d). V statistique est caractéristique de la cyclicité d'un phénomène. Pour un phénomène complètement aléatoire, V statistique est une constante. Pour un phénomène périodique, V statistique aura la forme d'un dirac. Pour un phénomène cyclique, V statistique présente un maximum. La procédure de calcul utilisée dans cette étude est présentée dans Briens et coll. (1997d). On peut en trouver un bref aperçu dans l'annexe A.7b.

V statistique est une fonction de $\Delta\tau$ ou τ , un intervalle de temps de calcul. Lorsqu'un signal est cyclique (a fortiori périodique), la fonction V statistique présente un maximum V_{max} en fonction de τ . Le temps τ_{max} pour lequel on obtient le maximum du pic représente le temps de cycle moyen (autre avantage de la méthode V statistique). On peut effectuer cette analyse sur le signal normalisé ou sur toute autre combinaison mentionnée auparavant. La Figure 3.10 représente la fonction V statistique pour la combinaison SS_3 des sondes 1 et 2. En présence d'inhibiteur de coalescence pour le distributeur à trois branches, on a clairement un phénomène cyclique à $V_L = 30$ et 36 mm/s. Pour

$V_L = 44 \text{ mm/s}$, la fonction V statistique est monotone décroissante : il n'y a pas de phénomène cyclique. La figure 3.10 montre également que V_{\max} est plus faible pour $V_L = 36 \text{ mm/s}$ que pour $V_L = 30 \text{ mm/s}$. La valeur de V_{\max} semble donc être une mesure de la force et la régularité du phénomène cyclique. On définit la force d'un phénomène cyclique par sa proximité du régime périodique : le phénomène se répète plus périodiquement, et il est plus stable. La figure 3.11 compare la même fonction pour le signal normalisé de la sonde 1, et pour la combinaison SS₃ des sondes 1 et 2 dans un cas avec pistons et sans pistons. Les courbes sont similaires et les maxima coïncident. On remarque que les courbes pour la combinaison sont plus lisses et présentent moins de points aberrants que pour la sonde seule. Mais dans l'ensemble, le signal d'une sonde seule ou de la combinaison de deux sondes n'influence pas le résultat final.

De la même façon que l'on a déterminé une valeur limite pour le coefficient de variation, on pose $V_{\max \text{ crit}} = 8 \text{ s}^{-0.5}$ comme limite en deçà de laquelle il n'y a pas régime piston. La figure 3.12 présente V_{\max} en fonction de V_G pour plusieurs vitesses de liquide. On peut comparer la figure 3.12 à la figure 3.7a basée sur l'analyse du coefficient de variation. Dans les deux cas, on tire les mêmes conclusions quant aux limites du régime piston pour ces conditions. L'avantage majeur de la méthode V statistique est qu'un faible changement de la moyenne du signal de conductivité ou l'état de corrosion des sondes n'a pas d'influence sur la valeur de V statistique. Cette technique est donc applicable dans les systèmes industriels où, souvent, les propriétés des différentes phases en présence évoluent au cours du temps et en fonction du taux de conversion. Les vitesses de gaz et de liquide peuvent ainsi être ajustées en temps réel.

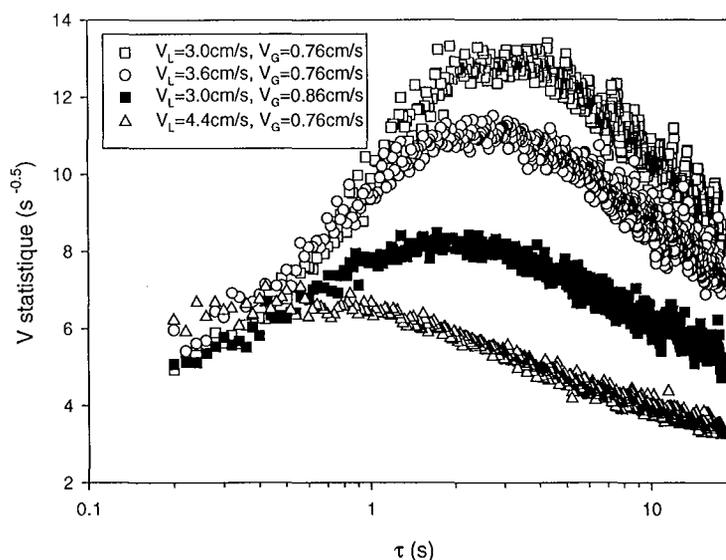


Figure 3.10 : V statistique en fonction de τ en présence d'inhibiteurs de coalescence. Les symboles blancs représentent le distributeur à trois branches. Les symboles noirs représentent le distributeur à une branche.

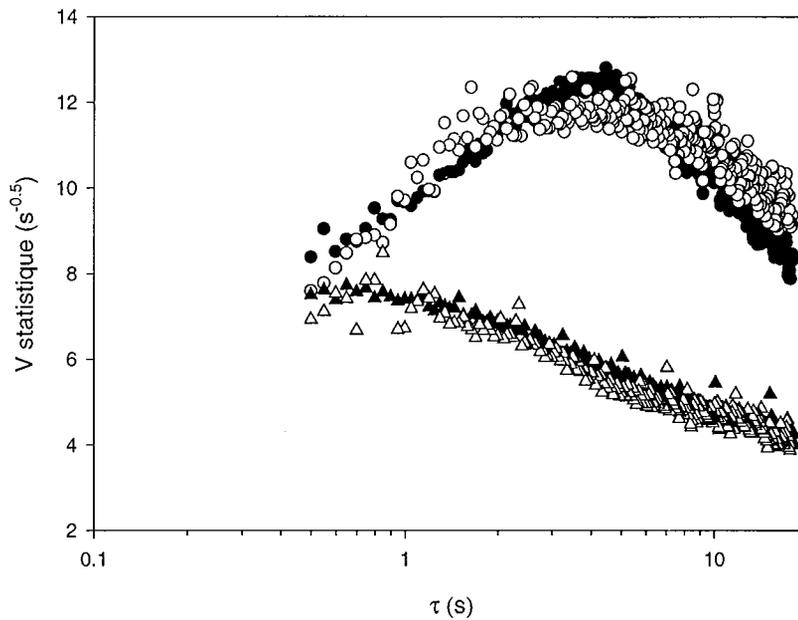


Figure 3.11 : Comparaison des courbes de V statistique calculé sur le signal brut de la sonde 1 et pour la somme SS_3 des sondes 1 et 2, en présence d'inhibiteurs de coalescence. Les symboles noirs représentent la somme SS_3 , les symboles ouverts représentent le signal de la sonde 1.
 Ronds : $V_L=24.3$ mm/s, $V_G=5.7$ mm/s, distributeur à trois branches.
 Triangles : $V_L=35.6$ mm/s, $V_G=9.5$ mm/s, distributeur à une branche.

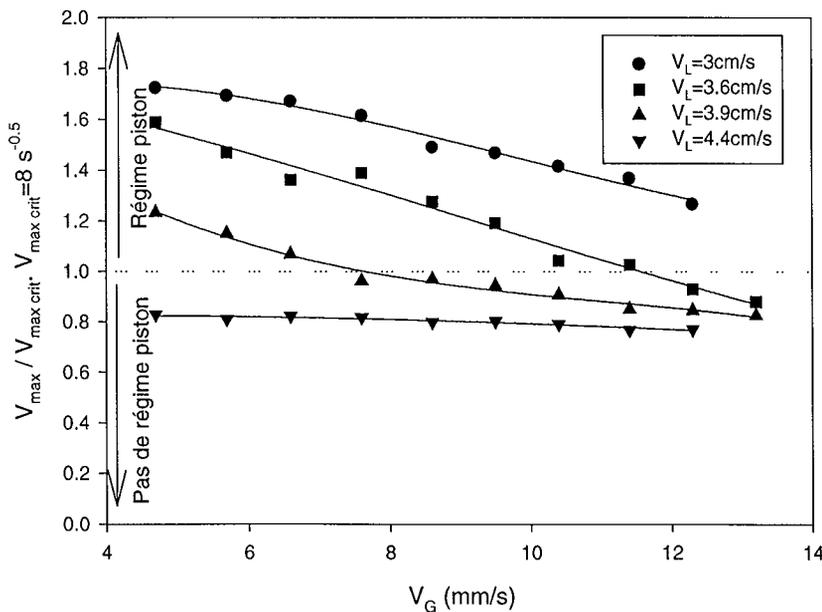


Figure 3.12 : Rapport $(V_{max} / V_{max\ crit})$ calculé pour la combinaison SS_3 des sondes 1 et 2 en présence d'inhibiteurs de coalescence et avec le distributeur à trois branches.

6 Application de ces méthodes à d'autres modes de détection.

Nous montrons dans cette section que les méthodes d'analyse précitées sont applicables à d'autres techniques de mesure. Afin de détecter le régime piston solide en écoulement triphasique, la technique de mesure doit être sensible soit à la hauteur du lit, soit aux différentes phases présentes. La conductivité est une technique qui différencie la présence de phases électriquement conductrices, comme la phase liquide, par rapport aux phases non conductrices comme les phases gazeuse ou solide. Nous allons proposer un exemple de chaque type.

6.1 Mesure de la présence du lit avec un laser.

On a appliqué l'analyse de V statistique à des mesures optiques effectuées au-dessus du lit. Le faisceau d'un laser est collecté sur un récepteur. Lorsque le lit monte, poussé par le bouchon de liquide, les particules obstruent le rayon laser et le signal est coupé. Plus le piston s'élève (piston plus stable), plus le signal sera coupé longtemps. Avec ce mode de détection, la réponse d'un laser est de type binaire non / oui. Le type de courbe obtenue par V statistique est le même que pour le signal de conductivité. Comme le montre la Figure 3.13, le temps de cycle moyen est environ 2.5 s, du même ordre de grandeur que le temps de cycle obtenu avec les mesures de conductivité (voir paragraphe 7.2). On pourrait donc appliquer une technique optique de ce genre pour la détection du régime piston solide.

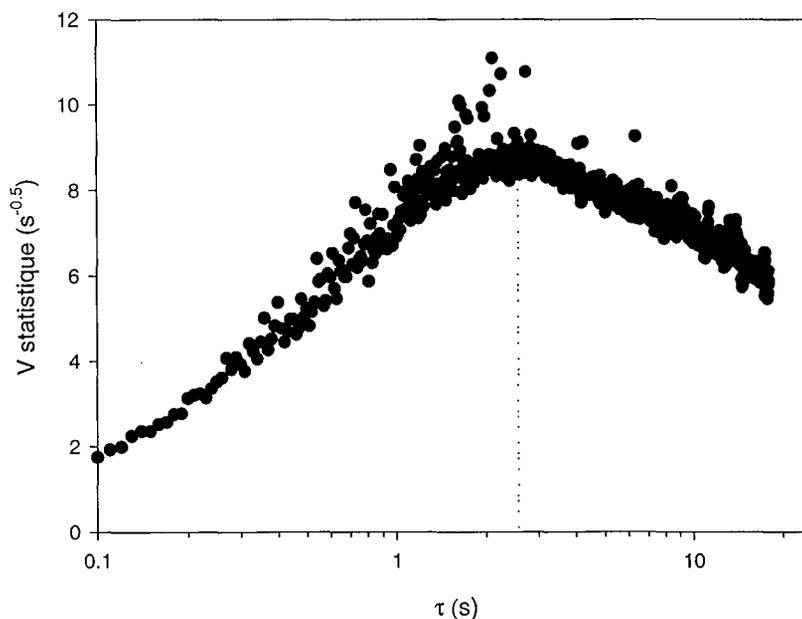


Figure 3.13 : V statistique calculé sur les mesures de laser sans inhibiteurs de coalescence, $V_L=30$ mm/s et $V_G=6.6$ mm/s.

6.2 Utilisation de sondes électrochimiques pour la détection des phases.

Nous avons utilisé les sondes électrochimiques de transfert de matière global décrites au chapitre II, figure 2.4b. Huit sondes sont placées tous les dix centimètres dans le lit et dans le franc-bord. La sonde la plus basse est située 0.15 m au-dessus du distributeur. Cette expérience a été réalisée bien après le reste de l'étude sur le régime piston solide. Nous avons utilisé deux hauteurs de lit : environ 55 cm pour comparaison avec les mesures de conductivité et 70 cm pour étudier l'effet de la hauteur de lit. La vitesse de liquide est constante et égale à 29 mm/s. La vitesse de gaz varie de 3 à 24 mm/s. Environ 100 ppm de butanol sont ajoutés à la solution de chlorure de sodium afin de diminuer le caractère coalescent de l'eau. L'acquisition se fait pendant 4 minutes à une fréquence de 100 Hz. Un temps t_{chunk} de 5s est choisi pour lequel c_v est calculé. La moyenne C'_v sur le temps total d'acquisition est calculée. V statistique est également calculé suivant la méthode décrite en annexe A.7b. V_{max} est utilisé pour déterminer le caractère cyclique du phénomène.

6.2.1 Comparaison avec les mesures de conductivité.

La hauteur de lit est environ 55 cm, ce qui correspond à la hauteur de lit pour les expériences réalisées avec les sondes conductimétriques.

La figure 3.14a représente C'_v en fonction de la hauteur de la sonde pour les différentes vitesses de gaz. On remarque que les sondes du bas du lit ne font état d'aucun piston (ce que nous avons observé) quelle que soit la vitesse de gaz. Les sondes présentes dans la partie supérieure du lit et dans le franc-bord réagissent fortement à la présence de pistons. Les sondes situées dans le franc-bord répondent extrêmement bien parce que la présence de pistons implique que le gaz est lâché par pulses dans le franc bord. Le coefficient de transfert de matière est donc affecté.

La figure 3.14b représente C'_v en fonction de la vitesse de gaz pour les différentes sondes pour une hauteur de lit de 55 cm. On remarque que pour les sondes situées dans le bas du lit, la valeur de C'_v est constante, quelle que soit la vitesse du gaz. Nous avons observé que les pistons ne se développent qu'à partir de la sonde située 35 cm au-dessus du distributeur. Pour les sondes situées dans le lit et le franc bord, C'_v diminue quand la vitesse de gaz augmente. La force des pistons semble maximum aux faibles vitesses de gaz. A partir de $V_G = 5$ mm/s, la force des pistons diminue et devient négligeable pour des vitesses de gaz supérieures à 18 mm/s, vitesse à laquelle nous n'observons plus de pistons. Il est donc possible de détecter le régime piston solide grâce à des sondes électrochimiques placées dans le lit ou dans le franc-bord.

Notons que la valeur limite de C'_v pour laquelle on n'a plus de pistons est supérieure à la valeur de 0.04 que l'on a déterminée avec les sondes de conductivité. Dans le cas présent, elle se situe à environ 0.09. Cela prouve que les valeurs limites en deçà desquelles le régime piston n'est pas présent sont spécifiques à la technique de mesure utilisée.

La figure 3.14c représente V_{max} en fonction de la vitesse de gaz pour les différentes sondes placées en bas du lit, en haut du lit et dans le franc-bord. La forme des courbes est identique à celles obtenues

avec le coefficient de variation. Dans le cas présent la valeur critique en deçà de laquelle le régime piston n'existe pas est environ $17 \text{ s}^{-0.5}$. Comme précédemment, les deux analyses peuvent être utilisées pour la détection du régime piston.

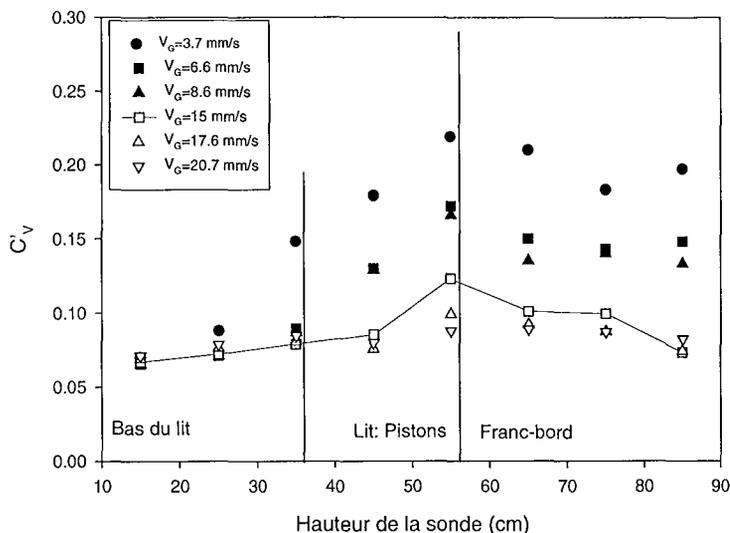


Figure 3.14a : Coefficient de variation C'_v calculé pour les mesures de coefficient de transfert liquide – solide en présence d’inhibiteurs de coalescence, avec le distributeur à trois branches. Lit de 55 cm de hauteur, $V_L = 29 \text{ mm/s}$. C'_v en fonction de la position de la sonde dans le lit.

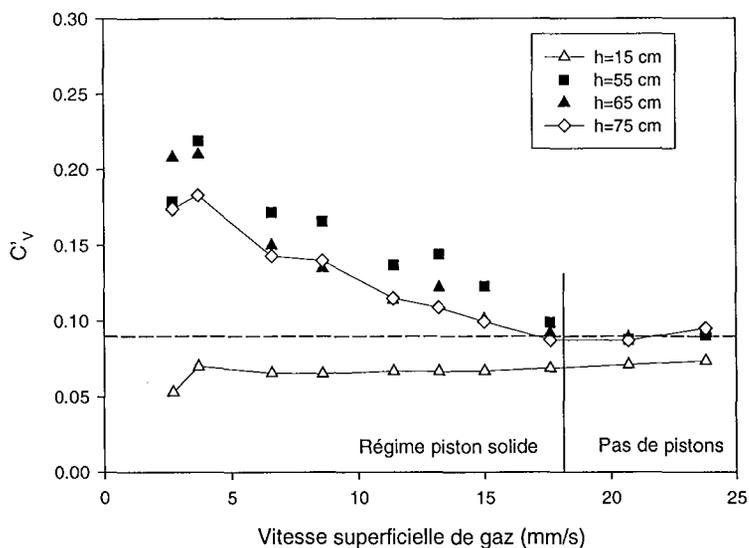


Figure 3.14b : Coefficient de variation C'_v calculé pour les mesures de coefficient de transfert liquide – solide en présence d’inhibiteurs de coalescence, avec le distributeur à trois branches. Lit de 55 cm de hauteur, $V_L = 29 \text{ mm/s}$. C'_v en fonction de la vitesse de gaz.

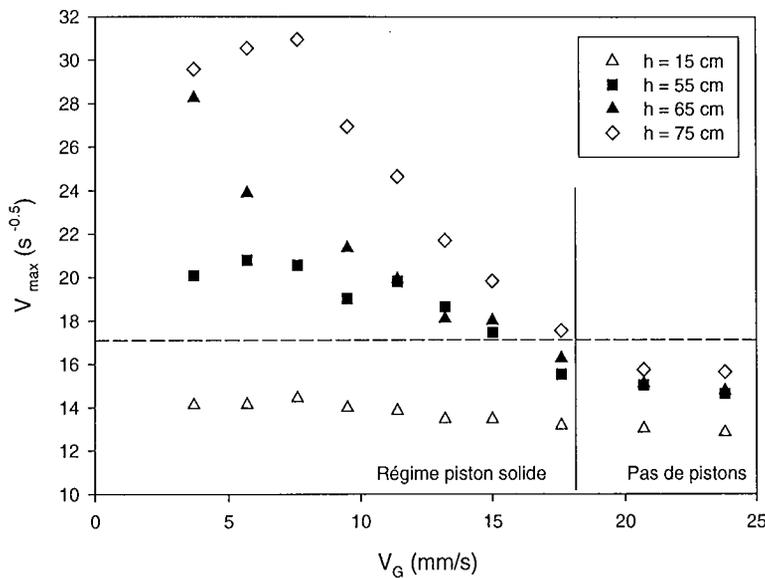


Figure 3.14c : Maximum de V statistique V_{max} calculé pour les mesures de coefficient de transfert liquide – solide en présence d’inhibiteurs de coalescence, avec le distributeur à trois branches. Lit de 55 cm de hauteur, $V_L = 29$ mm/s. V_{max} en fonction de la vitesse de gaz.

6.2.2 Effet de la hauteur de lit.

Bavarian et Fan (1991b) étudient l’effet de la masse de solide sur la stabilité du régime piston. Ils utilisent 3.64 et 7 kg de billes de verre de 1.5 et 2 mm de diamètre (la hauteur de lit est donc à peu près doublée). Ils concluent que le régime piston est plus stable en présence d’une plus grande quantité de solides. Nous avons étudié l’effet d’une faible variation de la hauteur de lit (20%).

La figure 3.15a représente C'_v en fonction de la hauteur de la sonde pour les différentes vitesses de gaz. Les conclusions tirées pour le lit de 55 cm de hauteur sont valables pour le lit de 70 cm. La valeur limite en deçà de laquelle le régime piston n’est pas présent semble être sensiblement la même que pour le lit de 55 cm de hauteur. D’autre part, la vitesse de gaz pour laquelle le régime piston disparaît est identique pour les deux hauteurs de lit. Ces conclusions ne confirment pas les conclusions de Bavarian et Fan (1991b) ; il faut noter cependant que la variation de la hauteur du lit est bien plus faible que celle étudiée par Bavarian et Fan.

La figure 3.15b représente C'_v en fonction de la vitesse de gaz pour les différentes sondes pour une hauteur de lit de 70 cm. Dans ce cas, seules les deux sondes supérieures sont dans le franc-bord. On remarque que le bas du lit n’est pas soumis au régime piston et que les sondes du franc-bord détectent bien le phénomène.

La figure 3.15c représentent les courbes C'_v en fonction de la hauteur relative des sondes par rapport à la hauteur de lit à différentes vitesses de gaz. Les courbes sont sensiblement identiques. On peut

donc en conclure qu'une augmentation de la hauteur du lit de l'ordre de 20% n'influe pas sur la valeur limite de C'_v . Les résultats seraient identiques avec V statistique.

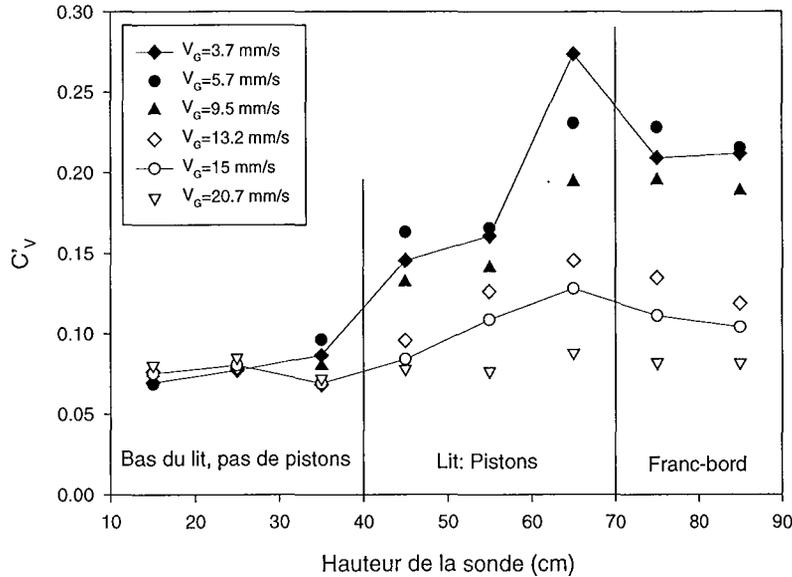


Figure 3.15a : Coefficient de variation C'_v calculé pour les mesures de coefficient de transfert liquide – solide en présence d'inhibiteurs de coalescence, avec le distributeur à trois branches. Lit de 70 cm de hauteur, $V_L = 29$ mm/s. C'_v en fonction de la position de la sonde dans le lit.

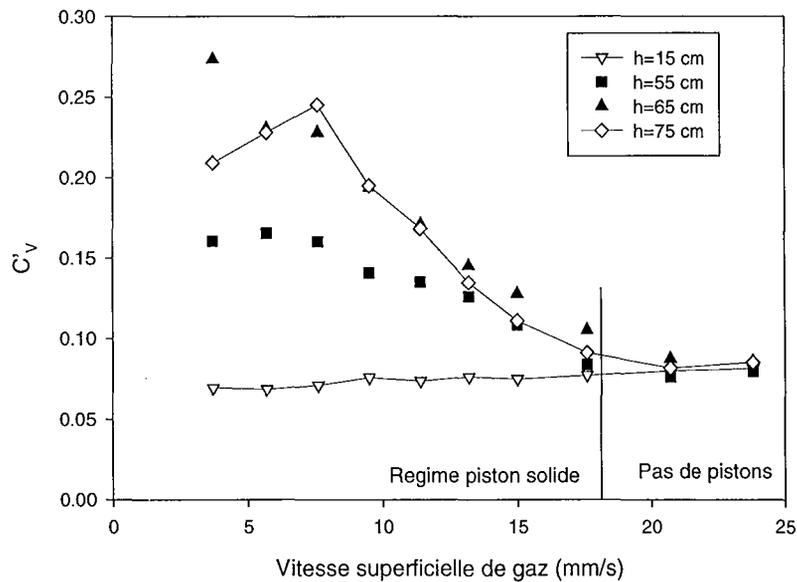


Figure 3.15b : Coefficient de variation C'_v calculé pour les mesures de coefficient de transfert liquide – solide en présence d'inhibiteurs de coalescence, avec le distributeur à trois branches. Lit de 70 cm de hauteur, $V_L = 29$ mm/s. C'_v en fonction de la vitesse de gaz.

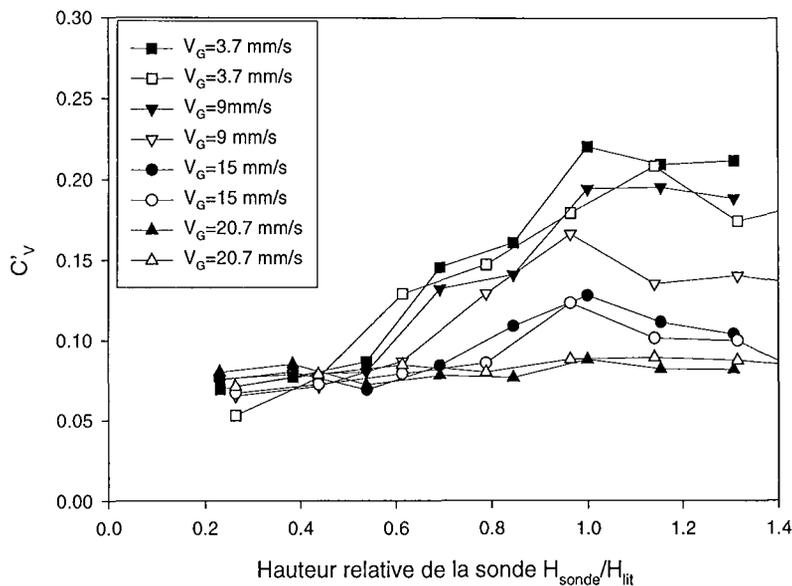


Figure 3.15c : Coefficient de variation C'_v calculé pour les mesures de coefficient de transfert liquide – solide en présence d'inhibiteurs de coalescence, avec le distributeur à trois branches, $V_L = 29$ mm/s. C'_v en fonction de la position relative des sondes dans le lit par rapport à la hauteur du lit.

Les symboles noirs représentent le lit de 70 cm de hauteur. Les symboles blancs représentent le lit de 55 cm de hauteur.

6.3 Conclusion.

Il a été montré que les méthodes d'analyse comme le calcul du coefficient de variation ou V statistique utilisées avec plusieurs types de techniques expérimentales conduisent à des conclusions similaires et permettent la détection du régime piston solide. Les expériences réalisées avec les sondes de transfert de matière permettent de conclure que les valeurs limites de C'_v et V_{max} calculées pour la détection du régime piston sont propres à une technique de mesure et ne varient pas pour une légère augmentation de la hauteur de lit. Il n'est, par ailleurs, pas impossible que le type de système (diamètre, densité et forme des particules, viscosité du liquide, diamètre de la colonne) ait également une influence sur la valeur des paramètres limites. Cette hypothèse devrait être confirmée ou infirmée expérimentalement. Par conséquent, pour une utilisation industrielle, il paraît nécessaire d'effectuer une étude préliminaire au moins spécifique à la méthode de mesure afin de déterminer les valeurs critiques des paramètres V_{max} et C'_v qui seront utilisées pour les mesures en ligne.

L'effet de pulsations sur le transfert de matière fait l'objet du paragraphe 10.

7 Détection du régime.

7.1 Détection du régime piston solide.

La figure 3.16 représente les différents régimes dans un système triphasique avec une solution liquide sans inhibiteur de coalescence. L'accord entre les observations visuelles, l'analyse par le coefficient de variation et par V statistique est satisfaisant. Le régime piston est présent sur une grande plage de vitesse à la limite entre les régimes fluidisé et agité. La frontière lit fluidisé/agité a été établie par Briens et coll. (1997b) dans un système similaire mais avec un distributeur totalement différent.

La figure 3.17 représente le coefficient C'_v de la sonde 1 en trois dimensions pour le distributeur à trois branches sans inhibiteur de coalescence. On s'aperçoit de la non symétrie du phénomène et l'on distingue facilement le pic où le régime piston est le plus prononcé. Si l'on prend les courbes iso- C'_v ou iso- V_{\max} , on obtient les figures 3.18a et 3.18b qui permettent de déterminer la force du régime piston pour une vitesse de gaz et liquide donnée. Par exemple, sans inhibiteur de coalescence, avec le distributeur à trois branches, les pistons les plus forts apparaissent pour $V_L = 30$ mm/s et $V_G = 6-7$ mm/s. L'accord avec les observations visuelles est toujours satisfaisant. En présence d'inhibiteur de coalescence (figure 3.19), la zone de régime piston est bien plus étendue. La zone de plus forte intensité se situe vers $V_L = 28$ mm/s et $V_G = 6$ mm/s soit environ la même zone que pour un système sans inhibiteur. Par contre, la force des pistons est plus forte : V_{\max} atteint des valeurs de $13 \text{ s}^{-0.5}$ avec inhibiteur de coalescence, alors qu'en l'absence d'inhibiteur, V_{\max} n'atteint au maximum que la valeur de $11 \text{ s}^{-0.5}$. Visuellement, nous avons observé que la présence d'inhibiteurs de coalescence rend les pistons plus épais (ils sont donc détruits avec plus de difficulté) et leur passage plus périodique.

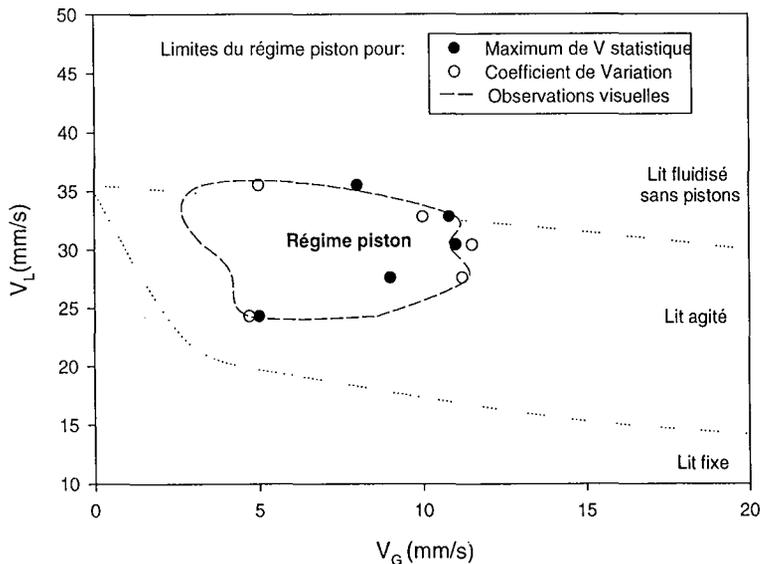


Figure 3.16 : Carte du régime piston sans inhibiteur de coalescence avec le distributeur à trois branches.

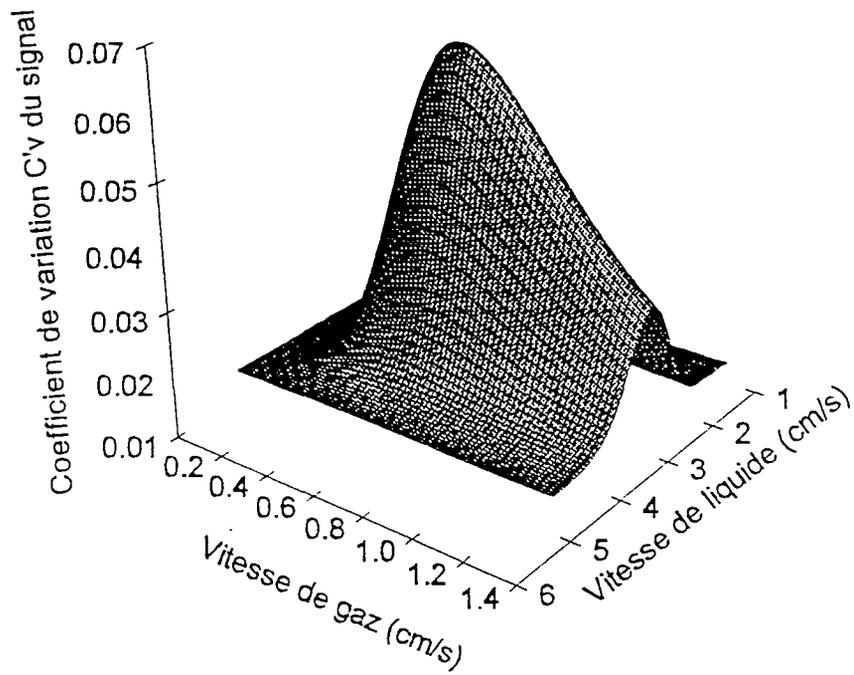


Figure 3.17 : Carte en 3D de C'_v pour la conductivité de la sonde 1 en fonction des vitesses de gaz et liquide. Distributeur à trois branches, sans inhibiteur de coalescence.

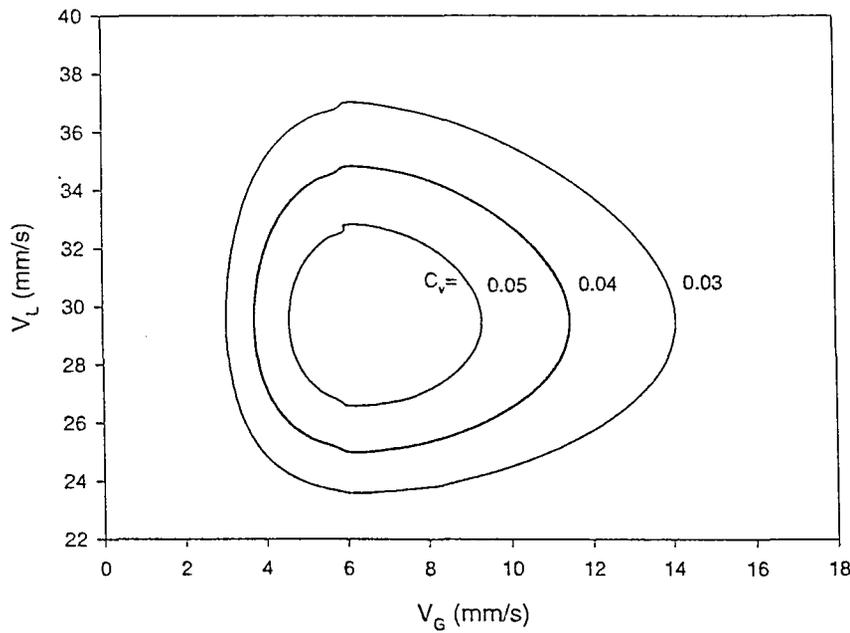


Figure 3.18a : Lignes iso- C'_v sans inhibiteurs de coalescence et avec le distributeur à trois branches.

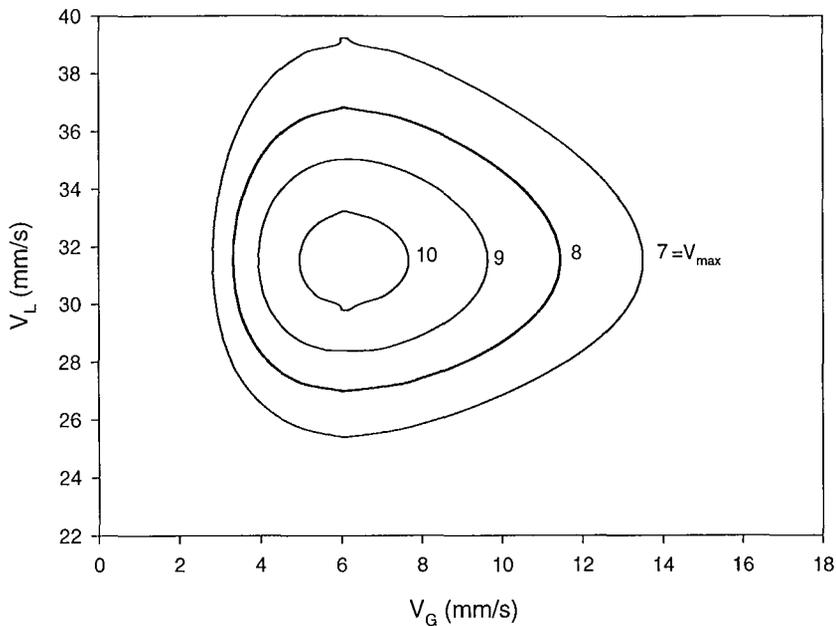


Figure 3.18b : Lignes iso- V_{max} sans inhibiteurs de coalescence et avec le distributeur à trois branches.

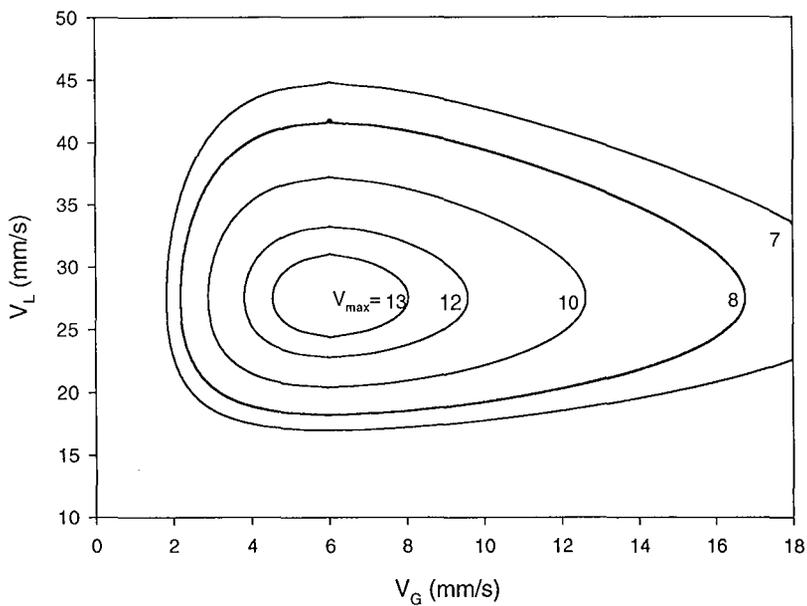


Figure 3.19 : Lignes iso- V_{max} en présence d'inhibiteurs de coalescence et avec le distributeur à trois branches.

7.2 Temps de cycle.

L'autre avantage de l'analyse par V statistique plutôt que par le coefficient de variation est que l'on peut accéder au temps de cycle moyen. En effet, on peut remarquer sur la figure 3.5a que les auto-corrélations ne permettent pas le calcul d'une fréquence de passage des pistons et que les inter-corrélations ne permettent pas de conclure sur la vitesse des pistons. On compare donc les temps de cycle obtenus par V statistique aux temps de cycle mesurés visuellement en comptant le nombre de pistons durant trois minutes. Pour une vitesse de liquide aux alentours de 30 mm/s (pistons les plus forts en l'absence d'inhibiteurs de coalescence), le temps de cycle est environ 2.4 s. Cette valeur correspond à la fréquence 0.4 Hz trouvée par Thiel et Potter (1977) en système gaz – solide, ce qui laisse à penser qu'il y a des similarités entre les phénomènes piston biphasiques et triphasiques. Plus généralement, en présence d'inhibiteurs de coalescence, le temps de cycle observé visuellement est compris entre 2.5 et 3 s.

Le temps de cycle moyen obtenu par l'analyse V statistique est présenté sur la figure 3.20a. Tant que le régime piston est significatif, le temps de cycle moyen est constant quelle que soit la vitesse de gaz. Nous avons rapporté sur la figure 3.20b le temps de cycle calculé en fonction de la vitesse de liquide. La régression linéaire est du type aV_L^b avec $a = 76$ et $b = -0.96$. Il se pourrait donc que l'on ait une relation du type $\tau.V_L = \text{constante}$, mais avec ces données, on ne peut qu'affirmer que le temps de cycle augmente quand la vitesse de liquide diminue. Les valeurs du temps de cycle correspondent, à 25 % près, aux valeurs obtenues visuellement (valeurs visuelles plus importantes). Ce large pourcentage correspond à celui de Lim et coll. (1997) qui a réalisé des mesures de vitesses de bouchons gazeux en lit fluidisé gaz – solide avec pleurage des particules. Les différences non négligeables entre les valeurs visuelles et calculées sont principalement dues à la non précision des mesures visuelles : l'oeil peut ne pas voir des petits pistons que la conductivité peut détecter.

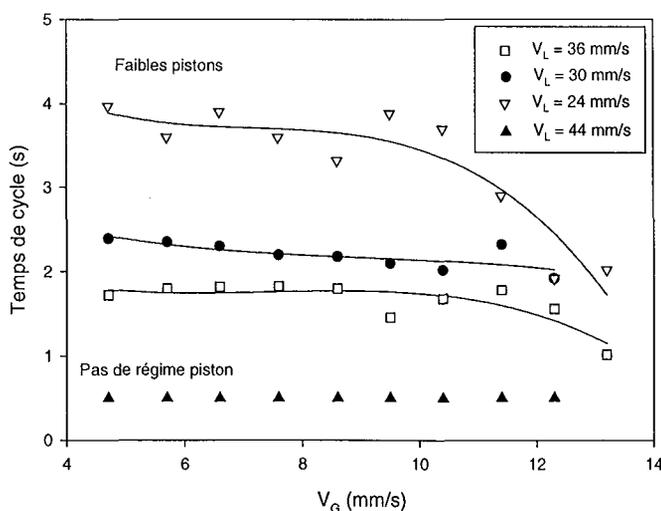


Figure 3.20a : Temps de cycle moyen calculé à partir de V statistique, en présence d'inhibiteurs de coalescence et avec le distributeur à trois branches.

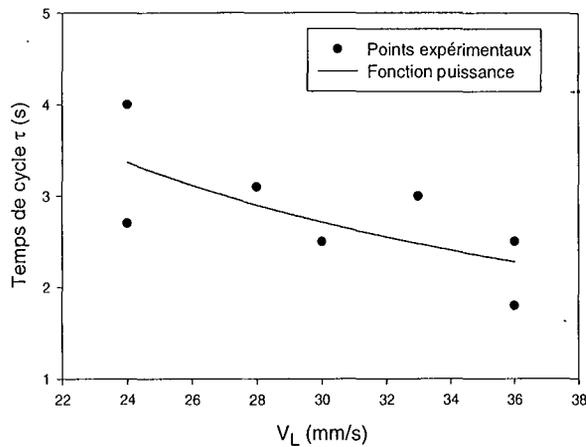


Figure 3.20b : Temps de cycle moyen calculé à partir de V statistique pour différentes vitesses de liquide, en présence d'inhibiteurs de coalescence.

7.3 Vitesse des pistons.

Avec un diamètre de colonne de 10cm, l'équation (3.1) obtenue pour des systèmes biphasiques conduit à des vitesses de l'ordre de 35 cm/s. Les vitesses de pistons observées visuellement se situent entre 5 et 7 cm/s. D'où les conclusions tirées au paragraphe 2.1.

8 Effet de la présence d'inhibiteur de coalescence.

La présence d'inhibiteur de coalescence a un effet sur les limites des régimes en lit fluidisé. Par exemple, la vitesse minimale de fluidisation change. Il en est de même pour les vitesses auxquelles le régime piston apparaît. La figure 3.21 est une carte des régimes en présence d'inhibiteurs de coalescence pour les deux distributeurs considérés dans cette étude. La figure 3.16 montre la même carte sans inhibiteurs de coalescence. On remarque qu'il n'y a pas de régime piston sans inhibiteur de coalescence avec le distributeur à une branche. En présence d'inhibiteur de coalescence et ce même distributeur, il existe une zone de vitesses pour lesquelles des pistons se forment. Avec le distributeur à trois branches et en présence d'inhibiteurs de coalescence, le régime piston est plus étendu (en terme de vitesse). La présence d'inhibiteur favorise le régime piston en empêchant la création de grandes bulles qui ont plus d'énergie et peuvent briser les pistons solides ascendants.

Les inhibiteurs de coalescence ont également un rôle stabilisateur pour le régime piston. En effet, pour les mêmes conditions de vitesse, les valeurs de V_{max} peuvent être doublées, l'augmentation moyenne de V_{max} étant de 50%. Avec un inhibiteur de coalescence, la distribution de taille de bulles est plus étroite, et la taille des bulles plus petite, ce qui favorise la stabilité du phénomène.

Le temps de cycle est légèrement supérieur en présence d'inhibiteurs de coalescence. La fréquence diminue alors que l'amplitude augmente. Il y a moins de pistons mais leur amplitude est plus importante. Le régime est plus stable.

9 Effet du distributeur.

La figure 3.21 montre que les conditions d'apparition du régime piston changent considérablement suivant le type de distributeur utilisé.

Sans inhibiteur de coalescence, le régime piston n'apparaît pas du tout pour le distributeur à une branche. Dans le cas du distributeur à trois branches, de l'eau pénètre dans les branches et crée une résistance non constante au débit de gaz. Le lit fluidisé ne fait qu'accroître les pulses résultants.

En présence d'inhibiteur de coalescence, V_{\max} est 20 à 100 % supérieur pour le distributeur à trois branches que pour le distributeur à une branche. L'augmentation moyenne est environ 70%. L'effet du distributeur est donc tout aussi primordial que la présence d'inhibiteurs de coalescence.

Pour les études réalisées par Nacef et coll. (1988) et Bavarian et Fan (1991a et 1991b), le régime piston a été obtenu en présence d'inhibiteurs de coalescence et avec un distributeur très efficace en terme de taille de bulles. Leur interprétation du phénomène est que la présence d'une distribution de tailles de bulles étroite avec des bulles approchant la taille des particules solides favorise le régime piston. Notre étude montre que le régime piston peut également survenir avec un « mauvais » distributeur de gaz qui ne peut assurer une distribution de taille bulles ni étroite, ni stable sur la section de colonne. Le distributeur de l'étude présente est plus proche d'un distributeur utilisé dans l'industrie où la perte de charge doit être minimisée et le distributeur doit être flexible en terme de débits requis.

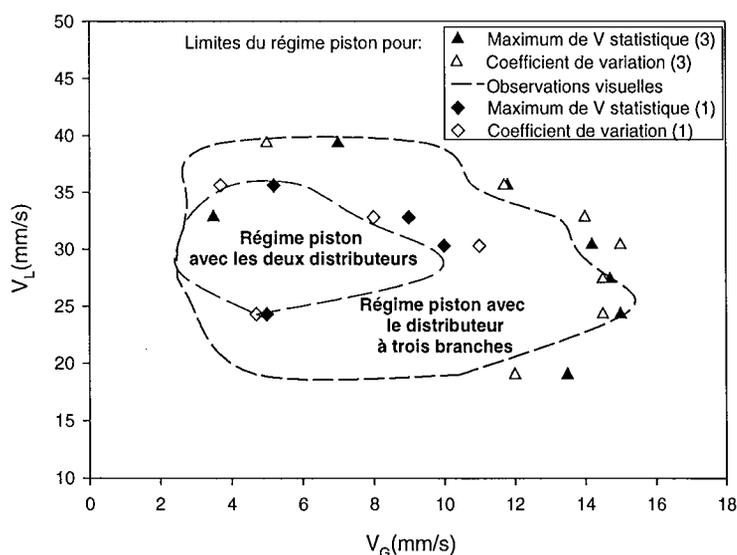


Figure 3.21 : Carte du régime piston en présence d'inhibiteurs de coalescence avec les deux types de distributeurs. Le nombre entre parenthèses est égal au nombre de branches ouvertes pour la distribution de gaz.

10 Amélioration des coefficients de transfert de matière liquide – solide k_{LS} et gaz – liquide k_{LG} lors du régime piston solide.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 6 de ce chapitre, le coefficient de transfert de matière liquide – solide k_{LS} varie énormément lors du régime piston. Nous pensons que le transfert est très important lorsque la sonde est dans une zone riche en gaz et solide, c'est à dire au passage du piston solide. Lorsque la couche constituée essentiellement de liquide (couche sous le piston solide) atteint la sonde, le transfert est plus faible. Le régime piston entraînant de fortes interactions entre les différentes phases et des fluctuations importantes du transfert de matière, il est intéressant de savoir si les transferts en sont améliorés. Cette section se place dans l'optique du chapitre VI concernant l'effet des fluctuations de vitesses sur les phénomènes de transfert.

10.1 Transfert liquide – solide.

Il a été montré qu'en fluidisation triphasique, le transfert de matière liquide - solide dépend peu de la vitesse de liquide mais plus de la vitesse de gaz (Del Pozo 1992, Arters et Fan, 1986, Hassanien et coll. 1984). On s'attendrait donc à ce que le coefficient de transfert k_{LS} augmente avec la vitesse de gaz dans un régime homogène. La figure 3.22 représente le coefficient de transfert liquide - solide mesuré à différents niveaux dans le lit et dans le franc-bord lors du régime piston solide. Le régime piston s'estompe lorsque la vitesse de gaz atteint 19 mm/s. Dans le bas du lit où il n'y a pas de pistons, le coefficient de transfert est quasi constant en fonction de la vitesse de gaz. Dans le franc bord, k_{LS} augmente de façon monotone avec une vitesse de gaz croissante. Dans la partie du lit soumise aux pistons, on remarque que k_{LS} est plutôt constant avec un optimum vers $V_G = 10$ mm/s.

Remarquons également qu'il n'y a pas de saut de la valeur k_{LS} lorsque l'on passe du régime piston au régime homogène. Cela semble signifier que le transfert est très bon lorsque le régime piston est présent aux faibles vitesses de gaz, et que l'amélioration du transfert diminue quand la vitesse de gaz augmente et le régime piston s'estompe. Nous concluons, avec prudence, que le régime piston semble adapté pour permettre une amélioration du transfert de matière liquide – solide.

Il reste cependant une question ouverte. En dehors du régime piston solide, la vitesse moyenne de chaque particule est à peu près nulle ; on peut donc considérer que le coefficient de transfert à une particule est du même ordre que celui à une électrode fixe, comme cela a été discuté au chapitre II. En écoulement piston, les particules sont soumises à un mouvement d'ensemble cyclique, alors que la sonde reste fixe, ce qui peut induire une accélération du transfert à la sonde par frottement avec les autres particules. Il n'est pas certain que les valeurs de k_{LS} mesurées soient les mêmes que celles aux particules mobiles.

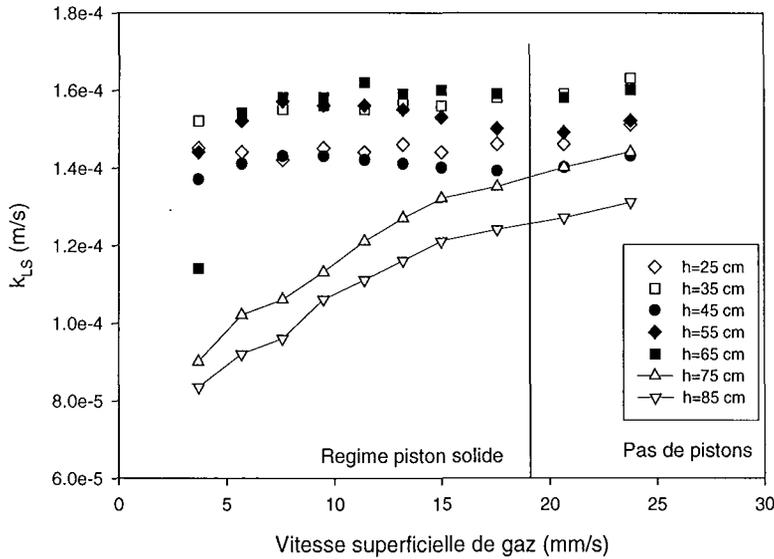


Figure 3.22 : Coefficient de transfert liquide – solide lors du régime piston pour une lit de 70 cm de hauteur, en présence d'inhibiteurs de coalescence.

10.2 Transfert liquide – gaz.

Pour le transfert de matière gaz – liquide en lit triphasique, le coefficient de transfert $k_L a$ augmente avec la vitesse de gaz (Nguyen-Tien et coll. 1985), mais la vitesse de liquide joue également un rôle, même s'il est faible (Dhanuka et Stepanek.1980a et 1980b, Alvarez-Cuenca et Nerenberg 1981, Chang et coll. 1986).

Tout d'abord, précisons que les résultats obtenus ici sont approximatifs. Nous avons vu dans l'annexe A.4 que le modèle d'écoulement piston n'est pas rigoureux en présence du régime piston solide, surtout lorsque celui-ci est très intense. La figure 3.23 montre cependant que dans le lit triphasique, il n'y a pas de discontinuités entre la partie en bas du lit où il n'y a pas de piston et la partie supérieure où les pistons sont forts. On remarque également sur les figures A4.5 et A4.6 de l'annexe A.4 que les valeurs de $\ln(i_{des}/i_{abs})$ peuvent être inférieures à -1 en présence du régime piston alors qu'elles sont toujours supérieures à -1 en régime fluidisé traditionnel. Ces valeurs correspondant plus ou moins à la même hauteur de lit, il semblerait que la concentration d'oxygène dissous en haut du lit en présence du régime piston est plus faible, et donc que le transfert est meilleur.

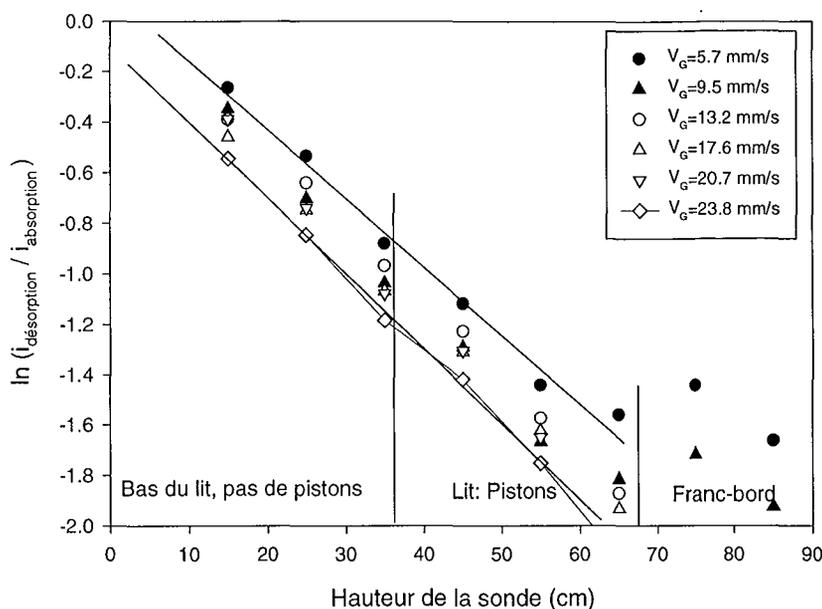


Figure 3.23 : Courbes $\ln(i_{dés}/i_{abs})$ en fonction de la hauteur lors du régime piston pour une lit de 70 cm de hauteur, en présence d'inhibiteurs de coalescence.

10.3 Conclusion.

A la vue de ces quelques données, il est difficile de tirer une conclusion définitive dans un sens comme dans l'autre sur l'effet du régime pulsé spontané sur le transfert de matière.

On pense que l'amélioration du transfert liquide – solide peut être maximisée aux faibles vitesses de gaz lors du régime piston. En effet, le coefficient de transfert k_{LS} est identique en régime piston aux faibles vitesses de gaz et en dehors du régime piston avec une plus forte vitesse de gaz.

Pour le transfert gaz - liquide, il a été observé que la présence de pistons s'accompagne d'une réduction de la taille des bulles. Celles-ci restent coincées entre les particules et sont poussées par le liquide. La zone en haut du lit où les bulles s'échappent du piston devrait être une zone privilégiée de contact gaz - liquide. Il est possible que les conditions idéales soient à la limite supérieure du régime piston quand il y a juste assez de gaz pour que les bulles traversent par vague, mais que celles-ci ne soient pas trop espacées dans le temps. On minimise alors le temps où seulement deux phases sont en contact.

La conclusion prudente que l'on tire de cette étude est que le régime piston triphasique semble améliorer le transfert liquide – solide aux faibles vitesses de gaz et cet effet diminue quand la vitesse augmente. L'effet sur le transfert gaz – liquide n'est pas clair. Nous suggérons une étude plus poussée dans ce domaine.

11 Conclusion générale.

On peut détecter et caractériser le régime piston par des mesures de conductivité. Le coefficient de variation C_v ou V statistique pour ces mesures peuvent être utilisés pour la détection et donnent des résultats identiques. Plus V_{max} ou C_v est grand, plus le régime piston est intense, c'est à dire plus les pistons sont visibles et se répètent régulièrement.

La persistance du régime piston décroît avec un débit de gaz croissant et présente un maximum en fonction de la vitesse de liquide.

Le temps de cycle peut être obtenu à partir de l'étude de V statistique. Il ne dépend pas de la vitesse de gaz tant que le régime est assez intense et semble augmenter quand la vitesse de liquide diminue. Il faudrait vérifier la corrélation $\tau.V_L = \text{constante}$.

Le régime piston est plus étendu (en terme de vitesses de gaz et liquide) en présence d'inhibiteur de coalescence. L'amplitude augmente et le temps de cycle est légèrement inférieur. Le type de distributeur joue également un rôle important dans la stabilité du régime piston.

Fan (1999) montre que le phénomène pistonnant n'est pas une curiosité de laboratoire mais un réel problème industriel. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude avec des liquides de viscosité ou de propriétés physiques variées. L'étude de plusieurs distributeurs pourrait également élargir les connaissances dans le domaine des phénomènes pistonnants.

Nous ne sommes pas en mesure de pouvoir affirmer catégoriquement si le régime piston est favorable ou néfaste aux phénomènes de transfert de matière liquide - solide et gaz - liquide. Le régime piston solide semble prometteur parce que les bulles de gaz sont de taille plus petite et restent un temps plus long dans le lit. Cependant, leur passage n'est pas continu et il se peut que le transfert soit fortement réduit lorsque les « ondes » de gaz sont absentes.

Le distributeur est un paramètre clé dans la formation du régime piston. Une étude en parallèle avec deux distributeurs (dont l'un favorable au régime piston et l'autre permettant un régime non pistonnant) permettrait une comparaison parfaite, c'est à dire avec exactement le même système gaz - liquide - solide et les mêmes vitesses de gaz et liquide.

CHAPITRE IV.

Modélisation des phénomènes de transfert de matière et chaleur liquide – solide instantanés dans un système à pulsations induites.

1 Introduction.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les modèles permettant de prédire les coefficients de transfert de matière instantané k_{LS} et de chaleur h pour une particule immergée dans un liquide ou dans un lit fixe, connaissant les fluctuations de vitesse auxquelles la particule est soumise. Le développement des modèles s'est fait sur le transfert de matière. Le passage au transfert de chaleur n'est qu'une transposition.

De nombreuses corrélations existent qui relient le coefficient de transfert de matière particule – liquide à la vitesse de liquide. Ces corrélations ont été développées en régime permanent. Nous avons découvert qu'en présence de fluctuations, le coefficient de transfert de matière ne varie pas instantanément avec la vitesse, et son temps de réponse peut être différent suivant que la vitesse augmente ou diminue. Les corrélations précédentes ne peuvent plus s'appliquer.

Les modèles de transfert de matière développés par Whitman (1923) pour le modèle du film, Higbie (1935) et Danckwerts (1951) pour les théories de la pénétration et du renouvellement de surface ont été revus. Nous les avons modifiés et adaptés afin qu'ils puissent tenir compte des effets dynamiques.

Ce chapitre IV constitue la présentation des calculs. Nous verrons au chapitre V que le modèle de renouvellement de surface a été retenu pour représenter les phénomènes en liquide et en lit fixe. La validation de ce modèle de renouvellement de surface pour une sonde sphérique dans un milieu liquide et dans un lit fixe de particules y est présentée. L'application majeure qui est la détection de la vitesse locale et instantanée par des mesures de transfert de matière liquide – solide est également mise au point dans le chapitre V. Les applications concernant l'effet de pulsations sur le transfert de matière sont décrites dans le chapitre VI.

Les mêmes modèles ont été appliqués pour le transfert de chaleur à une particule dans le chapitre VII. C'est également dans le chapitre VII que nous comparerons les résultats obtenus avec le transfert de matière et de chaleur.

2 Calcul du coefficient de transfert de matière à partir du courant limite et de la vitesse stationnaire.

Nous développons dans cette section les équations essentielles au calcul du coefficient de transfert de matière liquide – solide. Les corrélations les plus utilisées en régime permanent sont comparées aux valeurs expérimentales pour une particule unique et pour une particule dans un lit fixe. Les

corrélations développées en régime permanent ne s'appliquent pas en régime transitoire. Cependant, elles sont un point de départ des calculs : elles permettent l'estimation de l'épaisseur du film ou de la fréquence de renouvellement suivant le modèle utilisé. Le choix d'une corrélation appropriée est important. Nous allons montrer dans ce paragraphe que les corrélations empiriques développées dans des conditions particulières et avec un système particulier ne s'appliquent pas toujours aux résultats expérimentaux et qu'il est important de développer sa propre corrélation.

2.1 Développement théorique.

Lorsque l'on mesure le flux de transfert de matière global entre une particule électrode et un liquide par la méthode électrochimique mettant en jeu l'oxygène dissous dans la solution de NaCl, le flux s'écrit :

$$N_A = k_{LS} (C_0 - C_S) \quad (4.1)$$

où N_A est le flux molaire d'oxygène transféré exprimé en moles transférées par unité de temps et de surface de l'électrode.

C_0 est la concentration de l'espèce qui diffuse dans le liquide (mol/m^3).

C_S est la concentration de l'espèce qui diffuse à la surface de la sonde. $C_S = 0$ puisque l'on se place sur le plateau polarographique (mol/m^3). Voir chapitre II.

k_{LS} est le coefficient global de transfert de matière (m/s).

L'équation (4.1) devient :

$$N_A = k_{LS} \cdot C_0 \quad (4.2)$$

Dans la plupart des expériences, il n'y a pas de gaz injecté dans la colonne. Le liquide est saturé en oxygène dans une colonne de saturation où la phase continue est l'air. Le débit d'air dans la colonne de saturation est faible, donc la pression dans la colonne de saturation est la pression ambiante. La température de liquide est $23^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$. La concentration C_0 correspond donc à la solubilité de l'oxygène dans la solution saline à pression atmosphérique et à une température de 23°C . Le détail des calculs de la solubilité de l'oxygène dans une solution saline de chlorure de sodium à 23°C est donné en annexe A.8. Les calculs se basent sur les données de Perry (1984) et les résultats de Schumpe (1993) et Weisenberger et Schumpe (1996). La solubilité pour une solution de NaCl à 4 % en poids (1025kg/m^3) à 23°C et 1 atm est $C_0 = 0.22 \text{ mol/m}^3$.

Le débit molaire d'oxygène transféré est ($N_A A$) où A est la surface de l'électrode (m^2).

Le courant limite est alors relié au coefficient k_{LS} par :

$$i = k_{LS} \cdot C_0 \cdot A \cdot n_e \cdot F \quad (4.3)$$

où n_e est le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique.

F est la constante de Faraday = 96500 C.

2.2 Corrélations empiriques pour le transfert de matière entre une particule et un liquide.

Les équations (4.4) à (4.6) présentent les groupes adimensionnels important en transfert de matière.

$$Re = \frac{\rho V_L d_p}{\mu} \quad \text{compare les forces inertielles à celles dues à la viscosité.} \quad (4.4)$$

d_p = diamètre de particule

$$Sh = \frac{k_{LS} d_p}{D} \quad \text{compare le transport convectif au transport moléculaire diffusif.} \quad (4.5)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{compare la "diffusivité" de quantité de mouvement à la diffusivité moléculaire.} \quad (4.6)$$

Les corrélations les plus communes pour calculer le transfert de matière dans deux cas (sphère seule, et lit fixe) sont présentées dans les paragraphes suivants. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$Sc=487$, $Re=0-250$, $Pe=Re.Sc=0-121750$.

2.2.1 Cas d'une particule sphérique isolée.

Les corrélations sont présentées dans le tableau 4.1. Ces corrélations proviennent pour la plupart de livres plus généraux sur le sujet comme Geankoplis (1982), Treybal (1980) ou Welty (1984).

| Référence | Conditions | Corrélations |
|--|---|---|
| Froessling (1938) | $Re=2-800$, $Sc=0.6-2.7$ | $Sh=2+0.552Re^{0.5} Sc^{1/3}$ |
| Garner et Suckling (1958), liquide, technique dissolution | $Re=2-840$ -voire 2000 $Sc=788-1680$ | $Sh=2+0.95Re^{0.5} Sc^{1/3}$ |
| Evnichides et Thodos (1959) | $Re=1-48000$, $Sc=0.6-2.7$ | $Sh=2+0.552Re^{0.53} Sc^{1/3}$ |
| Steinberger (1960) Technique dissolution dans liquide (d'où une valeur de Gr non nulle. Pour la méthode électrochimique, $Gr=0$) | $Sc=0.6 - 3200$, $Sc^{0.5}.Re=1.8 - 600000$ | $Sh=Sh_0+0.347(Re.Sc)^{0.5} Sc^{0.62}$ $Sh_0=2+0.569 (Gr Sc)^{0.250}$ si $Gr Sc < 10^8$ $Sh_0=2+0.0254 (Gr Sc)^{0.333}$ si $Gr Sc > 10^8$ |
| Levich (1962), liquide | $Pe > 10000$ | $Sh=1.01 Pe^{1/3}$ |
| Brian et Hales (1969), liquide | $Pe=Re.Sc < 10000$ | $Sh=(4+1.21Pe^{2/3})^{1/2}$ |
| Del Pozo (1992), liquide | $Re < 20000$ $Sc=liquide$ | $Sh=5.219 Re^{0.49}$ |
| Gnielinski (1994) | Basée sur transfert de chaleur et de matière. | $Sh=2+(Sh_{lam}^2+Sh_{turb}^2)^{0.5}$ $Sh_{lam}=0.664.Re^{0.5} Sc^{1/3}$ $Sh_{turb}=0.037.Re^{0.8}.Sc/(1+2.443 Re^{-0.1} (Sc^{2/3}-1))$ |

Tableau 4.1 : Corrélations pour le transfert de matière entre une sphère seule et un fluide.

Les corrélations de Froessling (1938) et Evnichides et Thodos (1959) ne s'appliquent pas à cette étude à cause des conditions sur le nombre de Schmidt. Ces corrélations sont développées pour un gaz. Elles sous-estiment nos résultats.

Mises à part les corrélations de Brian et Hales(1969) et de Levich (1962) qui relient le nombre de Sherwood au nombre de Reynolds à la puissance 1/3, le coefficient de transfert de matière pour une sphère isolée est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de liquide, ce que l'on trouve expérimentalement. Parmi les corrélations où figure la puissance 0.5, la corrélation de Garner et Suckling (1958) s'applique en liquide, mais pour des nombres de Schmidt supérieurs à 788. Elle

surestime largement nos valeurs. Les corrélations de Gnielinski (1994) et Del Pozo (1992) donnent un nombre de Sherwood proportionnel à la racine carrée du Reynolds et sont les plus proches de nos résultats expérimentaux.

L'équation que nous avons trouvée en régime permanent pour $Re < 500$ est :

$$k_{LS} = 1.72e-4 V_L^{0.5}. \quad (4.7a)$$

soit

$$Sh = 6 Re^{0.5}. \quad (4.7b)$$

On remarque encore que les corrélations de Steinberger (1960), Del Pozo (1992), Brian et Hales (1969) et Gnielinski (1994) semblent « parallèles » aux points expérimentaux. Cela proviendrait d'une erreur systématique de notre part qui nous a conduit à surestimer le coefficient de transfert k_{LS} . Cela confirmerait l'idée que la surface de transfert n'a pas été estimée précisément ; ici il semble qu'elle ait été sous-estimée. Les corrélations de Del Pozo et Brian et Hales conduisent à une différence de 25 % environ sur le nombre de Sherwood par rapport aux points expérimentaux ; ce que nous avons estimé comme erreur sur la surface d'échange.

La figure 4.1 représente les différentes corrélations et les points expérimentaux. On remarque que le coefficient de transfert à vitesse nulle correspond à un nombre de Sherwood de 13 et non 2, comme il est communément admis. Nous savons que la boîte électronique permettant le contrôle du potentiel entre les électrodes est, entre autre, un amplificateur de signal. Il se peut qu'aux très faibles vitesses, le bruit amplifié soit supérieur au signal causé par la réaction de réduction et crée cette valeur anormalement élevée. Nous n'avons pas tenu compte de cette valeur dans la mise au point des corrélations.

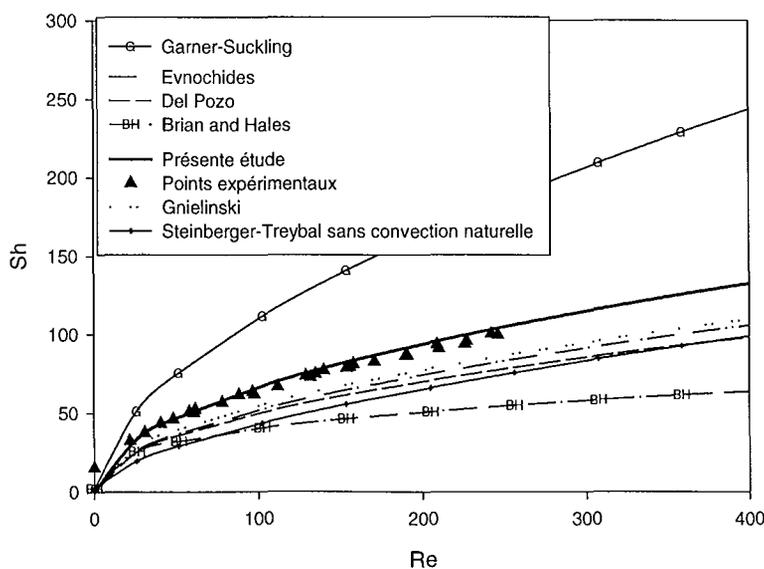


Figure 4.1 : Corrélations de transfert de matière.

2.2.2 Cas d'un lit fixe.

Le tableau 4.2. représente les corrélations pour une le coefficient de transfert liquide - solide dans un lit fixe. La figure 4.2 représente les différentes corrélations et les points expérimentaux.

| Référence | Conditions | Corrélations |
|---|--|--|
| Gupta et Thodos, 1963, 1964, faibles flux de transfert. | Re=90-4000 Sc=0.6 gaz | $J_D=j_H=(2.06/\epsilon).Re^{-0.575}$ |
| Wilson et Geankoplis, 1966 | Re=0.0016-55 Sc=165-70600 liquide | $J_D=(1.09/\epsilon).Re^{-2/3}$ donc $Sh=(1.09/\epsilon).Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3}$ |
| Wilson et Geankoplis, 1966 | Re=55-1500 Sc=165-70600 liquide | $J_D=(0.25/\epsilon).Re^{-0.31}$ donc $Sh=(0.25/\epsilon).Re^{0.69} \cdot Sc^{1/3}$ |
| Gnielinski, 1994 | Basée sur le transfert de chaleur et de matière. | $Sh=(1+1.5.(1-\epsilon)) Sh_{sphère}$. |

Tableau 4.2 : corrélations de transfert de matière en lit fixe.

La corrélation de Gupta et Thodos (1963) a été développée pour un gaz, c'est à dire pour un faible nombre de Schmidt et ne peut être appliquée sans extrapolation que pour un nombre de Reynolds supérieur à 90. Elle surestime les valeurs expérimentales (comme on peut le voir dans le tableau, la constante multiplicatrice est environ 10 fois supérieure à celle de Wilson). Wilson et Geankoplis, (1966), proposent deux zones de vitesses pour un lit fixe liquide - solide. Pour $Re < 55$ ($Re_{eff} < 290$ en prenant la vitesse effective définie par l'équation 5.11a), l'exposant du nombre de Reynolds est 0.3, alors que pour $Re > 55$, l'exposant est de 0.7. Nous avons également remarqué deux zones lors de notre étalonnage (voir chapitre V, paragraphe 4.2). Cependant, dans l'étude présente, l'exposant de Re reste constant à 0.5 et la pente de la droite reliant k_{LS} (ou Sh) à $Re^{0.5}$ change. L'accord est assez bon lorsque l'on considère la vitesse interstitielle ou effective. Wilson et Geankoplis (1966) ont utilisé la vitesse superficielle pour leurs calculs et l'accord avec les points expérimentaux n'est pas satisfaisant. La corrélation se rapprochant le plus de ces résultats est celle de Gnielinski qui utilise la corrélation pour une sphère. L'exposant de 0.5 est conservé, mais il ne fait pas mention de deux zones. Il faut noter que Gnielinski utilise la vitesse interstitielle dans sa corrélation. C'est pourquoi nous avons rapporté les points expérimentaux en utilisant la vitesse interstitielle. Pour un nombre de Reynolds inférieur à 200, la corrélation est en accord avec les points expérimentaux.

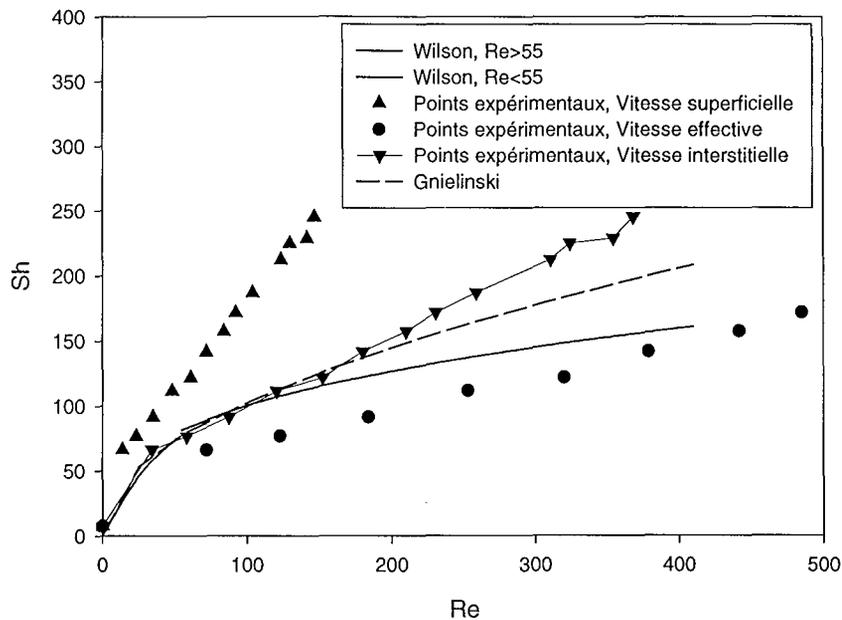


Figure 4.2 : Corrélations pour le transfert de matière dans un lit fixe de particules.

2.2.3 Conclusion.

Nous avons montré la nécessité d'établir sa propre corrélation reliant les nombres de Sherwood (le transfert de matière) et de Reynolds (la vitesse), surtout lorsque les conditions pour lesquelles ont été développées les corrélations empiriques ne sont pas exactement identiques aux conditions expérimentales. Nous avons choisi d'utiliser la vitesse superficielle dans les corrélations, car elle peut être dérivée du débit moyen sans approximation (comme le taux de vide dans le lit fixe).

3 Présentation des modèles de transfert de matière.

En régime permanent, de nombreuses corrélations empiriques existent pour relier le coefficient de transfert de matière entre une particule et un liquide. Comme on a pu le constater au paragraphe 2 de ce chapitre, elles ont été développées dans des conditions particulières. Afin de représenter les phénomènes de transfert de matière à une interface, différents modèles ont été proposés. En régime laminaire, il est assez simple de calculer de façon rigoureuse le flux de transfert de matière puisque l'écoulement peut être décrit de façon analytique et les conditions limites sont connues. Ce n'est pas le cas en régime turbulent. Sideman et Pinczewski (1975) offrent une revue détaillée des différents modèles de transport turbulent à une interface aussi bien en transfert de chaleur qu'en transfert de matière. Ils étudient plus précisément les modèles basés sur le concept de diffusivité turbulente du fluide et les modèles basés sur le concept du renouvellement de surface.

Le but de cette section est de présenter les modèles de transfert et de développer les équations nécessaires à l'application de ces modèles en régime transitoire. Les trois principales théories pour modéliser le transfert de matière en régime turbulent sont les modèles du film, de la pénétration et du renouvellement de surface. On mentionne aussi la théorie de la couche limite.

3.1 Théorie de la couche limite.

La théorie de la couche limite a été développée par Prandtl (1904). On trouve les calculs détaillés dans Schlichting (1979) par exemple. La théorie suppose qu'un fluide turbulent à proximité d'une surface est divisé en deux zones : la couche limite à la surface du solide dans laquelle les forces de friction ne sont pas négligeables et le reste du fluide. Cette théorie est basée sur la mécanique des fluides et l'hypothèse de continuité est rigoureuse. Cette théorie ne peut s'appliquer sans précautions aux systèmes polyphasiques où vraisemblablement l'hypothèse de continuité n'est pas vérifiée. Dans des cas simples cependant, la théorie de la couche limite aboutit à la conclusion la plus proche des résultats expérimentaux habituels (à savoir k_{LS} proportionnel à $D^{2/3}$). Nous n'avons pas pris en compte la théorie de la couche limite car la problématique est très différente de celle qui fait l'objet de cette étude.

On développe dans l'annexe A.9 quelques calculs qui permettent de tirer des conclusions sur les couches limites de transfert et hydrodynamique pour un objet isolé dans un liquide.

3.2 La théorie du film:

3.2.1 Description du modèle.

La « théorie » du film est la plus ancienne des modèles de type « génie chimique » de transfert et se base sur une théorie similaire en transfert de chaleur (Whitman, 1923). Le modèle stipule que toute la résistance au transfert est concentrée dans un film de fluide stagnant situé autour du solide. Le transfert de matière est alors dû à la seule diffusion à travers le film. La concentration dans ce film passe de C_s , la concentration à l'interface, à C_0 , la concentration dans le reste du liquide qui est supposée constante.

On considère un solide à la surface duquel un film de liquide d'épaisseur δ_{MT} est formé. Le coefficient de transfert k_{LS} est alors égal à D/δ_{MT} . L'épaisseur du film dépend de la géométrie de la surface, de l'agitation du liquide et des propriétés physiques.

La théorie du film est simpliste à cause de la définition de l'épaisseur de film et contredit les connaissances sur les écoulements turbulents. Cependant, cette théorie prédit convenablement l'effet d'une réaction chimique sur le transfert de matière. La théorie du film prédit que le coefficient de transfert k_{LS} est proportionnel à la diffusivité de l'espèce transférée D .

3.2.2 Développement des équations nécessaires à l'application du modèle pour un échelon de vitesse.

Lorsque l'on passe d'une vitesse V_{L1} à V_{L2} , l'épaisseur du film passe de δ_1 à δ_2 (l'épaisseur la plus fine étant pour la vitesse la plus forte). La théorie du film implique en régime permanent que la concentration varie linéairement avec la distance dans le film et que la concentration est constante dans le reste du liquide. Dans le cas du flux de transfert de matière à la surface d'une sonde électrochimique fonctionnant en régime diffusionnel (voir chapitre II, paragraphe 3.1), la concentration à la surface de la sonde C_s est nulle. On considère un élément de surface de la sonde que l'on suppose plan. Localement pour une sonde de 5 mm de diamètre, cette hypothèse est raisonnable.

Comme, en milieu liquide, la couche hydrodynamique s'établit beaucoup plus rapidement que la couche de transfert de matière, on suppose que la couche hydrodynamique s'établit instantanément (voir annexe A.9).

3.2.2.1 Equations à résoudre.

Dans ce qui suit, nous calculons les profils de concentration en régime transitoire, lorsque l'on passe, à l'instant $t = 0$ d'une épaisseur de film δ_1 à δ_2 . L'équation de diffusion à résoudre est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.8)$$

Les conditions aux limites sont (voir Figure 4.3) :

$$\forall t, C = 0 \text{ pour } x = 0. \text{ La concentration à la surface est nulle à tout instant.} \quad (4.9a)$$

$$\forall t < 0, C = C_0 \text{ pour } x \geq \delta_1. \quad (4.9b)$$

$$\forall t > 0, C = C_0 \text{ pour } x \geq \delta_2. \text{ La concentration à la limite du film est celle du liquide à tout instant.} \quad (4.9c)$$

On calcule donc le flux à la paroi à l'instant t par :

$$N_A(t) = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.10)$$

3.2.2.2 Discrétisation du problème.

On résout l'équation (4.8) par une méthode explicite (Geankoplis, 1972). Les calculs sont détaillés en annexe A.10.

Les figures 4.4a et 4.4b montrent l'évolution de la concentration en fonction du temps pour des échelons parfaits croissant et décroissant ($\Delta x = 1.24e-6$ m, $\Delta t = 3$ ms). A partir des profils de température, on peut calculer le flux de transfert de matière à la paroi et le coefficient de transfert k_{LS} comme expliqué dans l'annexe A.10. On retrouve les résultats de la théorie du film lors de la comparaison des modèles dans le chapitre V.

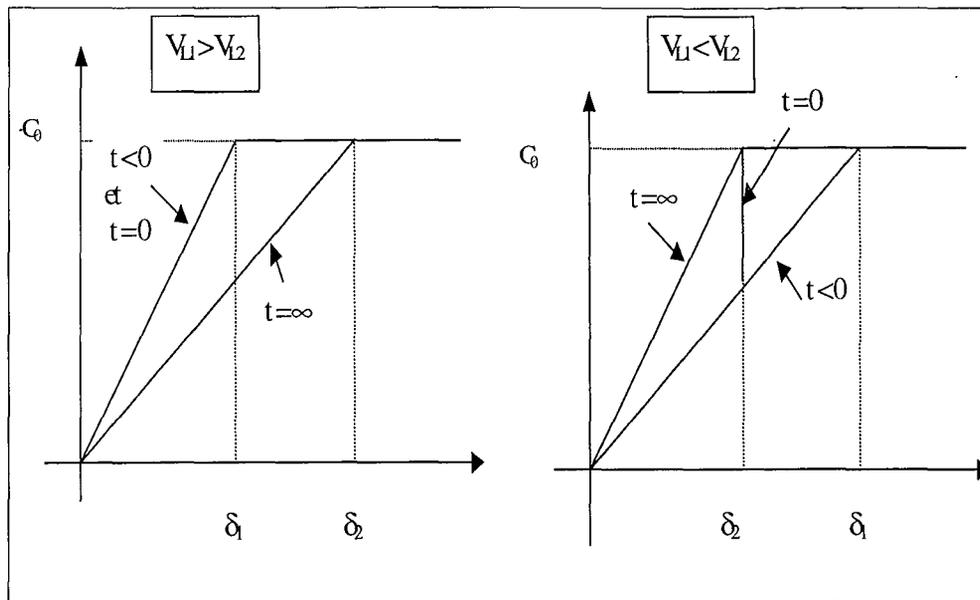


Figure 4.3 : Conditions aux limites de la théorie du film lors d'un échelon de vitesse.

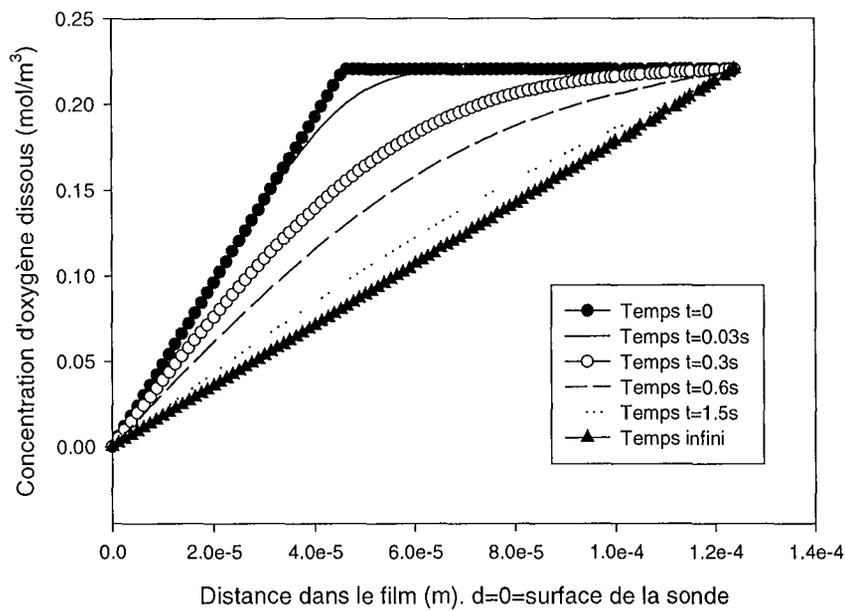


Figure 4.4a : Echelon de vitesse de 4 à 0.5 cm/s, concentration d'oxygène dans le film autour de la sonde.

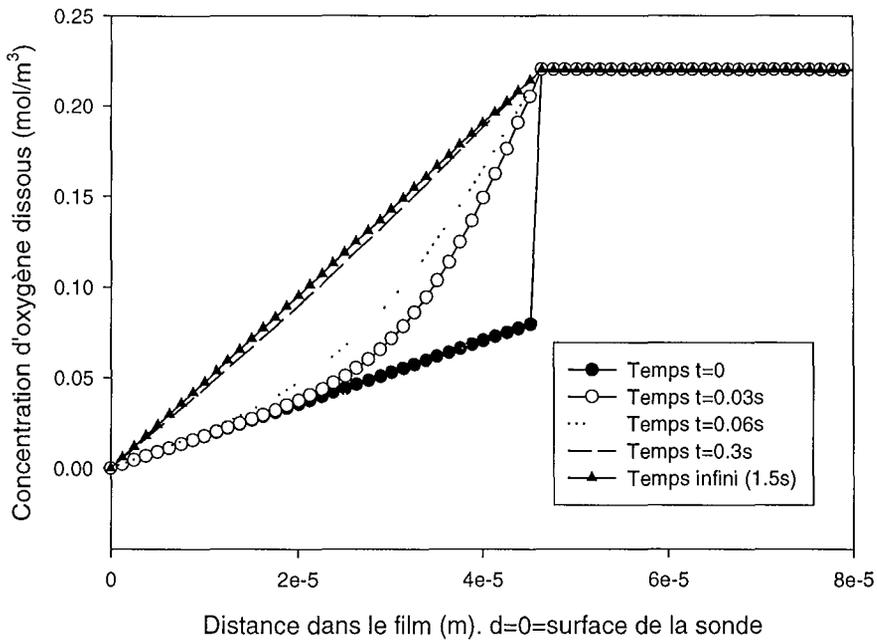


Figure 4.4b : Echelon de vitesse de 0.5 à 4 cm/s, concentration d’oxygène dans le film autour de la sonde.

3.3 La théorie de la pénétration:

Les hypothèses émises dans la théorie du film sont extrêmement simples. Afin de se rapprocher de la réalité physique tout en restant simple, Higbie (1935) fait l’hypothèse que des éléments de fluide sont apportés à l’interface par la turbulence. L’interface est découpée en une mosaïque d’éléments de fluide. Chaque élément reste un temps t_e à l’interface et pendant ce temps, le soluté migre par diffusion moléculaire à travers le fluide stagnant de l’élément (Figure 4.5).

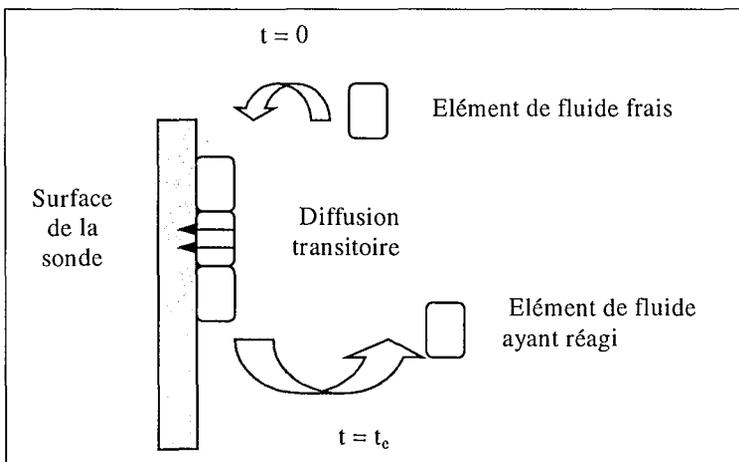


Figure 4.5 : théorie de la pénétration.

Higbie fait l'hypothèse que chaque élément de fluide reste un temps t_e à l'interface et que l'épaisseur des éléments est grande devant la profondeur de pénétration des profils de concentration. Dans ces conditions, la concentration en un point x à l'instant t est :

$$C = C_0 + \frac{C_S - C_0}{\sqrt{\pi D t}} \int_x^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx \quad (4.11)$$

$$C = C_0 + (C_S - C_0) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.12)$$

avec

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-z^2} dz \quad (4.13a)$$

et

$$\operatorname{erfc}(0) = 1. \quad (4.13b)$$

Le flux instantané de soluté transféré à l'interface est :

$$N_A(t) = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.14)$$

$$N_A(t) = (C_0 - C_S) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (4.15)$$

Le flux moyen pendant le temps t_e est:

$$N_A = 2 (C_0 - C_S) \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} = k_{LS} (C_0 - C_S) \quad (4.16)$$

Et le coefficient de transfert de matière est alors :

$$k_{LS} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \quad (4.17)$$

3.3.1 Méthode de calcul de k_{LS} pour un échelon de vitesse :

On considère un échelon de vitesse (de V_{L1} à V_{L2}) à l'instant t . L'interface est constituée de N éléments d'aire égale ; on suppose que les éléments de liquide en place sur ces éléments ont une distribution d'âges aléatoire entre $t = 0$ et $t = t_{e1}$. Au moment du changement de vitesse, le temps de séjour maximum devient t_{e2} .

La méthode de résolution est numérique. On se base sur l'équation (4.18) qui représente le flux de l'espèce A à l'instant t dû à N éléments de fluide.

$$N_A(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N N_{Ai}(t) = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{\tau_i(t)}} \right) \quad (4.18)$$

où $\tau_i(t)$ est l'âge de l'élément i à l'instant t .

Le coefficient de transfert de matière liquide –solide s'exprime ainsi:

$$k_{LS}(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{\tau_i(t)}} \right) \quad (4.19)$$

Dans le cas de la théorie de pénétration, tous les éléments sont renouvelés quand ils atteignent l'âge t_e .

Lors du passage de la vitesse V_{L1} à V_{L2} , l'âge maximum des éléments passe de t_{e1} à t_{e2} .

Pour le calcul, on constitue deux échelles de temps. L'une, t_R , représente l'âge des éléments et l'autre, t_S , sert à déterminer le renouvellement des éléments. Pour V_{L1} , les deux échelles sont identiques $t_R(t) = t_S(t)$. Au passage à V_{L2} , t_S change par l'équation (4.20). Ce changement d'échelle fait que l'on renouvelle d'abord les éléments les plus anciens. Lorsque l'équilibre sera atteint, les deux échelles t_R et t_S seront à nouveau identiques.

$$t_S(i, j) = t_S(i, j) \frac{t_{e2}}{t_{e1}} \quad (4.20)$$

où i représente l'élément i .
 j représente l'instant $t = j.\Delta t$.

Le nombre d'éléments choisis pour le calcul doit être assez important pour avoir une courbe lisse. Le code de calcul est développé en annexe A.10. La figure 4.6 représente la réponse à un échelon de vitesse de 3 à 1 cm/s.

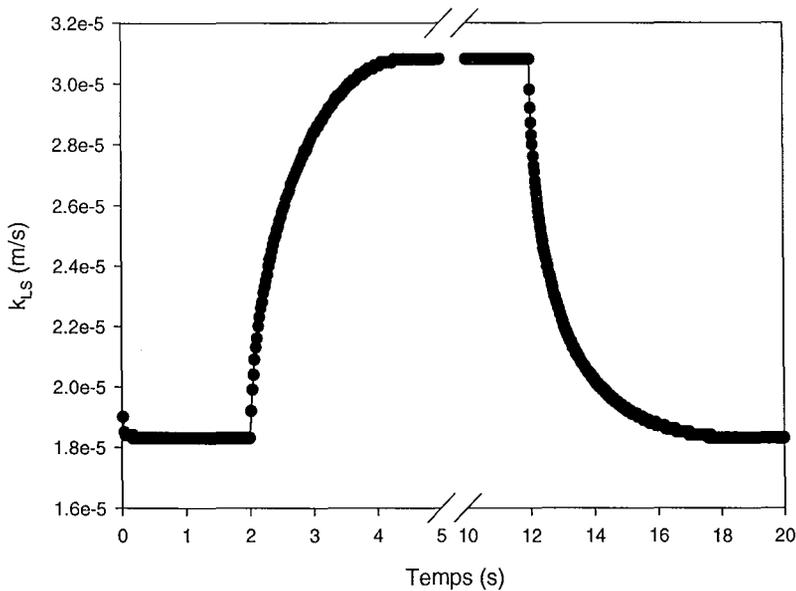


Figure 4.6 : Réponse à un échelon de vitesse de 3 à 1 cm/s, valeur de k_{LS} pour une sonde en milieu liquide.

3.3.2 Calcul du coefficient de transfert de matière pour toute variation de vitesse.

On traite une variation continue de vitesse comme une suite discontinue d'échelons. On conserve deux échelles de temps et le principe est le même que pour un échelon. Les calculs sont détaillés en annexe A.10.

3.4 La théorie du renouvellement de surface:

3.4.1 Description du modèle.

Afin de rendre plus réaliste le modèle de Higbie, Danckwerts (1951) fait l'hypothèse que les éléments de fluide ne restent pas tous un même temps à l'interface mais qu'il existe une distribution d'âges des éléments à la surface. Danckwerts suppose également que la probabilité pour qu'un élément de fluide soit remplacé est indépendante de l'âge de l'élément (on appelle âge de l'élément le temps que celui-ci a passé à l'interface). Danckwerts a sélectionné la distribution d'âge exponentielle suivante :

$$\Phi(\theta) = s e^{-s\theta} \quad (4.21)$$

où $\Phi(\theta)$ est la fraction des éléments qui restent à l'interface pendant un temps θ .
 s est un paramètre appelé vitesse de renouvellement. Il représente la vitesse à laquelle les éléments de fluide sont remplacés.

Le flux de transfert de matière moyen s'écrit alors :

$$N_A = \int_0^{\infty} (C_0 - C_s) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \Phi(t) dt \quad (4.22)$$

Sachant que :

$$\int_0^{\infty} t^{-0.5} e^{-st} dt = \frac{\Gamma(0.5)}{s^{0.5}} = \sqrt{\frac{\pi}{s}} \quad (4.23)$$

$$N_A = (C_0 - C_s) \sqrt{s D} \quad (4.24)$$

Et le coefficient de transfert de matière s'écrit :

$$k_{LS} = \sqrt{s D} \quad (4.25)$$

Cette théorie prédit un coefficient de transfert k_{LS} proportionnel à la racine carrée de la diffusivité et de la vitesse de remplacement des éléments s . On peut supposer que s est proportionnel à la vitesse du fluide. Alors k_{LS} serait proportionnel à la racine carrée de la vitesse, ce que nous avons obtenu expérimentalement.

3.4.2 Méthode de calcul pour la prédiction de l'effet d'un échelon de vitesse sur le transfert de matière à une électrode polarisée.

Dans cette section, on applique le modèle de renouvellement de surface à la prédiction de l'effet de fluctuations de vitesse sur le coefficient de transfert de matière instantané. On dérive tout d'abord

deux méthodes de calcul pour prédire l'effet d'un échelon de vitesse : une méthode purement numérique et une méthode analytique. La meilleure des méthodes est ensuite généralisée à tout signal fluctuant de vitesse.

Nous allons développer les équations qui relient instantanément le coefficient de transfert de matière k_{LS} à la vitesse.

3.4.2.1 Méthode purement numérique.

On veut calculer le flux de transfert de matière en fonction du temps lors d'un échelon de vitesse. A partir de la vitesse initiale, on calcule le coefficient de transfert de matière avant l'échelon de vitesse qui sert de point départ au calcul. Cette méthode étant purement numérique, on sélectionne un nombre N d'éléments de surface et un nombre N_{tps} d'intervalles de temps Δt . N représente le nombre d'éléments de fluide choisis. A l'instant $t = 0$, ces éléments ont une distribution d'âges entre $t = 0$ et $t = 4/(\pi s_1)$ correspondant à la vitesse de renouvellement s_1 . Ces éléments ont à l'instant $t > 0$ une vitesse de renouvellement (c'est-à-dire une probabilité d'être remplacé par un élément frais) s_2 .

D'après l'équation (4.25) :

$$s = \frac{k_{LS}^2}{D} \quad (4.26)$$

où s est le taux de renouvellement par unité de temps.

La probabilité qu'un élément soit renouvelé en un temps Δt est :

$$r_c = s \cdot \Delta t \quad (4.27)$$

On remarque que si Δt est trop grand, r_c sera supérieur à 1, ce qui n'est pas possible pour une probabilité. Il est donc primordial d'avoir un grand nombre d'intervalles de temps. A chaque intervalle de temps et pour chaque élément, un nombre aléatoire r compris entre 0 et 1 est sélectionné. Si r est inférieur à r_c , la probabilité de renouvellement de l'élément n'est pas atteinte, et celui-ci doit être renouvelé.

A chaque instant t , le flux de transfert de matière pour chaque élément i à la surface de l'électrode est donné par l'équation (4.28) :

$$N_{Ai}(t) = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\tau_i(t)}} \quad (4.28)$$

où $\tau_i(t)$ est le temps écoulé depuis le dernier renouvellement de l'élément i .

Et le flux moyen au temps t est donné par l'équation (4.18) :

Un échelon de vitesse correspond à un changement abrupt et instantané de la fréquence de renouvellement s et donc de la valeur de r_c .

Les calculs sont détaillés en annexe A.10.

Comme avec toute méthode numérique, l'obtention de résultats précis nécessite un nombre important d'éléments et un faible intervalle de temps Δt . Outre le fait que la durée de calcul augmente avec ces

deux paramètres, les résultats restent basés sur des nombres aléatoires et il faut donc lisser les courbes obtenues avant de pouvoir déduire les résultats finaux.

La figure 4.7a montre le coefficient de matière calculé par cette méthode lors d'un échelon de vitesse de 3.5 à 0.5 cm/s. Le caractère aléatoire de la courbe disparaît lorsque le nombre d'éléments de fluide augmente. Lorsque le nombre de points sur lesquels on effectue la moyenne est augmenté, le résultat est lissé.

La figure 4.7b représente le temps de réponse calculé pour un échelon de vitesse de 3.5 à 0.5 cm/s suivant la longueur de l'intervalle de temps. Pour un nombre d'éléments de surface assez grand (5000), le temps de réponse devient constant dès que l'intervalle de temps est inférieur à 0.02s. Par contre si on n'utilise que 200 éléments de surface, le temps de réponse est très instable. Cela montre les précautions pour obtenir une solution numérique significative. Evidemment, en augmentant le nombre d'intervalles de temps et d'espace, la durée de calcul augmente aussi.

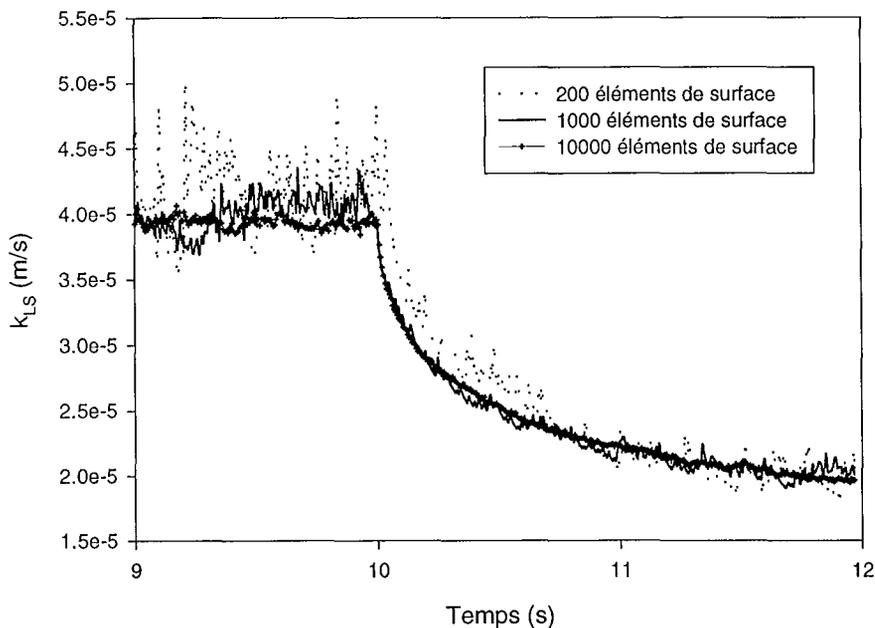


Figure 4.7a : Valeur de k_{LS} lors d'un échelon de vitesse de 3.5 à 0.5 cm/s dans un milieu liquide. Effet du nombre d'éléments de fluide considérés.

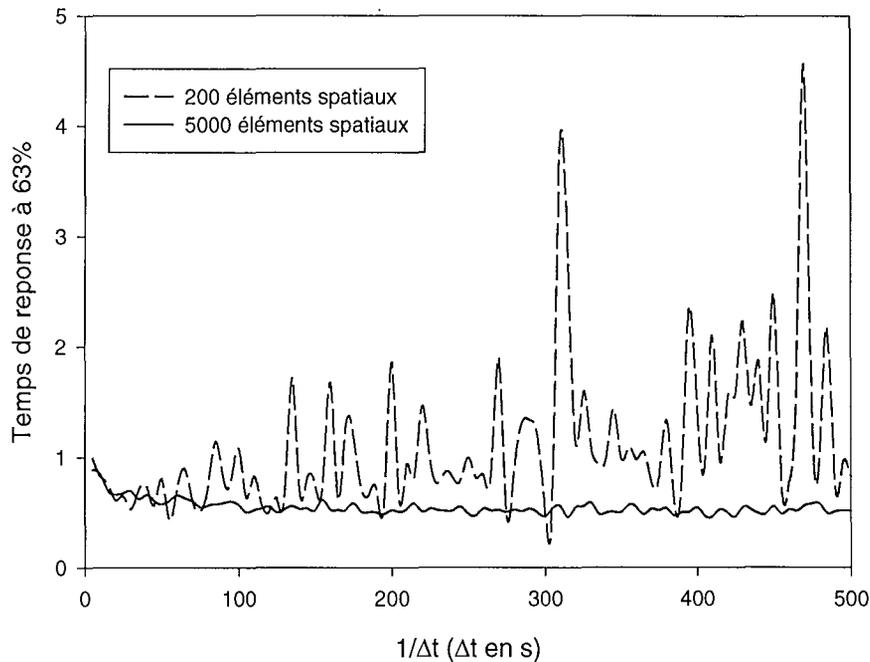


Figure 4.7b : Temps de réponse (à 63 %) lors d'un échelon de vitesse de 3.5 à 0.5 cm/s dans un milieu liquide. Effet de la durée de l'intervalle de temps choisi pour les calculs.

3.4.2.2 Solution analytique pour le renouvellement de surface :

Pour ces raisons, nous cherchons à établir une solution numérique qui soit plus précise tout en diminuant le temps de calcul. Nous partons du même principe que Fan et coll. (1993). Fan et coll. comptent les éléments de fluide qui ont un temps de séjour inférieur à θ . Ils considèrent deux types de populations : ceux qui étaient déjà à la surface à l'instant $t = 0$ et les nouveaux éléments apparus après $t = 0$. Ils en déduisent une expression instantanée pour le temps de contact et le flux de transfert. Les deux différences principales avec cette étude repose sur le fait que Fan et coll. n'aboutissent pas à une solution analytique et n'apportent pas de validation expérimentale de leurs calculs.

On considère une distribution de probabilité exponentielle (Danckwerts 1951) pour l'âge des éléments à la surface de la sonde. La probabilité p pour qu'un élément reste à la surface un temps supérieur au temps θ est la probabilité qu'aucun renouvellement ne se produise pendant le temps θ .

$$p(\theta) = e^{-s\theta} \quad (4.29)$$

Donc la probabilité qu'un élément ait un temps de séjour inférieur à θ est la probabilité qu'un renouvellement se produise pendant le temps θ :

$$F(\theta) = 1 - e^{-s\theta} \quad (4.30)$$

Echelon de V_{L1} à V_{L2} :

Lors de l'échelon de vitesse de V_{L1} à V_{L2} , le taux de renouvellement s passe de s_1 à s_2 à l'instant $t = 0$. Les valeurs de s_1 à s_2 se calculent à partir des coefficients de transfert de matière k_{LS1} et k_{LS2} qui correspondraient aux vitesses V_{L1} à V_{L2} en régime permanent.

Le coefficient de transfert k_{LSi} à l'instant t dû à un élément i restant à la surface un temps θ_i s'écrit (d'après l'équation 4.17) :

$$k_{LSi}(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\theta_i}} \quad (4.31)$$

Le coefficient k_{LS} dû à tous les éléments présents à l'instant t est :

$$k_{LS}(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^{\infty} \Psi(\theta, t) \frac{1}{\sqrt{\theta}} d\theta \quad (4.32)$$

où $\Psi(\theta, t).d\theta$ est la probabilité qu'un élément ait un temps de séjour compris entre θ et $\theta+d\theta$ à l'instant t .

Dans notre cas, $\Psi(\theta, t)$ peut être obtenu à partir de la fraction $\varphi(\theta, t)$ des éléments qui ont un temps de séjour inférieur à θ à l'instant t .

$$\Psi(\theta, t) = \frac{d \varphi(\theta, t)}{d \theta} \quad (4.33)$$

L'équation (4.32) peut être réécrite de la façon suivante :

$$k_{LSi}(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \Psi(\theta, t) \frac{1}{\sqrt{\theta}} d\theta + \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_t^{\infty} \Psi(\theta, t) \frac{1}{\sqrt{\theta}} d\theta \quad (4.34)$$

Deux cas doivent être considérés pour évaluer la fraction d'éléments qui ont un temps de séjour à l'interface inférieur à θ .

- Pour $\theta < t$, le temps de séjour à l'interface est inférieur à la durée t .

La seule contribution provient des éléments qui ont été renouvelés après $t = 0$. Cette fraction est :

$$\varphi(\theta, t) = F_2(\theta) = 1 - e^{-s_2 \theta} \quad (4.35a)$$

$$\psi(\theta, t) = s_2 e^{-s_2 \theta} \quad (4.35b)$$

- Pour $\theta > t$, le temps de séjour à l'interface est supérieur à la durée t .

Il y a deux contributions :

- Les éléments qui ont été renouvelés depuis $t=0$ ont tous un temps de séjour inférieur à θ . Leur fraction est $1-p_2(t)$.
- Les éléments qui étaient à la surface avant $t = 0$, qui avaient à $t = 0$ un temps de séjour inférieur à $(\theta-t)$ (probabilité $F_1(\theta-t)$) et qui, d'autre part, n'ont pas été remplacés entre $t=0$ et l'instant t (probabilité $p_2(t)$).

$$\varphi(\theta, t) = (1 - p_2(t)) + F_1(\theta - t) p_2(t) = (1 - e^{-s_2 t}) + (1 - e^{-s_1(\theta-t)}) e^{-s_2 t} \quad (4.36a)$$

$$\psi(\theta, t) = e^{-s_2 t} s_1 e^{s_1 t} e^{-s_1 \theta} = s_1 e^{(s_1 - s_2) t} e^{-s_1 \theta} \quad (4.36b)$$

L'équation (4.34) devient

$$k_{LS} = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[s_1 e^{(s_1 - s_2) t} \int_0^\infty \frac{e^{-s_1 \theta}}{\sqrt{\theta}} d\theta + s_2 \int_0^t \frac{e^{-s_2 \theta}}{\sqrt{\theta}} d\theta \right] \quad (4.37)$$

On nomme $P(a, x)$ la fonction gamma incomplète suivante :

$$P(a, x) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^x e^{-t} t^{a-1} dt \quad (4.38)$$

En utilisant le fait que

$$\int_x^\infty f(t) dt = \int_0^\infty f(t) dt - \int_0^x f(t) dt \quad (4.39)$$

En combinant les équations (4.37), (4.38) et (4.39) avec $a = 0.5$ et $x = s.t$, on en déduit :

$$k_{LS}(t) = \sqrt{D.s_1} e^{(s_1 - s_2) t} (1 - P(0.5, s_1 t)) + \sqrt{D.s_2} P(0.5, s_2 t) \quad (4.40)$$

La figure 4.8 compare les résultats obtenus avec les méthodes analytique et numérique ($N = 2000$ éléments de fluide, $\Delta t = 0.003s$) pour un échelon de vitesse de 0.5 à 3 cm/s à $t = 15s$ et un échelon de 3 à 0.5 cm/s à $t = 45s$. En dépit de l'accord général entre les deux solutions, il est clair que la méthode numérique n'est pas aussi lisse. D'autre part, le temps de calcul est plus long pour la méthode numérique. Cela est relié à l'introduction d'une distribution d'âge initiale non aléatoire. La méthode analytique est donc préférée pour la suite des calculs. Les résultats sont présentés dans le chapitre V.

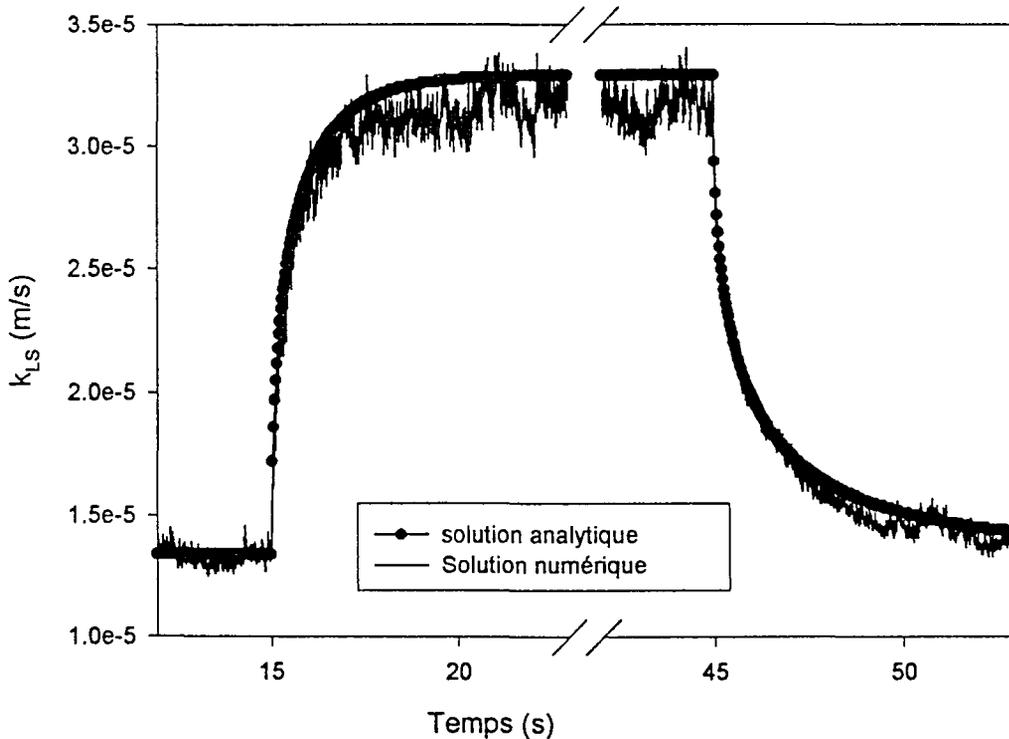


Figure 4.8 : Echelon de vitesse de 0.5 à 3 cm/s en milieu liquide, comparaison des solutions analytiques et numériques (2000 éléments de surface et $\Delta t = 0.003s$).

3.4.3 Généralisation de la méthode analytique pour toute variation de vitesse.

Cette section discute de la prédiction de la variation du coefficient de transfert de matière d'une électrode polarisée à partir d'une suite de vitesses mesurée à la fréquence $1/\tau$. Pour initialiser les calculs, on suppose que la vitesse entre $t = -\infty$ et $t = 0$ est la vitesse à $t = 0$. On fait l'hypothèse qu'il y a un effet de mémoire de la part du flux et que le coefficient de transfert à l'instant t dépend des coefficients précédents (justement parce qu'à chaque changement de vitesse, la vitesse antérieure n'était pas constante). Par récurrence pour une suite de $(N-1)$ échelons séparés par le même intervalle de temps τ , on obtient la formule suivante (N populations, calculs développés en annexe A.10) :

$$\begin{aligned}
k_{LS}(t) = & \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[s_1 e^{s_1 t} e^{-\tau \sum_{i=2}^{N-1} s_i} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} \int_t^{\infty} \frac{e^{-s_1 \theta}}{\sqrt{\theta}} d\theta \right] \\
& + \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sum_{j=2}^{N-2} \left[s_j e^{s_j(t-(j-1)\tau)} e^{-\tau \sum_{i=j+1}^{N-1} s_i} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} \int_{t-(j-1)\tau}^{t-(j-2)\tau} \frac{e^{-s_j \theta}}{\sqrt{\theta}} d\theta \right] \\
& + \sqrt{\frac{D}{\pi}} s_{N-1} e^{s_{N-1}(t-(N-2)\tau)} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} \int_{t-(N-2)\tau}^{t-(N-3)\tau} \frac{e^{-s_{N-1} \theta}}{\sqrt{\theta}} d\theta \\
& + \sqrt{\frac{D}{\pi}} s_N \int_0^{t-(N-2)\tau} \frac{e^{-s_N \theta}}{\sqrt{\theta}} d\theta
\end{aligned} \tag{4.41a}$$

ou encore

$$\begin{aligned}
k_{LS}(t) = & \sqrt{D s_1} \left[e^{s_1 t} e^{-\tau \sum_{i=2}^{N-1} s_i} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} [1 - P(0.5, s_1 t)] \right] \\
& + \sum_{j=2}^{N-2} \sqrt{D s_j} \left[e^{s_j(t-(j-1)\tau)} e^{-\tau \sum_{i=j+1}^{N-1} s_i} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} [P(0.5, s_j(t-(j-2)\tau)) - P(0.5, s_j(t-(j-1)\tau))] \right] \\
& + \sqrt{D s_{N-1}} e^{s_{N-1}(t-(N-2)\tau)} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} [P(0.5, s_{N-1}(t-(N-3)\tau)) - P(0.5, s_{N-1}(t-(N-2)\tau))] \\
& + \sqrt{D s_N} P(0.5, s_N(t-(N-2)\tau))
\end{aligned} \tag{4.41b}$$

Pour les calculs, on n'a pas besoin de connaître le coefficient de transfert à tout instant t mais seulement lorsque l'on mesure la vitesse. On utilise donc $t = (N-1)\tau$.

$$\begin{aligned}
k_{LS}(N) = & \sqrt{D s_1} \left[e^{s_1(N-1)\tau} e^{-\tau \sum_{i=2}^N s_i} [1 - P(0.5, s_1(N-1)\tau)] \right] \\
+ & \sum_{j=2}^{N-1} \sqrt{D s_j} \left[e^{s_j(N-j)\tau} e^{-\tau \sum_{i=j+1}^N s_i} [P(0.5, s_j(N-j+1)\tau) - P(0.5, s_j(N-j)\tau)] \right] \\
+ & \sqrt{D s_N} P(0.5, s_N \tau)
\end{aligned} \tag{4.42}$$

Cette solution permet d'associer à toute courbe instantanée de vitesse la réponse du coefficient de transfert de matière k_{LS} .

3.5 Modèles mixtes : limitation des modèles précédents:

Les modèles cités ci-dessus restent à la base de très nombreuses études de transfert de matière, même s'ils ne représentent que des cas limites de la réalité. Des modifications ont été apportées pour élargir leur champ d'action et pour une meilleure représentation des phénomènes, toujours en régime permanent. Nous mentionnons quelques exemples de travaux réalisés.

Le modèle du renouvellement de surface est souvent celui préféré car facile d'utilisation. Une des principales modifications est le changement de la loi de distribution d'âge des éléments à la surface. Seo et Lee (1988) ont démontré que le choix de la fonction pour la distribution d'âge affecte les résultats. Des distributions peuvent être utilisées comme la distribution gamma qui fait appel à deux paramètres.

$$\Phi(\theta) = \frac{\beta^{a+1}}{\Gamma(a+1)} \theta^a e^{-\beta\theta} \tag{4.43}$$

Pour $a = 0$, on retrouve la distribution exponentielle.

Comme le montrent Seo et coll. (1988), le choix des paramètres joue un rôle important dans les résultats. Ils ont comparé la distribution des temps d'exposition aux distributions mesurées par un anémomètre. Il semble que $a = 2$ ou 3 conduise à un bon accord avec la distribution des temps de séjour déduits des fluctuations de vitesse mesurée par un anémomètre à film chaud. Cependant aucune simulation n'a été effectuée. Koppel et coll. (1966), eux, affirment que la forme de la distribution d'âge n'a pas d'influence sur les résultats. Il n'a donc pas encore été déterminé catégoriquement si la forme de la distribution d'âge a de l'importance et quelle serait la distribution la meilleure.

Dans un souci de simplicité et pour rester proche du modèle de Danckwerts, nous avons conservé la distribution exponentielle. Nous allons montrer que cette distribution est suffisante à la simulation des phénomènes de transport de matière. Fortuin et coll. (1982, 1992) montrent que la distribution d'âge exponentielle calculée par leur « Extended Random Surface Renewal Model » pour un fluide turbulent ($Re > 2000$) en conduite correspond à la distribution déduite de mesures de vitesse obtenues

par LDA. Kataoka et coll. (1987) appliquent avec succès le modèle de renouvellement de surface au transfert gaz – liquide à une interface périodiquement renouvelée par un mouvement de vortex.

Une autre modification du modèle de renouvellement de surface a été développée par Harriott (1962). Il inclut non seulement une distribution d'âges des éléments de fluide à la surface, mais aussi une distribution de distances auxquelles les nouveaux éléments de surface arrivent. En effet, Harriott propose que tous les éléments de fluide ne peuvent pas complètement renouveler le liquide jusqu'à la paroi, mais qu'un élément qui arrive assez près de la paroi influence le transfert de matière. En effet, lorsqu'une partie de « l'ancien élément » est renouvelée, le gradient de concentration va être plus fort. Enfin, les deux modèles du film et du renouvellement de surface ont été combinés pour mieux représenter les phénomènes de transfert sur une plus grande plage de conditions. Toor et Marchello (1958) montrent que la théorie du film s'applique aux faibles nombres de Schmidt (c'est à dire aux grandes diffusivités) alors que la théorie du renouvellement de surface s'applique mieux dans les cas contraires. On retrouve la même combinaison dans Chatterjee et coll. (1987) pour un transfert non isotherme.

Ces études aboutissent à la même conclusion : les théories du film et du renouvellement de surface ne sont que des cas limites, des asymptotes du cas réel. Ces modèles sont néanmoins toujours utilisés pour simuler les phénomènes de transfert de matière parce qu'ils sont simples d'utilisation et donnent des résultats raisonnables (Mehra et coll., 1988a et 1988b, Nagy et coll., 1989, van Swaaij et Versteeg, 1992, Sutija et Tobias, 1994).

Une façon de mieux approcher le cas réel est de mesurer les transferts de matière et chaleur dans les mêmes conditions hydrodynamiques. Briens et coll. (1993) ont ainsi pu obtenir à la fois le taux de renouvellement s et l'épaisseur du film à partir de mesures de transfert de matière et de chaleur entre une particule et un lit fluidisé. Nous suggérons de se reporter au chapitre VII, paragraphe 7 pour la comparaison des paramètres obtenus avec le transfert de matière et de chaleur.

Afin de mieux discriminer les modèles, on peut également comparer les fluctuations simultanées de vitesse et le transfert de matière et/ou de chaleur. Des modèles basés sur le régime transitoire ont déjà été produits (Fan et coll., 1993, Ram Babu, 1980) mais toujours avec peu ou pas de validation expérimentale. Hatanaka (1982) conteste la validité de l'expression de Ram Babu (1980) car elle ne s'applique pas en régime permanent. On peut conclure qu'aucun modèle transitoire n'a réellement fait ses preuves à ce jour. Le but de cette étude est donc de produire un tel modèle et de le valider expérimentalement.

4 Application des modèles au transfert de chaleur.

4.1 Introduction.

On souhaite calculer le flux de chaleur instantané lors d'une variation de vitesse par les modèles qui ont été développés auparavant. Les équations sont très similaires à celles de transfert de matière et la méthode de résolution également. Deux différences apparaissent dans la mise au point des équations :

1) Afin de respecter les dimensions, un facteur $\rho.C_p$ est introduit. En effet, l'équation de diffusion est représentée par l'équation (4.44).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4.44)$$

où $k = \lambda / (\rho.C_p)$. k est la diffusivité thermique (m^2/s).
 λ est la conductivité thermique ($W/m.K$).
 ρ est la masse volumique du fluide (kg/m^3).
 C_p est la capacité calorifique du fluide ($J/kg.K$).
 x est la coordonnée spatiale perpendiculaire à la paroi de la thermistance.

2) Il faut garder à l'esprit que la température à la surface de la sonde ($x = 0$) n'est ni nulle, ni constante. Par contre, elle est uniforme sur toute la surface. Nous recherchons le flux et le coefficient de transfert instantané à l'instant t : les calculs s'effectuent donc de façon similaire à ceux du transfert de matière.

On suppose que l'élément est grand devant l'épaisseur de la couche limite et que la chaleur n'atteint pas le fond de l'élément avant qu'il parte.

Cette section met en avant les différences avec le transfert de matière. On trouvera en annexe A.11 le détails des calculs.

4.2 Modèle du film appliqué au transfert de chaleur.

Comme pour le transfert de matière, le modèle du film considère un film stagnant autour de la surface de la sonde par laquelle l'échange de chaleur se fait par diffusion. Il n'y a donc pas de terme de convection et l'équation à résoudre est l'équation (4.44):

4.2.1 Développement des équations pour un échelon de vitesse.

Lorsque l'on passe d'une vitesse V_{L1} à la vitesse V_{L2} , l'épaisseur du film passe de δ_1 à δ_2 (l'épaisseur la plus fine correspondant à la vitesse la plus forte). Pour le transfert de chaleur, l'épaisseur du film est $\delta = \lambda/h$. La théorie du film implique que la température varie linéairement avec la distance dans le film en régime stationnaire et que la température est constante dans le reste du liquide. On considère que ρ et C_p sont constants en fonction de la température (raisonnable pour de faibles écarts de température), alors le flux de transfert de chaleur à la surface d'une sonde est :

$$q(t) = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.45)$$

Les conditions aux limites pour un échelon sont représentées Figure 4.9.

- A $t=0$ et $x = 0$, $T = T_1$. A l'instant initial, la température à la surface est celle du thermistance à l'équilibre avec V_{L1} à l'instant $t = 0$. (4.46a)
- Pour $t \rightarrow \infty$ et $x = 0$, $T \rightarrow T_2$. Après une durée infinie, la température à la surface est celle de la thermistance à l'équilibre avec V_{L2} . (4.46b)

- $\forall t < 0, T = T_F$ pour $x \geq \delta_1$. (4.46c)

- $\forall t > 0, T = T_F$ pour $x \geq \delta_2$. La température à la limite du film est celle du fluide à tout temps. (continuité). (4.46d)

Les conditions aux limites varient par rapport au transfert de matière. En transfert de matière, la concentration à la surface de la sonde est toujours nulle. Pour le transfert de chaleur, la température à la surface de la thermistance n'est ni nulle, ni constante dans le temps. On a donc le choix d'utiliser une méthode de calcul implicite (c'est à dire une inversion de matrice) ou alors de calculer la température à la surface de la sonde en fonction du temps (grâce à la méthode décrite ci-dessous).

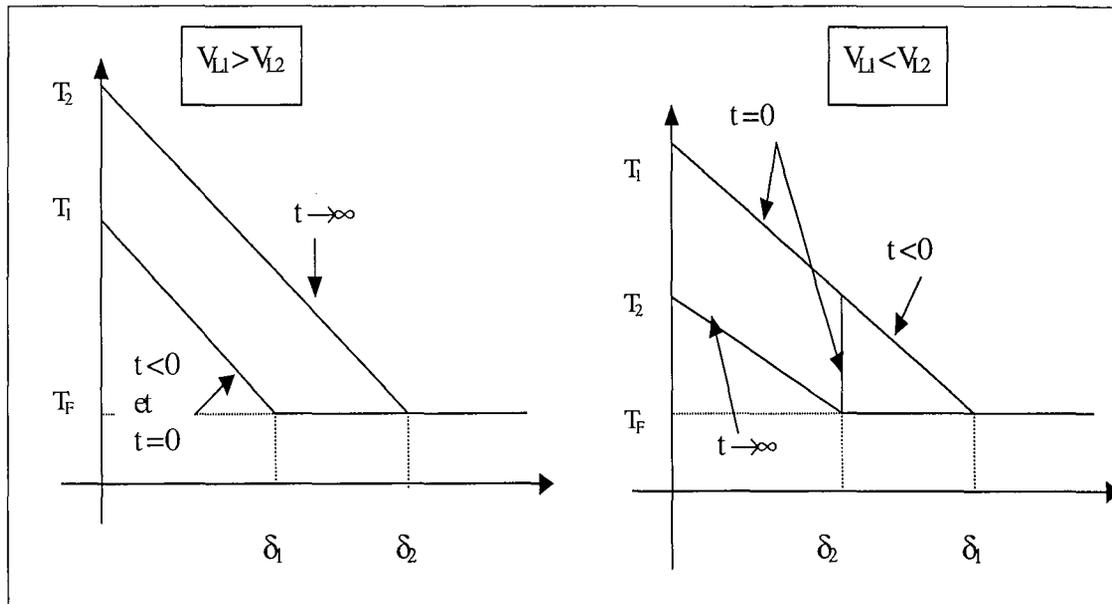


Figure 4.9 : Conditions aux limites de la théorie du film lors d'un échelon de vitesse.

4.2.2 Calcul de la température instantanée de la thermistance.

Les équations (4.47) et (4.48) sont les équations essentielles dans la réalisation de mesures de transfert de chaleur par des thermistances. Elles permettent le calcul de la température de la thermistance. L'équation (4.47) est la relation d'étalonnage. L'équation (4.48a) est la définition du coefficient de transfert de chaleur (en supposant que la capacité calorifique de la thermistance est négligeable) ; l'équation (4.48b) est la loi de Fourier au voisinage immédiat de la thermistance.

$$\ln(R) = \frac{a}{T(K)} + b \quad (4.47)$$

$$Ri^2 = h A (T - T_F) \quad (4.48a)$$

$$Ri^2 = -\lambda A \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (4.48b)$$

4.2.2.1 Calcul de la température de la thermistance.

Dans les calculs discrétisés explicites qui suivent, l'indice k correspond au temps $t = (k-1)\Delta t$ et j correspond à la distance de la thermistance ($x = (j-1)\Delta x$). Dans le cas présent, on ne connaît ni h , ni le flux à la paroi directement (puisque ce dernier dépend de la température de la thermistance par l'intermédiaire de la résistance). Par contre, on connaît toutes les températures à l'instant $t = (k-1)\Delta t$, c'est à dire $T(j,k)$ et on souhaite calculer $T(j,k+1)$ pour toutes les valeurs de j à l'instant $k\Delta t$. Pour $j > 1$, on utilise la méthode explicite décrite dans l'annexe A.11. Pour calculer la température de la thermistance ($j = 1$) à l'instant k , on utilise les équations (4.49a) et (4.49b). On dispose alors de deux équations à deux inconnues $T(1,k+1)$ et R :

$$\ln(R) = \frac{a}{T(1,k+1)} + b \quad (4.49a)$$

$$Ri^2 = -\lambda A \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = -\lambda A \left(\frac{T(2,k+1) - T(1,k+1)}{\Delta x} \right) \quad (4.49b)$$

On calcule donc $T(1,k+1)$ puis le flux $Q(k+1)$ correspondant à l'instant $t = k\Delta t$ par l'équation (4.45) et $h(k+1)$ par l'équation (4.50).

$$Q(k+1) = h(k+1) A (T(1,k+1) - T_F) \quad (4.50)$$

4.2.3 Calcul du flux instantané pour une vitesse variant continuellement.

Pour une vitesse acquise à la fréquence $1/\tau$, on poursuit simplement le processus de récurrence sur plusieurs échelons de vitesse. Chaque intervalle de temps τ est découpé en plus petits intervalles. Les valeurs finales de l'échelon n (pour $t = n\tau$) deviennent les valeurs initiales pour l'échelon $(n+1)$. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le chapitre VII.

4.3 Modèle de la pénétration.

Par analogie avec la théorie de Higbie (1935) en transfert de matière, les éléments de fluide arrivant à la surface de la sonde sont stagnants et transfèrent la chaleur par diffusion moléculaire. Ainsi, tous les éléments de fluide ont la même température pour $x = 0$ (c'est à dire que la température à la surface de la sonde est uniforme) et l'équation (4.44) est toujours valable et la température de la solution à la position x et à l'instant t dans l'élément de fluide est:

$$T = T_0 + \frac{T_s - T_0}{\sqrt{\pi k t}} \int_x^\infty e^{-\frac{x^2}{4kt}} dx \quad (4.51)$$

$$T = T_0 + (T_s - T_0) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} \right) \quad (4.52)$$

où T_0 est la température du fluide.

T_s est la température à l'interface.

Le flux instantané de chaleur transféré à l'interface (W/m^2) est :

$$q(t) = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.53a)$$

$$q(t) = (T_0 - T_s) \rho C_p \sqrt{\frac{k}{\pi t}} \quad (4.53b)$$

or T_s est une fonction inconnue du temps t . L'intégration du flux instantané q n'est donc pas simple.

Le flux q à l'instant t peut s'écrire également :

$$q(t) = h(t) (T_0 - T_s(t)) \quad (4.54)$$

En se basant sur l'équation (4.53), le flux de chaleur transféré à l'instant t par les N éléments de fluide s'écrit :

$$q(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_i(t) = \rho C_p \Delta T(t) \sqrt{\frac{k}{\pi}} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{\tau_i(t)}} \right) \quad (4.55a)$$

où $\tau_i(t)$ est l'âge de l'élément i à l'instant t .

$\Delta T(t)$ est la différence de température entre la thermistance et le liquide à l'instant t . $\Delta T = T_0 - T_s(t)$.

D'après les équations (4.54) et (4.55a) le coefficient de transfert de chaleur à l'instant t $h(t)$ est :

$$h(t) = \rho C_p \sqrt{\frac{k}{\pi}} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{\tau_i(t)}} \right) \quad (4.56a)$$

A $t = 0$, les éléments présents à la surface de la sonde ont un âge compris entre 0 et τ_1 (équation A11.20 de l'annexe A.11), l'âge maximum qui peut être atteint pour V_{LI} . La méthode de calcul est la même que celle présentée en transfert de matière. Seul le calcul de la température de la thermistance doit être réalisé en plus pour pouvoir calculer le flux de chaleur. Pour calculer la température de la thermistance à l'instant t , on utilise la valeur de $h(t)$ calculée par l'équation (4.56a), et le système d'équations (4.47) et (4.48a) à deux inconnues. On peut trouver les calculs détaillés pour une vitesse continue acquise à la fréquence $1/\Delta t$ dans l'annexe A.11.

4.4 Modèle du renouvellement de surface.

Comme pour la pénétration, le flux de chaleur transféré par l'élément i qui a un âge t_i est :

$$q_i(t) = \Delta T(t) \rho C_p \sqrt{\frac{k}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t_i}} \quad (4.55b)$$

Pour le renouvellement de surface, il existe une distribution d'âge et le coefficient de transfert de chaleur dû à tous les éléments présents à l'instant t est :

$$h(t) = \rho C_p \sqrt{\frac{k}{\pi}} \int_0^{\infty} \Psi(\theta, t) \frac{1}{\sqrt{\theta}} d\theta \quad (4.56b)$$

où $\Psi(\theta, t).d\theta$ est la probabilité qu'un élément ait un temps de séjour compris entre θ et $\theta+d\theta$ à l'instant t .

Le principe de calcul du coefficient de transfert h est exactement le même que celui exprimé dans le chapitre IV pour le transfert de matière, au facteur $(\rho.C_p)$ près. Pour les calculs lors d'un échelon ou pour une vitesse variant continuellement à la fréquence $1/\tau$, se référer aux annexes A.11 et A.10 (calcul plus détaillé pour le transfert de matière).

4.5 Calcul de la température de la thermistance.

Dans les modèles de la pénétration et du renouvellement de surface, la valeur de la température de la thermistance n'est pas nécessaire pour le calcul du coefficient de transfert $h(t)$. On utilise les équations (4.56a) et (4.56b). La température de la thermistance est donc calculée après l'évaluation de h grâce à l'équation (4.57) :

$$R(t)i^2 = h(t).S.(T(t)-T_0) \quad (4.57)$$

Où i est l'intensité traversant la thermistance. Elle est connue et constante.
 R est la résistance de la thermistance. R est une fonction de T (équation (4.47)).

Le flux de chaleur instantané est évalué à partir des valeurs de h et T .

5 Conclusion.

Le présent chapitre a permis d'exposer les différents modèles de transfert de matière que nous avons modifiés pour simuler la réponse d'une sonde électrochimique ou d'une thermistance à une vitesse fluctuante. Nous avons pu voir que seul le modèle du renouvellement de surface peut conduire à une solution analytique qui ne fait appel à aucun paramètre. Pour les modèles du film ou de la pénétration (et aussi pour le renouvellement de surface) utilisant des solutions numériques, les résultats dépendent du nombre d'intervalles de temps et d'espace (ou du nombre d'éléments de surface) choisis.

Dans le chapitre V qui suit, le modèle du renouvellement de surface est retenu et validé expérimentalement pour le transfert de matière. Le chapitre VII traite du transfert de chaleur. Il semble que des pertes de chaleur dans le reste de la sonde ne soient pas négligeables du point de vue dynamique. La validation d'un des trois modèles est plus délicate.

CHAPITRE V.

Validation du modèle de renouvellement de surface pour la mesure du transfert de matière liquide – solide instantanée dans un système à pulsations induites. Application directe au calcul de la vitesse locale et instantanée à partir de la mesure de k_{LS} .

1 Introduction.

L'objectif de ce chapitre est de choisir et valider un des trois modèles permettant de prédire le coefficient de transfert de matière liquide-solide instantané k_{LS} . Pour cela, des expériences ont été réalisées au cours desquelles la vitesse locale et le transfert de matière sont mesurés simultanément. Des expériences en régime permanent et en régime transitoire ont été faites. Deux types de sondes de 5 et 4 mm de diamètre ont été utilisées et la vitesse varie en créneaux dans un intervalle de 2 à 30 mm/s et avec une fréquence maximale de 0.8 Hz.

Le modèle de renouvellement de surface pour une sonde sphérique dans un milieu liquide et dans un lit fixe de particules est validé : il permet le calcul du coefficient de transfert de matière instantané à partir d'une vitesse fluctuante. L'application majeure et la plus directe est la détection de la vitesse locale et instantanée par des mesures de transfert de matière liquide – solide. On discute des résultats dans ce chapitre. Les applications concernant l'effet de pulsations sur le transfert de matière sont décrites dans le chapitre VI.

2 Montage expérimental.

L'appareillage utilisé est le même que celui décrit au chapitre II figure 2.1. Les changements et apports spécifiques à cette étude sont décrits dans ce qui suit.

2.1 Montage.

On mesure simultanément la vitesse superficielle de liquide et le coefficient de transfert de matière en liquide seul ou en lit fixe (par le biais du courant limite). Le lit fixe a une hauteur de 48 cm environ. La masse de solide est 5.78 kg. La rétention de solide dans le lit fixe est 0.616, le taux de vide 0.384. La Figure 5.1 représente l'emplacement des sondes et du volume de mesure du LDA dans la colonne. L'emplacement du volume de mesure du LDA est fixé au centre de la colonne 73 cm au-dessus du distributeur (soit 25 cm au-dessus du lit). La sonde de transfert de matière peut être déplacée sur l'axe de la colonne. Pour les mesures en liquide, elle est située 2 cm au-dessus du volume de mesure du laser, pour les mesures en lit fixe, à 35 cm au-dessus du distributeur (soit 13 cm sous la surface du lit fixe). Les mesures de vitesse et de transfert de matière sont acquises à une fréquence de 50 Hz

pendant 120 s ou 500 s sur deux ordinateurs différents. La fréquence d'acquisition est en partie limitée par la fréquence d'échantillonnage du système LDA.

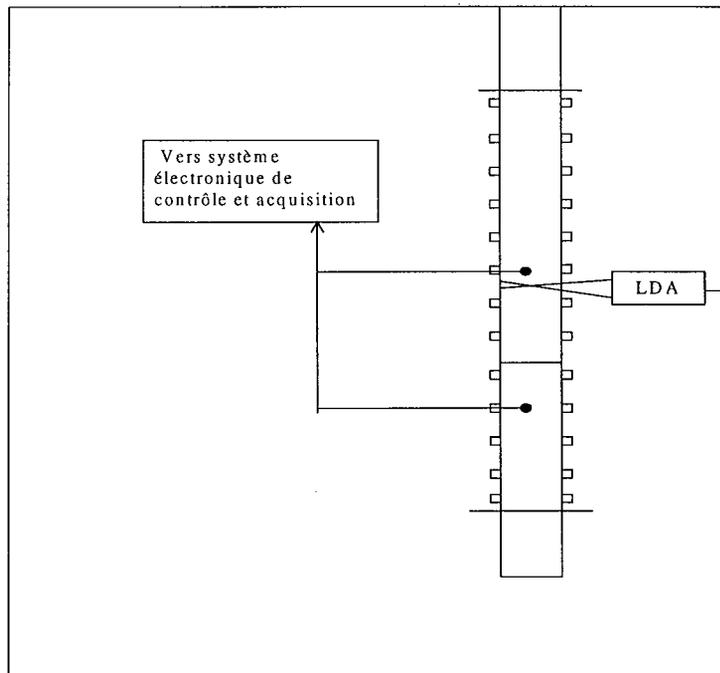


Figure 5.1 : Emplacement relatif des sondes de transfert de matière et du volume de mesure du LDA.

2.2 Induction des pulsations de liquide.

On crée des fluctuations régulières sur la vitesse du liquide. La vanne V_2 (représentée sur la figure 2.1 du chapitre II) est une vanne solénoïde activée par une minuterie, grâce à laquelle on règle indépendamment les durées d'ouverture et de fermeture de la vanne, c'est à dire la fréquence et la symétrie des pulsations. Le réglage manuel du by-pass et de la vanne de débit V_1 permet d'obtenir différentes amplitudes. Avec ce type d'arrangement, les pulsations de vitesse devraient théoriquement être carrées. Cependant, on a remarqué que pour des fréquences de l'ordre du Hertz, l'établissement de la vitesse dans la colonne ne se fait pas instantanément par rapport à la période des pulses et on peut avoir des vagues de vitesse de forme arrondie (Figure 5.2).

2.3 Prétraitement des données brutes.

Les indications de la minuterie ne donnent qu'une approximation de la période. On suppose que les caractéristiques de la minuterie ne changent pas au cours d'une mesure. On calcule la période exacte T_p des pulsations en minimisant la somme des moindres carrés entre les mesures et la moyenne. Ces calculs sont effectués à la fois sur les mesures de vitesse et sur les mesures de transfert de matière, sur toutes les sondes si plusieurs sont utilisées à la fois. On vérifie alors que la période des pulsations calculée à partir de la vitesse correspond bien à celle calculée à partir du transfert de matière. Le détail des calculs est donné dans l'annexe A.12.

Afin de diminuer l'effet de la turbulence sur la vitesse, on représente les données sur une période T_p . On coupe le signal en N intervalles de longueur T_p et on effectue la moyenne point par point P de tous les intervalles par l'équation (5.1) :

$$P(t_i) = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} P(t_i + j.T_p) \quad (5.1)$$

Les Figures 5.3 et 5.4 représentent, pour une période respective de 10 s et 1.4 s, le signal de base avec son bruit et le signal résultant du calcul par l'équation (5.1). Pour la figure 5.4, les signaux sont volontairement décalés pour une meilleure visualisation. Tous les calculs du reste de ce chapitre sont réalisés sur les vitesses ainsi moyennées. L'écart-type de la vitesse calculé pour chaque point moyenné est également représenté sur les figures 5.3 et 5.4. L'écart-type est assez petit pour que l'on puisse distinguer les variations de vitesse lors des pulsations. Les fluctuations ne représentent que 5 à 15 % de la vitesse moyenne alors que la vitesse moyenne est triplée lors des pulsations.

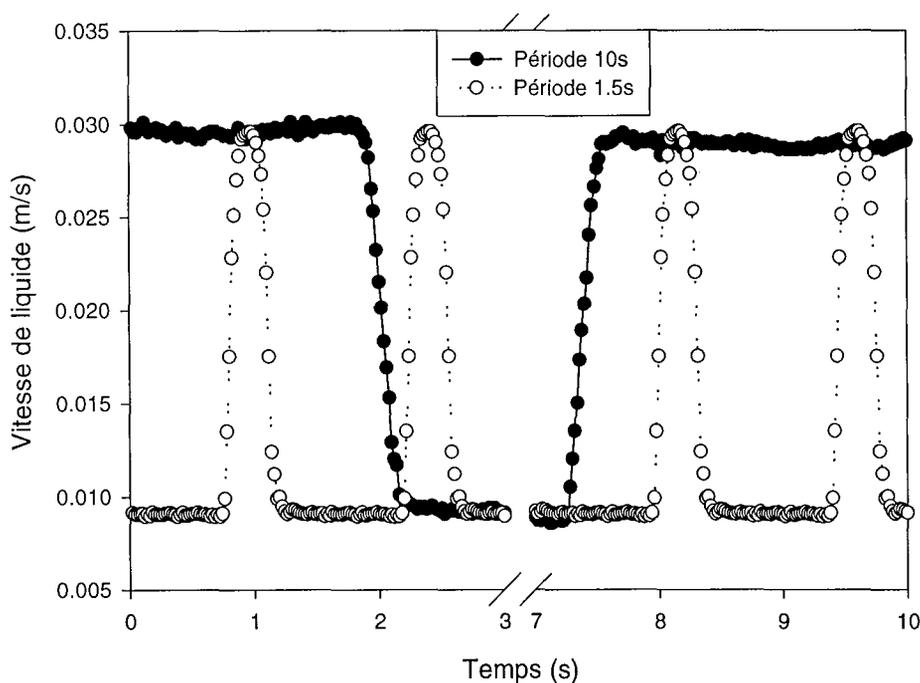


Figure 5.2 : Visualisation des pulses de vitesse pour une fréquence de 0.1 et 0.7 Hz.

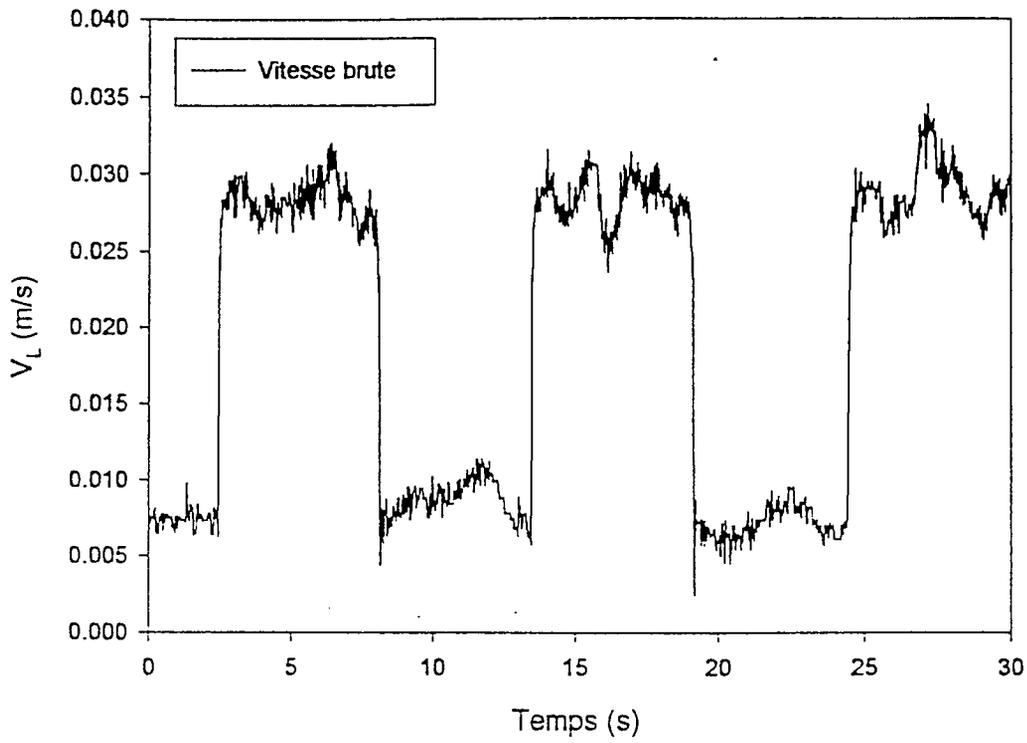


Figure 5.3a : Vitesse brute mesurée par LDA. Fréquence 0.1 Hz.

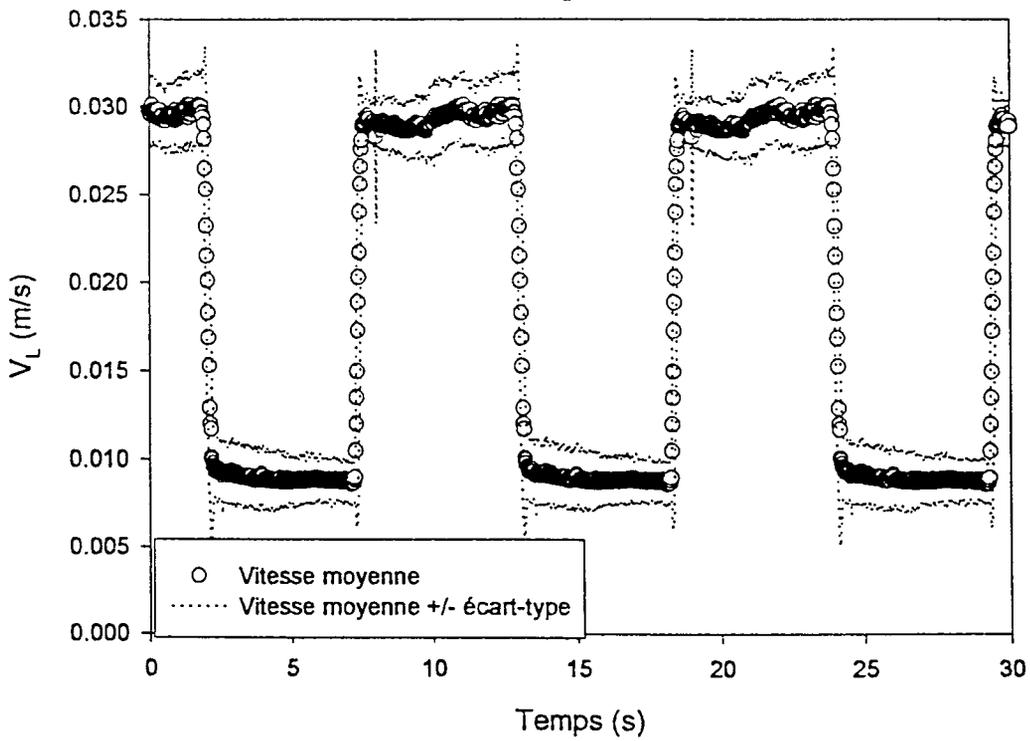


Figure 5.3b : Vitesse moyennée et écart - type. Fréquence 0.1 Hz.

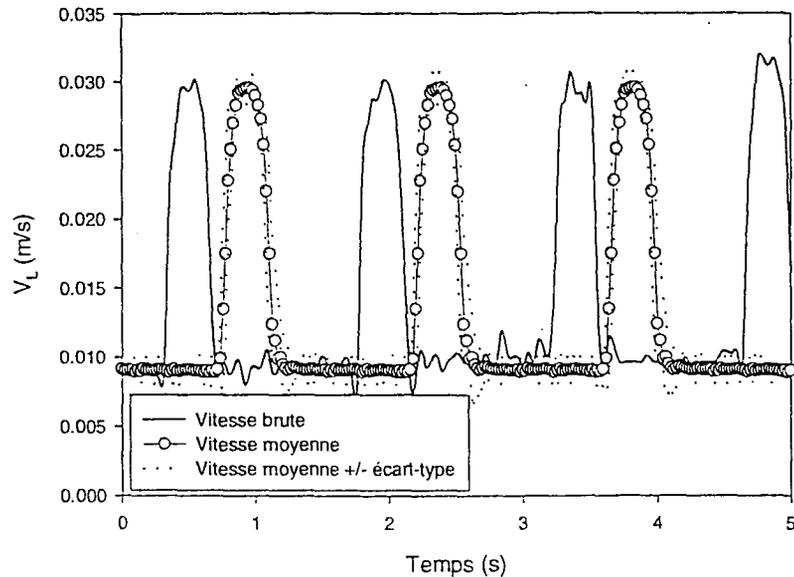


Figure 5.4 : Vitesse brute mesurée par LDA et moyenne sur une période (décalage de 0.45s). Fréquence 0.7 Hz.

2.4 Synchronisation des mesures de vitesse et du courant limite.

La vitesse et le courant limite sont mesurés indépendamment et simultanément avec deux ordinateurs différents, la mesure de la vitesse V_L nécessitant un processeur de signal et une carte particulière. Un processus de synchronisation électronique aurait pu être mis en place, afin que les deux acquisitions soient démarrées exactement en même temps. Mais cela n'aurait pas éliminé le décalage entre les mesures de la vitesse et du transfert de matière. En effet, le volume de mesure du laser n'étant pas exactement au même endroit que la sonde de transfert de matière, il y a un retard physique, surtout lorsque la sonde est placée dans le lit fixe plusieurs dizaines de centimètres sous le volume de mesure du laser. La synchronisation entre la vitesse et le courant limite est donc effectuée à partir des signaux de vitesse et de transfert de matière. La procédure de calcul est mise en place lors du calcul du paramètre α défini par la suite. Elle est décrite au paragraphe 4.3.3.

3 Expériences préliminaires pour la sélection d'un modèle.

Nous avons à notre disposition trois modèles dont on sait qu'ils ne sont pas parfaits, mais qui sont simples et représentent fidèlement les transferts de matière lorsqu'on les applique dans des conditions non extrêmes. Par exemple, Toor et Marchello (1958) ont montré que le modèle du film s'applique pour les fortes diffusivités (c'est à dire aux faibles nombres de Schmidt < 10) et le modèle de la pénétration s'applique pour les grands nombres de Schmidt (> 1000). Ueyama et coll. (1973) montrent que, si la diffusivité et la densité varient en fonction de la concentration, ces modèles ne sont plus aussi satisfaisants.

Pour choisir le modèle à utiliser, on se base sur trois critères : le temps de réponse du coefficient de transfert de matière à un échelon de vitesse, la forme des courbes modélisées par rapport aux expériences et l'exposant de la diffusivité D dans la corrélation entre k_{LS} et D . On définit le temps de réponse comme étant le temps mis pour atteindre 63% de l'intervalle [valeur finale – valeur initiale]. Des mesures du coefficient de transfert de matière ont été réalisées avec une sonde sphérique de 5 mm de diamètre dans un écoulement de liquide et dans un lit fixe, et en lit fixe avec une sonde de 4 mm de diamètre. Le tableau 5.1 résume quelques uns des résultats des modèles.

| | film | pénétration | renouvellement | expériences |
|---|---|---|---|---|
| β dans $k_{LS} \propto D^\beta$ | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 à 2/3 (King, 1966) |
| $\tau_{\text{croissant}} \text{ VS } \tau_{\text{décroissant}}$ | $\tau_{\text{croissant}} < \tau_{\text{décroissant}}$ | $\tau_{\text{croissant}} < \tau_{\text{décroissant}}$ | $\tau_{\text{croissant}} < \tau_{\text{décroissant}}$ | $\tau_{\text{croissant}} < \tau_{\text{décroissant}}$ |

Tableau 5.1 : Evaluation qualitative des modèles du film, de la pénétration et du renouvellement de surface.

On élimine la théorie du film en comparant la corrélation entre le coefficient de transfert k_{LS} et la diffusivité. En effet, la théorie du film aboutit à un exposant 1 pour la diffusivité alors que les données expérimentales donnent un exposant entre 0.5 et 0.75 (King 1966 en liquide - gaz, Harriott 1962 pour un fluide en conduite ou passant un obstacle). Les deux théories de la pénétration et du renouvellement de surface aboutissent à un exposant de 0.5. Le temps de réponse calculé par ces deux théories correspond qualitativement aux expériences : le temps de réponse pour une vitesse décroissante est clairement plus long que le temps de réponse pour une vitesse croissante. Il ne reste que la forme des courbes à comparer.

Les figures 5.5 à 5.7 présentent les courbes adimensionnelles du courant i^* défini par l'équation (5.4) pour les valeurs expérimentales et les valeurs calculées (film, pénétration et renouvellement de surface) à partir de la vitesse instantanée mesurée par LDA. La figure 5.5 a été obtenue pour une sonde seule dans le liquide (sonde 5 mm), la figure 5.6 pour un lit fixe (sonde 5 mm) et la figure 5.7 pour un lit fixe (sonde 4 mm).

Il est clair que le modèle du film est peu satisfaisant. Le coefficient de transfert k_{LS} semble être très sensible à la vitesse et une faible variation de vitesse produit une variation non négligeable de k_{LS} . Il semble que la mémoire soit bien plus courte pour le modèle du film que pour les autres modèles. Par contre, les deux courbes des modèles de pénétration et de renouvellement de surface sont très similaires et il est difficile de trancher catégoriquement. Le fait que les résultats de ces deux théories soient si proches même dans des cas transitoires tend à confirmer les conclusions de Cussler (1997) qui ne fait pas la différence entre la pénétration et le renouvellement de surface, c'est à dire entre les deux distributions d'âge. Nous avons préféré le modèle du renouvellement de surface parce qu'une solution analytique a été développée. Le paragraphe 4 décrit le calcul des paramètres nécessaires à l'application du modèle. Il y aurait le même nombre de paramètres pour le modèle de la pénétration.

Le paragraphe 5 présente la validation du modèle de renouvellement de surface par des expériences en régime transitoire en liquide et lit fixe.

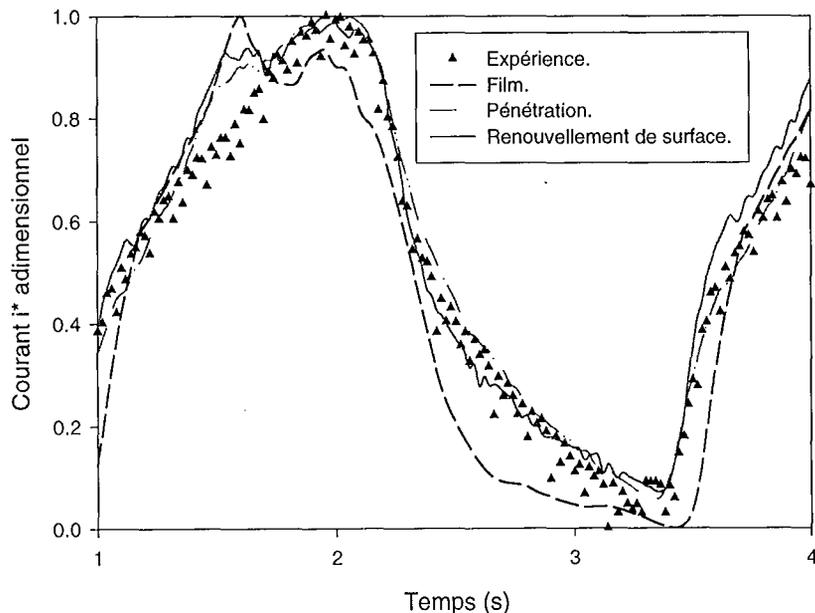


Figure 5.5 : Comparaison des modèles du film, de la pénétration et du renouvellement de surface avec les points expérimentaux. Sonde de 5 mm en milieu liquide. Fréquence des pulsations : 0.4 Hz.

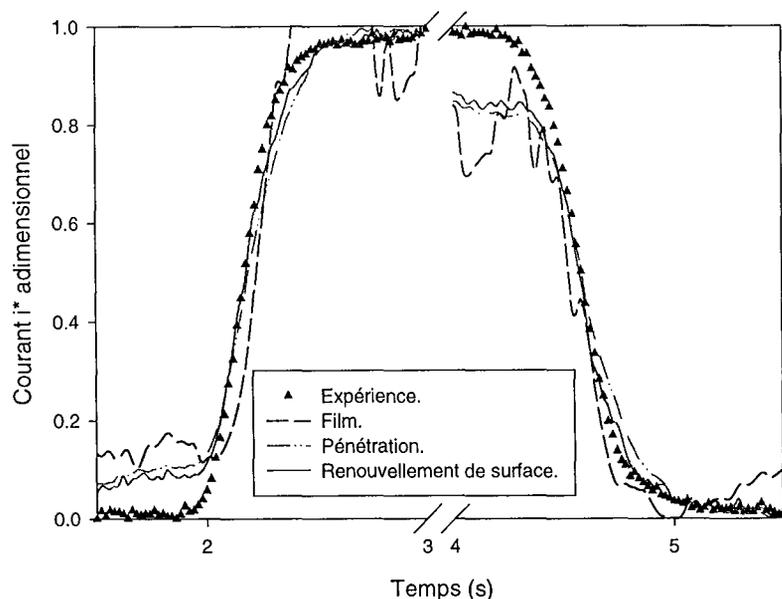


Figure 5.6 : Comparaison des modèles du film, de la pénétration et du renouvellement de surface avec les points expérimentaux. Sonde de 5 mm en lit fixe de particules de 3 mm. Fréquence des pulsations : 0.23 Hz.

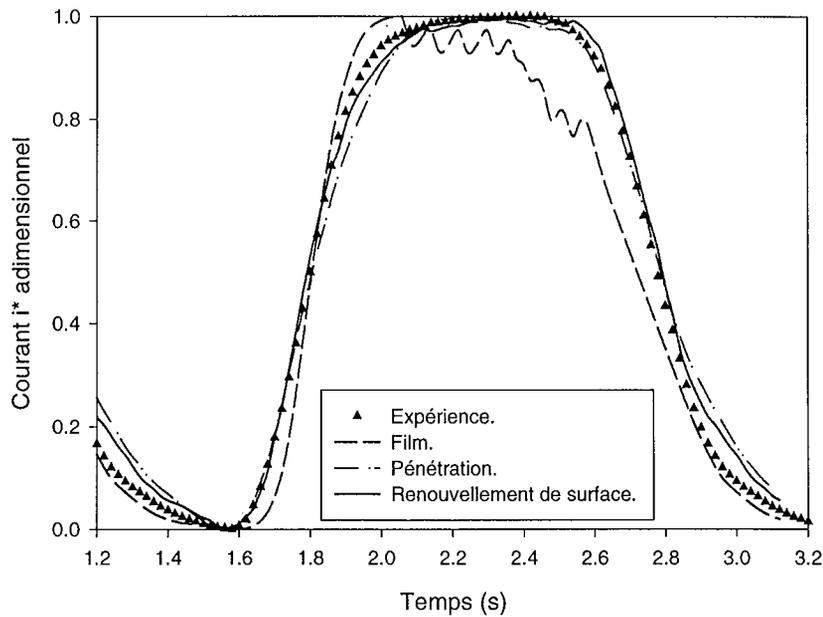


Figure 5.7 : Comparaison des modèles du film, de la pénétration et du renouvellement de surface avec les points expérimentaux. Sonde de 4 mm en lit fixe de particules de 3 mm. Fréquence des pulsations : 0.6 Hz.

4 Calcul des paramètres du modèle du renouvellement de surface.

4.1 Introduction.

Les corrélations empiriques, exposées au chapitre IV, montrent qu'en régime permanent, le coefficient de transfert de matière est relié à la vitesse de liquide par une relation du type :

$$k_{LS} = k_{LS0} + \alpha \sqrt{V_L} \quad (5.2a)$$

Le courant mesuré par la sonde électrochimique est relié à k_{LS} par la relation (5.3) (voir paragraphe 2.1 chapitre II)

$$k_{LS} = \frac{i}{n_e F C_0 A} \quad (5.3)$$

Pour faciliter l'écriture, on utilise i^* qui correspond au courant limite lors de la mesure électrochimique du coefficient de transfert de matière. i^* est défini par :

$$i^* = \frac{i}{n_e F C_0} \quad (5.4)$$

Donc

$$i^* = k_{LS} \cdot A \quad (5.5)$$

Où A est l'aire de la sonde.

On souhaite simplifier la corrélation entre le coefficient de transfert liquide - solide k_{LS} et la vitesse de liquide V_L . C'est pourquoi nous introduisons comme relation simplifiée l'équation (5.2b) et prenons en compte la valeur de k_{LS} à vitesse nulle par l'équation (5.6) :

$$k'_{LS} = \alpha \sqrt{V_L} \quad (5.2b)$$

$$i^* = A \cdot k'_{LS} + i^*_0 \quad (5.6)$$

Alors les équations (5.2a) et (5.5) donnent $i^*_0 = A \cdot k_{LS0}$. Pourtant, i^*_0 ne représente pas directement k_{LS0} . La valeur i^*_0 n'est que l'ordonnée à l'origine de la droite k_{LS} vs $V_L^{0.5}$ et cette relation n'est valable que dans le domaine de vitesses mentionné qui ne comprend pas $V_L = 0$. En effet, pour de très faibles vitesses, la courbe k_{LS} vs $V_L^{0.5}$ s'incurve et l'ordonnée à l'origine de la droite k_{LS} vs $V_L^{0.5}$ n'est pas la valeur du courant limite à vitesse nulle. C'est pourquoi la valeur de i^*_0 n'est pas forcément positive. Nous avons vérifié que l'utilisation de l'équation (5.2b) aboutit à des résultats similaires à l'équation (5.2a). On a également vérifié que la valeur de i^*_0 ne provient pas de l'activation, de la forme des vagues polarographiques ou de la différence de distance entre la sonde et l'électrode de référence lorsque la sonde est dans le liquide ou dans le lit fixe (voir Annexe A.13).

Afin de prédire le courant à partir de la vitesse superficielle ou d'évaluer la vitesse à partir de la mesure du courant, il faut connaître les valeurs des paramètres α , A et i^*_0 . Deux méthodes sont envisageables pour l'évaluation des ces paramètres :

- La première méthode (méthode A ou méthode stationnaire) ne requiert que la mesure du courant limite i pour différentes vitesses moyennes stationnaires V_L . Cette méthode est moins précise que la méthode B, mais est souvent la seule méthode qui puisse être utilisée pratiquement.
- La seconde méthode (méthode B ou méthode transitoire) est plus précise mais nécessite la mesure simultanée des fluctuations de la vitesse et du courant i lors des pulsations de liquide.

4.2 Calcul de α et A à partir de mesures stationnaires (méthode A).

Pour déduire le coefficient de transfert de matière liquide – solide k_{LS} du courant limite, il est nécessaire de connaître la surface A de la sonde. On ne peut qu'approximer la valeur exacte de A par des considérations géométriques (voir la figure 2.4a du chapitre II). Pour une première approximation de α , cette valeur est suffisante. On étudie dans le paragraphe 5.2 la sensibilité du modèle à la valeur de α .

Pour le calcul approximatif de l'aire A , on considère que la sonde est composée d'une sphère dont une partie est inerte à cause de la résine qui la relie au support de la sonde. Les surfaces utilisées pour le calcul de α lors de l'étalonnage sont donc $\pi \cdot d \cdot y$ avec $d = 5$ mm et $y = 4$ mm pour la sonde de 5 mm ($A = 6.28e-5m^2$) et $d = 4$ mm et $y = 3.5$ mm ($A = 4.40e-5m^2$) pour la sonde de 4 mm de diamètre.

Le tableau 5.2 donne les valeurs de la pente α ainsi que l'ordonnée à l'origine β obtenues entre k_{LS} et $V_L^{0.5}$ en régime stationnaire pour les différentes sondes. $A \cdot \beta$ serait l'équivalent de i^*_0 .

| Sonde et milieu | Intervalle de vitesse (m/s) | α (m ^{0.5} /s ^{0.5}) | β (m/s) | A. β (m ³ /s) |
|-----------------|-----------------------------|--|---------------|--------------------------------|
| 5 mm, liquide | 0.01 – 0.05 | 1.8 e-4 | -1.24e-7 | -7.81e-12 |
| 5 mm, liquide | 0.005 – 0.05 | 1.72 e-4 | 1.89e-6 | 1.19e-10 |
| 5 mm, lit fixe | 0.0027 – 0.0119 | 4 e-4 | 4.84e-6 | 3.04e-10 |
| | 0.0119 – 0.0288 | 7.9 e-4 | -3.76e-5 | -2.36e-9 |
| 4 mm, liquide | 0.005 – 0.05 | 1.95 e-4 | 1.48e-6 | 9.28e-11 |
| 4 mm, lit fixe | 0.0027 – 0.0119 | 3.4 e-4 | 8.68e-6 | 5.45e-10 |
| | 0.0119 – 0.0288 | 6.5 e-4 | -1.41e-5 | -8.86e-10 |

Tableau 5.2 : pente de la droite d'étalonnage entre k_{LS} et $V_L^{0.5}$. Calcul de α par la méthode A.

La Figure 5.8a représente les courbes d'étalonnage en liquide et en lit fixe correspondant au tableau 5.2. Les valeurs de k_{LS} mesurées à vitesse nulle ne correspondent pas aux valeurs de l'ordonnée à l'origine. On remarque que k_{LS0} en liquide est supérieur à k_{LS0} en lit fixe. En lit fixe, pour une vitesse nulle, la présence des particules inertes réduit la surface active de la sonde. La valeur de k_{LS} s'en trouve diminuée.

En lit fixe, on doit séparer le domaine de vitesses en deux parties. La vitesse critique V_{LC} est la vitesse pour laquelle on observe un changement de pente. On a pris une valeur moyenne pour les deux sondes : $V_{LC} = 1.2$ cm/s. Pour les très faibles vitesses ($V_L < 1.2$ cm/s), la pente est environ deux fois moindre que pour les vitesses fortes. Il semble que ce changement de pente corresponde à un changement de régime. Afin de corroborer cette hypothèse, on calcule le nombre de Reynolds effectif pour différentes valeurs de la vitesse effective en liquide et en lit fixe par l'équation (5.7). Les résultats se trouvent dans le tableau 5.3. Notons qu'en liquide, la vitesse superficielle et la vitesse effective sont égales.

$$Re_{eff} = (V_L T / \varepsilon_L) \rho_L d_p / \mu_L \quad (5.7)$$

Où V_L est la vitesse superficielle.

T est la tortuosité dans le lit fixe. On prend $T=2.1$ McCabe et coll. (1993, page 153).

ε_L est la rétention de liquide dans le lit fixe.

d_p est le diamètre de la sonde.

ρ_L et μ_L sont respectivement la densité et la viscosité du liquide.

| Milieu | V_L (m/s) | Re sonde 5mm | | Re sonde 4mm | |
|----------------------|-------------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| | | effectif | ordinaire | effectif | ordinaire |
| Lit fixe, V_{LC} | 0.0120 | 310 | 57 | 248 | 45 |
| Lit fixe, V_{Lmax} | 0.0289 | 740 | 135 | 592 | 108 |
| Liquide, V_{Lmax} | 0.05 | 256 | / | 205 | / |

Tableau 5.3 : Comparaison des nombre de Reynolds effectif et ordinaire en liquide et dans le lit fixe.

En liquide, le nombre de Reynolds maximum est toujours inférieur à la valeur critique en lit fixe comme le montre la figure 5.8b. On peut en conclure que le changement de pente en lit fixe est dû à

un changement de régime qui n'est jamais atteint en liquide seul. Lorsque la méthode A sera utilisée en lit fixe, il faudra donc utiliser α_1 et α_2 suivant le domaine de vitesse.

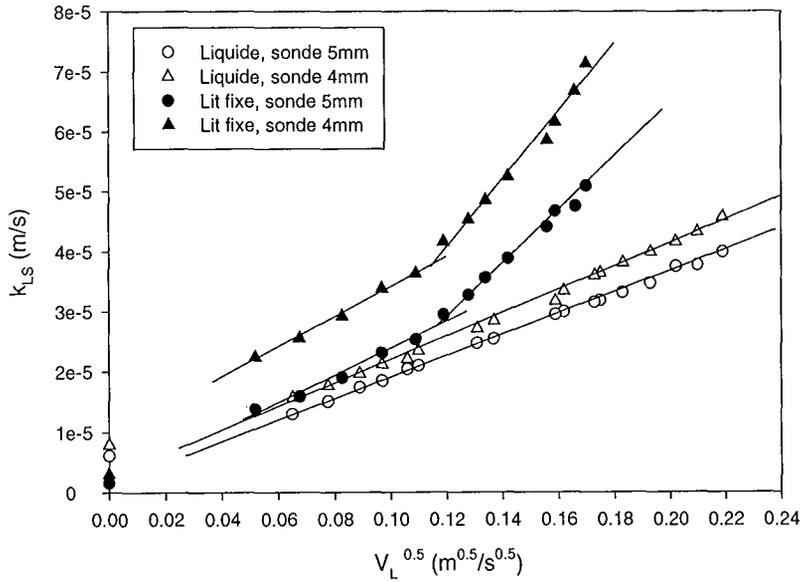


Figure 5.8a : Courbes d'étalonnages pour les sondes de 4 et 5 mm, en milieu liquide et en lit fixe de particules de 3 mm.

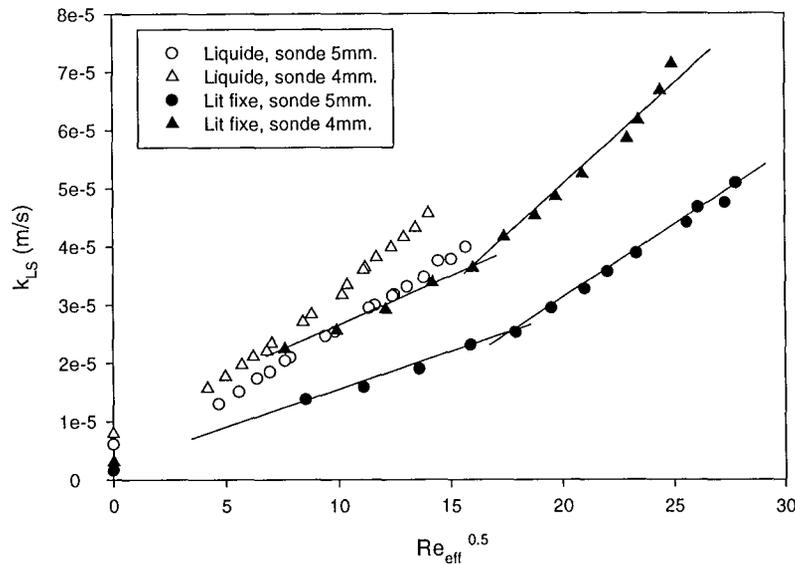


Figure 5.8b : Courbes d'étalonnages pour les sondes de 4 et 5 mm, en milieu liquide et en lit fixe de particules de 3 mm. Prise en compte de la vitesse effective.

4.3 Calcul de α et A à partir des mesures transitoires (méthode B).

4.3.1 Calcul de α .

Du fait que l'on dispose de la mesure exacte et instantanée de V_L conjointement avec la mesure du courant limite, on peut calculer α à partir des mesures transitoires. On utilise la méthodes des moindres carrés en comparant les valeurs adimensionnelles suivantes.

$$\frac{i_{\text{exp}}^* - \overline{i_{\text{exp}}^*}}{\sigma_i} \quad \text{et} \quad \frac{k_{LS \text{ calc}} - \overline{k_{LS \text{ calc}}}}{\sigma_k}$$

où i_{exp}^* correspond à la valeur du courant mesuré.

$k_{LS \text{ calc}}$ est la valeur de k_{LS} calculée par le modèle à partir des valeurs instantanées de la vitesse mesurée par LDA et de l'équation (4.42) du chapitre IV. k_{LS} est calculé pour plusieurs valeurs de α .

σ représente la valeur de l'écart-type sur les valeurs de i^* ou k_{LS} .

L'avantage de choisir ces valeurs adimensionnelles réside dans l'élimination de toute erreur systématique sur k_{LS} , c'est à dire de toute constante multiplicative ou additive.

Si $k_{LS \text{ réel}} = a \cdot k_{LS \text{ calc}} + b$, alors :

$$\frac{k_{LS \text{ calc}} - \overline{k_{LS \text{ calc}}}}{\sigma_k} = \frac{k_{LS \text{ réel}} - \overline{k_{LS \text{ réel}}}}{\sigma_{kréel}} \quad (5.8)$$

On définit S par la relation (5.9) :

$$S = \sum_{j=1}^{N_{\text{exp}}} \sum_{k=1}^N \left(\frac{i_{\text{exp}}^* - \overline{i_{\text{exp}}^*}}{\sigma_i} - \frac{k_{LS \text{ calc}} - \overline{k_{LS \text{ calc}}}}{\sigma_k} \right)^2 \quad (5.9)$$

où N est le nombre de valeurs acquises pour chaque expériences.

N_{exp} est le nombre d'expériences réalisées pour une condition de sonde et de milieu. Les expériences sont réalisées avec différentes fréquences et amplitudes de pulsations de vitesse.

S est calculé pour chaque milieu et pour 20 valeurs de α . La courbe résultante est lissée et la valeur de α est calculée qui minimise la somme S. Les valeurs de α calculées de cette façon sont indiquées dans le tableau 5.4.

4.3.2 Calcul de A et i_0^* .

Pour calculer précisément l'aire de la sonde, on établit la régression linéaire entre le courant i^* mesuré et le coefficient k_{LS} calculé.

$$i_{\text{exp}}^* = i_0^* + A \cdot k_{LS \text{ calc}} \quad (5.10)$$

où A représente l'aire de la sonde.

i_0^* est le paramètre d'ajustement dont on discute la signification dans le paragraphe 4.1.

La valeur de α obtenue au paragraphe 4.3.1 pour chaque milieu et sonde est introduite comme paramètre du modèle et les valeurs de A et i_0^* sont calculées.

Le tableau 5.4 résume les valeurs de α pour chaque sonde ainsi que les valeurs de A et i_0^* moyennes calculées.

| | α ($m^{0.5}/s^{0.5}$) | A moyen (m^2) | Ecart-type sur A, (m^2) | C_V sur A | i_0^* moyen (m^3/s) | Ecart- type sur i_0^* , (m^3/s) | C_V sur i_0^* , |
|---------------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------|------------------------------|---|------------------------|
| Liquide, sonde 5mm | 1.9e-4 | 4.86E-05 | 1.31E-05 | 30 % | 3.41E-10 | 4.89E-10 | 143 % |
| Lit fixe, sonde 5mm | 3.8e-4 | 1.21E-04 | 1.76E-05 | 15 % | -1.43E-09 | 8.90E-10 | 62 % |
| Lit fixe sonde 4mm | 4.6e-4 | 6.03E-05 | 4.46E-06 | 7 % | -4.13E-10 | 2.71E-10 | 66 % |

Tableau 5.4 : Valeurs de α , A et i_0^* calculées par la méthode B.

L'incertitude sur les valeurs de i_0^* est très importante. Cela signifie que pour un même milieu et une même sonde, les valeurs de i_0^* sont très différentes lorsque optimisées pour chaque condition de pulsations. Nous verrons (paragraphe 5.2) que lorsque i_0^* est calculé avec α et A fixés, l'incertitude est réduite considérablement.

La figure 5.8b montre deux zones de vitesses dans le lit fixe. Nous n'avons calculé qu'une seule valeur de α en lit fixe. On pourrait argumenter que l'erreur sur l'aire A serait plus faible si deux valeurs de α avaient été calculées pour chaque zone de vitesse. On remarquera que l'erreur la plus importante sur A se situe pour une particule isolée dans un liquide. L'ajout d'un second paramètre en lit fixe est donc superflu.

4.3.3 Nécessité de la synchronisation entre le courant limite et la vitesse.

La synchronisation du courant limite et de la vitesse mesurée est essentielle. Elle est effectuée en même temps que la recherche de α . On recherche la valeur de α qui, pour n points de décalage, minimise S dont la définition est donnée par l'équation (5.9). Le nombre de points de décalage correspond à un décalage dans le temps. Les points sont pris à intervalles de temps réguliers Δt qui correspondent à l'intervalle de temps d'acquisition. Cet intervalle de temps d'acquisition est très petit devant la période des pulsations. Un graphe des courbes S (équation (5.9)) en fonction de α et du nombre de points de décalage est représenté figure 5.9 pour la sonde de 4 mm en lit fixe. Il existe une valeur de α et du nombre de points de décalage qui minimise S.

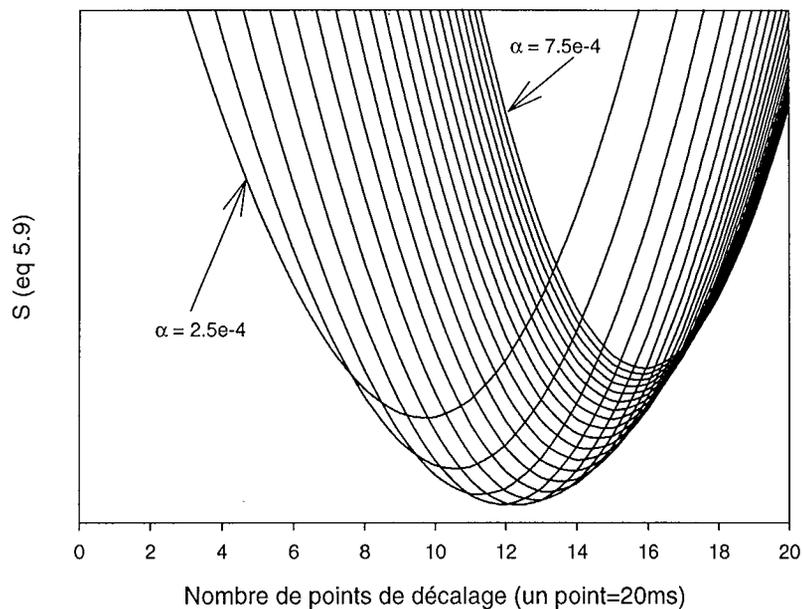


Figure 5.9 : Somme S définie par l'équation (5.9) en fonction de α et du nombre de points de décalage (un point étant égal à 20 ms de décalage correspond à la fréquence d'acquisition) entre le coefficient de transfert de matière et la vitesse. Sonde de 4 mm en lit fixe, fréquence des pulsations : 0.1 Hz. Les valeurs de α passent de $2.5e-4$ à $7.5e-4$ par incréments de $0.25e-4$.

4.4 Variation des paramètres suivant le milieu de mesure pour la méthode B.

Dans cette section, nous discutons de l'effet du milieu de mesure sur la valeur des paramètres. Les paramètres sont calculés par la méthode B. La comparaison des méthodes stationnaires et transitoires est faite au paragraphe 4.5.

4.4.1 Variation de α suivant le milieu de mesure (liquide ou lit fixe).

Le coefficient α est supérieur en lit fixe par rapport au liquide : α est environ 2 fois plus grand en lit fixe qu'en liquide. Nous rappelons que, dans la corrélation (5.2b) $k_{LS} = \alpha \sqrt{V_L}$, V_L représente la vitesse superficielle de liquide. La vitesse effective dans le lit fixe est supérieure. Un facteur d'augmentation se retrouve donc dans la valeur de α . La vitesse effective prend en compte la rétention de liquide ϵ_L et la tortuosité T dans le lit fixe. Une valeur raisonnable de T est 2.1 (Mc Cabe et coll. 1993) et la rétention de liquide est environ 0.384. La vitesse effective se calcule par l'équation (5.11a).

$$V_{Leff} = T (V_L / \epsilon_L) = 5.47 V_L \quad (5.11a)$$

Soit

$$\sqrt{V_{Leff}} = 2.3 \sqrt{V_L} \quad (5.11b)$$

D'après l'équation (5.11b), on prévoit que $\alpha_{\text{lit fixe}} = 2.3 * \alpha_{\text{liquide}}$.

D'après le tableau 5.4 qui représente les valeurs expérimentales, on a $\alpha_{\text{lit fixe}} = 2.0 * \alpha_{\text{liquide}}$. L'accord est très satisfaisant (15 %) si l'on considère les erreurs de manipulation et l'approximation faite sur la tortuosité.

4.4.2 Variation de l'aire de la sonde A suivant le milieu de mesure.

La surface A calculée pour l'électrode en lit fixe est environ 2 fois plus élevée que la surface évaluée pour une sphère isolée en liquide. Cet effet peut s'expliquer en considérant que les particules voisines de la sonde dans le lit fixe brisent le film et augmentent le transfert de matière.

Carberry (1960) propose que la couche limite d'un fluide traversant un lit fixe subit une suite de développements et de destructions. Le lit fixe n'a donc pas pour seul effet d'augmenter la vitesse effective du liquide. Les contacts entre les particules et la sonde ont pour effet de diminuer la longueur du film diffusionnel et d'augmenter la turbulence autour de la sonde. Il s'en suit un facteur d'augmentation (autre que celui dû à la vitesse effective en lit fixe) que l'on retrouve dans la valeur de la surface de la sonde. Selon Carberry, le coefficient de transfert est proportionnel à $p^{-0.5}$ où p est la distance moyenne entre les points de contact des particules. En première approximation, p est proportionnel à $(1+N_c)^{-0.5}$ où N_c est le nombre de points de contacts entre une particule et les particules voisines. L'augmentation du coefficient est donc proportionnel à $(1+N_c)^{0.25}$. Dullien (1997) propose une corrélation pour évaluer le nombre de points de contacts N_{cm} entre une sonde et un lit de particules de même taille.

$$(1 - \varepsilon_s) = 1.072 - 0.1193 N_{cm} + 0.00431 N_{cm}^2 \quad (5.12)$$

Briens et coll. (1999) développent les équations pour le nombre de points de contacts N_c entre une sonde de diamètre d_e et des particules de diamètre d_p .

$$\frac{N_c}{N_{cm}} = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{d_e}{d_p} \right)^2 \quad (5.13a)$$

Del Pozo (1992) développe une équation basée sur des considérations géométriques. Il reconnaît le caractère approximatif de ses calculs. Le nombre de points de contact est donné par :

$$N_c = \frac{2}{\left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{d_p}{d_e + d_p} \right)^2} \right]} \quad (5.13b)$$

La dépendance de N_c par rapport au diamètre est différente. Pourtant les valeurs du nombre de points de contact moyen sont similaires par les deux calculs (tableau 5.5).

Le facteur d'augmentation du coefficient de transfert créé par la présence des particules est défini par Briens et coll. (1999) par la relation (5.13a).

$$\eta = (1 + N_c)^{1/4} \quad (5.14a)$$

Del Pozo (1992) a défini le facteur d'augmentation comme le rapport des coefficients de transfert k_{LS} en lit fixe et de k_{LS} en liquide à la même vitesse interstitielle. Il a calculé ce facteur pour différentes combinaisons de sonde et de particules. Il utilise la formule (5.14b). Les résultats du calcul de η sont représentés dans le tableau 5.5.

$$\eta(d_e, d_p) = \sqrt{\frac{N_c(d_e, d_p)}{N_c(d_p, d_p)}} \eta(d_p, d_p) \quad (5.14b)$$

Notons que Del Pozo (1992) a démontré expérimentalement que le facteur d'augmentation augmente avec la vitesse de liquide alors que son calcul est indépendant de V_L . D'autre part, Del Pozo ne prend pas en compte la tortuosité : il calcule la vitesse interstitielle plutôt que la vitesse effective. On ne peut donc pas strictement comparer les facteurs d'augmentation entre les deux méthodes.

Le facteur d'augmentation dû aux contacts de particules avec la sonde se retrouve sur la valeur de A . Expérimentalement, le rapport des deux aires calculées en liquide et en lit fixe pour la sonde de 5 mm donne une valeur de 2.48. Ce qui est accord avec les prédictions de Del Pozo ($\eta = 2.66$) et celle de Briens ($\eta_2=2.45$).

| | Del Pozo (1992) | | Dullien (1997) + Briens (1999) | | |
|------------------------------------|-----------------------------|------------------------|--|--------------------------------|--------------------------|
| | Nombre de points de contact | Facteur d'augmentation | Nombre de points de contact | Facteur d'augmentation | Valeur moyenne |
| Sonde et particules de même taille | 14.9 (théorie 12) | 1.96 | 2 solutions : $N_{c1}=7.9$ et $N_{c2}=19.8$ | $\eta_1=1.72$ $\eta_2=2.14$ | $N=13.85$ $\eta=1.96$ |
| Sonde 5mm, particules 3mm. | 27.4 | 2.66 | $N_{c1}=14$ $N_{c2}=35.2$ | $\eta_1=1.97$ $\eta_2=2.45$ | $N=24.6$ $\eta=2.25$ |
| Sonde 4mm, particules 3mm. | 20.7 | 2.31 | $N_{c1}=10.8$ $N_{c2}=27$ | $\eta_1=1.85$ $\eta_2=2.3$ | $N=18.9$ $\eta=2.11$ |

Tableau 5.5 : Nombre de points de contact et amélioration du k_{LS} en lit fixe suivant Del pozo et Briens et coll.

En conclusion, l'effet majeur des particules entourant la sonde dans le lit fixe est de régénérer la couche limite entourant la sonde. Le facteur d'augmentation du transfert liquide –solide associé à ce phénomène est rapporté sur la valeur de l'aire de la sonde A . Notons que la diminution de l'aire effective de la sonde qui peut être causée par le contact avec des particules inertes semble être négligeable devant l'augmentation précitée.

4.5 Comparaison des valeurs de α et A trouvées par les deux méthodes.

4.5.1 En liquide.

Les valeurs de α calculées par les deux méthodes correspondent. Le calcul de l'aire de la sonde par la méthode géométrique ne peut être qu'approximatif. Une différence de 25 % par rapport au calcul de la méthode B n'est pas inquiétante.

4.5.2 En lit fixe.

En lit fixe, les valeurs de α obtenues à partir des mesures stationnaires ne correspondent pas du tout aux valeurs calculées à partir des mesures transitoires. Les valeurs de α obtenues à partir des mesures stationnaires tiennent compte non seulement de l'augmentation de vitesse due à la présence du lit, mais aussi de l'augmentation du coefficient de transfert k_{LS} due aux particules (nombre de points de contact dont on a parlé dans le paragraphe 4.4.2). Ceci démontre l'intérêt des mesures transitoires qui, elles, permettent de séparer ces deux effets. Le changement de vitesse effective est répercuté sur la valeur de α parce que c'est un paramètre dynamique qui tient compte de la vitesse. Quand la vitesse augmente, la turbulence augmente. La vitesse de renouvellement des éléments à la paroi de la sonde en est affectée et le temps de réponse aussi. Les valeurs de α trouvées à partir des mesures stationnaires en lit fixe ne sont donc pas adaptées aux mesures en régime transitoire.

L'effet des points de contact entre les particules est répercuté sur la valeur de l'aire de la sonde A car le nombre de points de contacts ne varie pas en fonction de la vitesse dans un lit fixe donc ne change pas la dynamique du système. Lors de l'étalonnage par la méthode stationnaire, on ne prend des mesures qu'en régime stationnaire. C'est pourquoi les valeurs expérimentales et calculées diffèrent. Les valeurs de α et $(\alpha.A)$ calculées par la méthode stationnaire sont surestimées par rapport à la réalité. Les courbes obtenues par la méthode stationnaire répondent plus vite (Figure 5.10a et 5.11a) et ont une amplitude plus forte (Figure 5.10b et 5.11b) que les courbes expérimentales.

4.5.3 Nouvelle méthode d'étalonnage en lit fixe à partir de mesures stationnaires.

Nous avons montré que la méthode stationnaire de calcul des paramètres n'est pas satisfaisante en lit fixe. On propose donc une nouvelle méthode d'étalonnage (méthode A') pour le calcul de α et de l'aire effective de la sonde en lit fixe à partir des mesures stationnaires.

- Estimer l'aire géométrique A_{geo} de la sonde.
- Estimer le nombre N_c de points de contacts (équation 5.13a).
- Calculer l'aire effective de la sonde $A_{eff} = A_{geo} (1+N_c)^{0.25}$.
- Calculer $k_{LS} = i/(n_e.F.C^*.A_{eff})$ en mesurant le courant i pour différentes vitesses en régime permanent.
- Calculer α , la pente de la droite $k_{LS} = \alpha V_L^{0.5} + \beta$.
- Calculer i_0^* comme étant $A_{eff} \cdot \beta$.

Les résultats sont représentés dans le tableau 5.6 avec :

$$A_{\text{eff}}(5\text{mm}) = 1.45\text{e-}4 \text{ m}^2. N_c=27.4.$$

$$A_{\text{eff}}(4\text{mm}) = 9.49\text{e-}5 \text{ m}^2. N_c=20.7.$$

| | Intervalle de vitesse (m/s) | $\alpha(\text{m}^{0.5}/\text{s}^{0.5})$ | β | $i_0^*=A_{\text{eff}}\cdot\beta$ |
|---------------|-----------------------------|---|----------|----------------------------------|
| 5mm, lit fixe | 0.0027–0.0119 | 1.72e-4 | 2.1e-6 | 3.04e-10 |
| | 0.0119–0.0288 | 3.41e-4 | -1.63e-5 | -2.36e-9 |
| 4mm, lit fixe | 0.0027–0.0119 | 1.59e-4 | 5.74e-6 | 5.45e-10 |
| | 0.0119–0.0288 | 3.03e-4 | -9.34e-6 | -8.86e-10 |

Tableau 5.6 : Calcul de α et i_0^* par la méthode A'.

Pour la sonde de 5 mm, les valeurs de α dans les deux domaines de vitesse sont proches des valeurs calculées avec la méthode transitoire respectivement en liquide et en lit fixe. Les figures 5.11a et 5.11b comparent les résultats obtenus avec les différentes évaluations des paramètres. La méthode transitoire est celle qui procure la meilleure simulation du point de vue des valeurs absolues de k_{LS} et du temps de réponse. La méthode A' est meilleure que la méthode A (lit fixe) : les temps de réponse correspondent aux mesures et bien que la méthode A' surestime toujours l'amplitude de variation de k_{LS} , elle les surestime moins que la méthode A. Le problème principal des méthodes stationnaires A et A' est le changement de la valeur de α suivant la vitesse. Les courbes k_{LS} calculées sont alors sujettes à une discontinuité qui n'existe pas expérimentalement ou avec la méthode transitoire.

La méthode transitoire de calcul des paramètres du modèle reste donc la plus fiable pour des calculs de coefficient de transfert de matière, mais n'est pas toujours applicable pratiquement. Si le but est de détecter des variations de vitesse brusques et assez fortes, alors la méthode A' est suffisante. Pour la validation du modèle, les paramètres utilisés sont ceux calculés par la méthode transitoire.

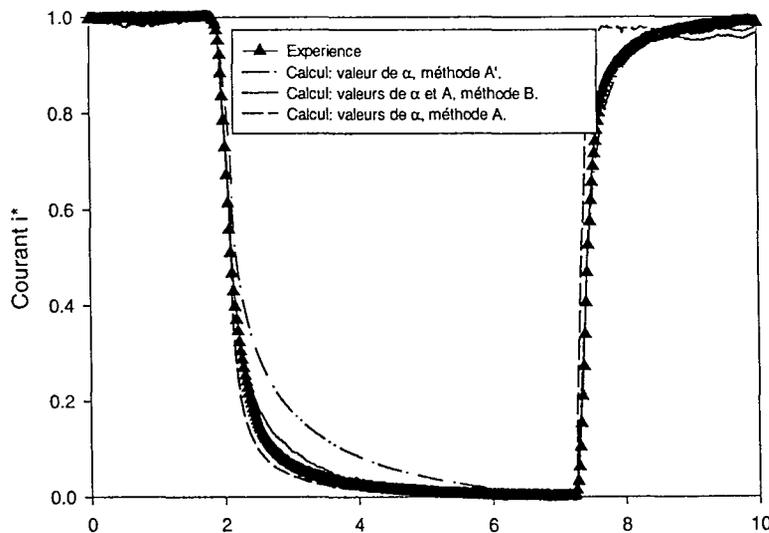


Figure 5.10a : Courant i^* adimensionnel. Comparaison des simulations avec les différentes méthodes de calcul de α . Sonde de 5 mm, lit fixe, pulsations de 10 à 30 mm/s, fréquence 0.10 Hz.

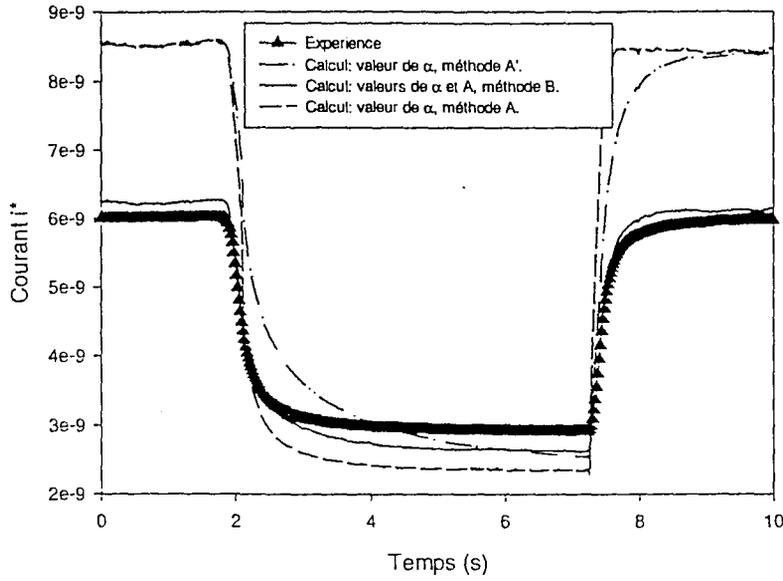


Figure 5.10b : Courant i^* . Comparaison des simulations avec les différentes méthodes de calcul de α . Sonde de 5 mm, lit fixe, pulsations de 10 à 30 mm/s, fréquence 0.10 Hz.

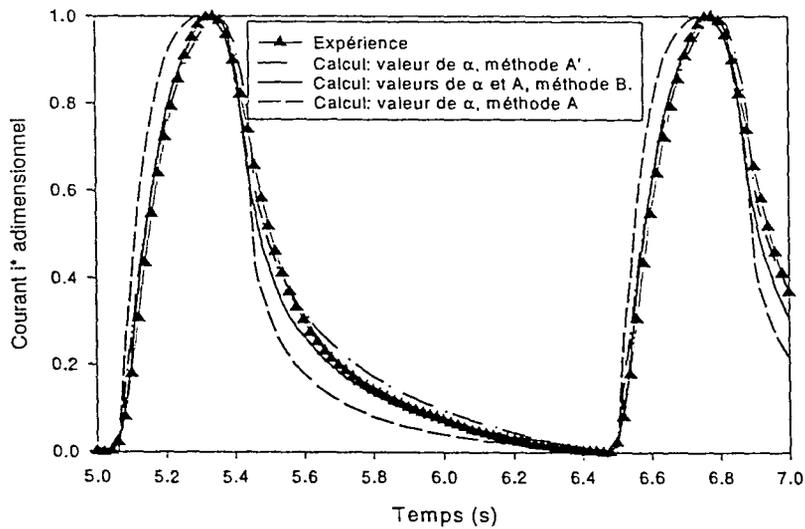


Figure 5.11a : Courant i^* adimensionnel. Comparaison des simulations avec les différentes méthodes de calcul de α . Sonde de 5 mm, lit fixe, pulsations de 10 à 30 mm/s, fréquence 0.67 Hz.

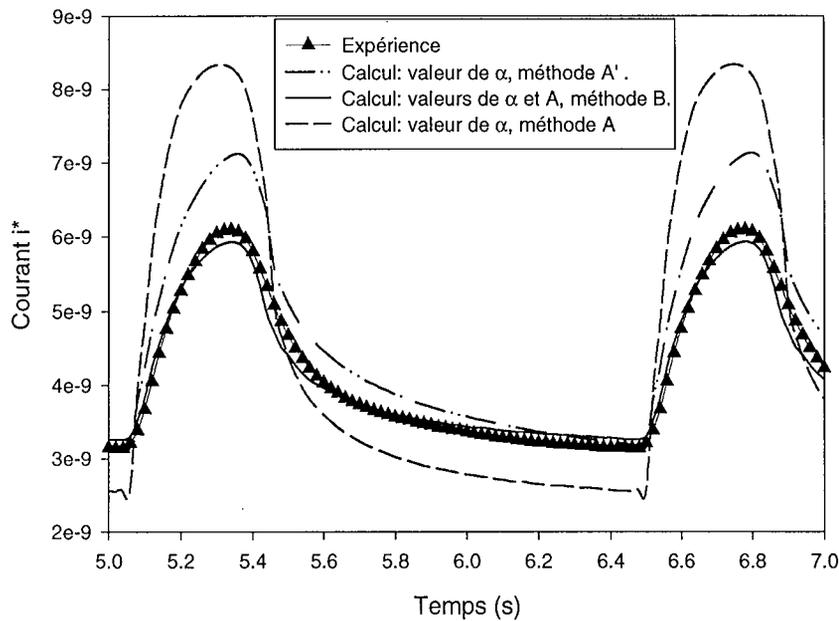


Figure 5.11b : Courant i^* . Comparaison des simulations avec les différentes méthodes de calcul de α . Sonde de 5 mm, lit fixe, pulsations de 10 à 30 mm/s, fréquence 0.67 Hz.

5 Validation du modèle de renouvellement de surface.

Les expériences de validation ont été réalisées avec des particules de 3 mm de diamètre et une sonde de 5 mm. Afin d'étudier l'effet de la taille de la sonde et de s'approcher le plus possible de la taille des particules, une sonde de 4 mm a également été utilisée. Nous n'avions pas à notre disposition de sonde de 3 mm de diamètre. La validation expérimentale du modèle se base sur une série de 105 expériences dont 51 en liquide avec la sonde de 5 mm de diamètre, 31 en lit fixe avec la sonde de 5 mm de diamètre et 23 expériences en lit fixe avec la sonde de 4 mm de diamètre.

Les expériences ont été réparties en deux séries. Le calcul des paramètres α , i_0^* et A par la méthode transitoire est réalisé à partir de 35 expériences en liquide, de 15 expériences en lit fixe avec la sonde de 5 mm et 6 expériences en lit fixe avec la sonde de 4 mm. La deuxième série de mesures (réalisée quelques mois après la première série), qui comprend 16 expériences en liquide, 16 expériences en lit fixe avec la sonde de 5 mm et 17 expériences en lit fixe avec la sonde de 4 mm, permet de vérifier la généralité des paramètres et de valider le modèle. La fréquence des pulsations varie de 0.04 à 0.8 Hz et les vitesses superficielles de liquide sont comprises entre 0.002 et 0.03 m/s. Seuls quelques graphes représentatifs seront reproduits. Ils correspondent à des expériences de la seconde série.

On se propose de valider le modèle sur trois critères :

- La forme des courbes instantanées adimensionnelles ou dimensionnelles.

- Les temps de réponse pour des vitesses croissantes et décroissantes.
- La réponse en amplitude par rapport à la fréquence, l'amplitude, la vitesse moyenne des pulsations et au milieu de mesure.

5.1 Etude préliminaire sur le temps de réponse provenant du système chimique.

Si la réaction électrochimique à la surface de l'électrode n'est pas instantanée, ceci peut introduire un retard dans la réponse de l'électrode à une fluctuation de vitesse. Afin de déterminer quelle fraction du temps de réponse provient du système chimique, on effectue un saut de vitesse très important. La sonde est placée dans un courant à 0.01 m/s. On envoie soudainement un jet de liquide à environ 4 m/s. Le temps de réponse en montée est 0.04 s, soit environ 10 % des temps de réponse typiques pour cette étude. Les phénomènes chimiques à la surface de la sonde n'ont par conséquent pas d'effets du premier ordre sur le temps de réponse de la sonde.

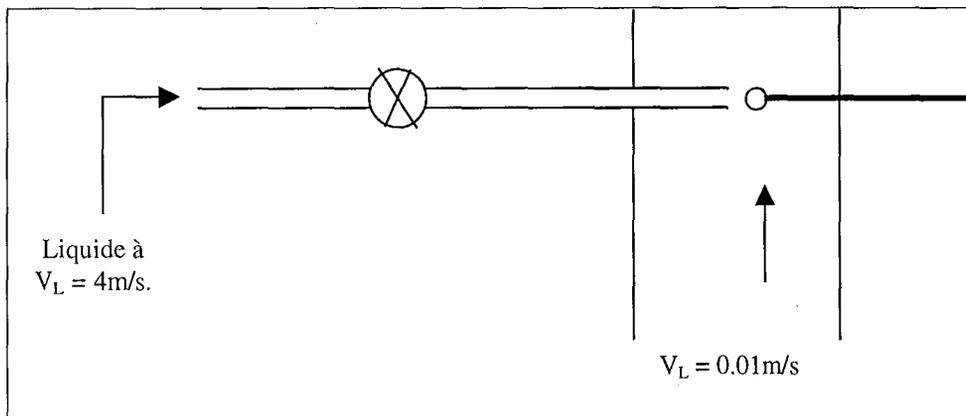


Figure 5.12 : Dispositif d'obtention de vitesse très rapide.

5.2 Sensibilité du modèle aux valeurs de α et A.

On utilise le programme de simulation basé sur la théorie du renouvellement de surface pour calculer le courant i^* pour des pulsations de vitesse de liquide. On peut n'utiliser que α comme paramètre et calculer A et i_0^* qui seront alors les valeurs optimales pour le fichier traité (tableau 5.4). On peut aussi imposer α et A (A est alors la valeur moyenne sur toutes les expériences) et calculer la valeur optimale de i_0^* (valeurs du tableau 5.7). Le fait d'imposer à la fois α et A réduit la variation sur i_0^* tout en conservant la même valeur moyenne (comparer le tableau 5.7 au tableau 5.4).

On choisit d'imposer les trois paramètres α , A et i_0^* tels qu'ils sont exprimés dans le tableau 5.7.

| | α | A | i_0^* | Ecart-type i_0^* | C_v |
|---------------------|----------|----------|-----------|--------------------|-------|
| Liquide, sonde 5mm | 1.9e-4 | 4.86E-05 | 3.56E-10 | 1e-10 | 28 % |
| Lit fixe, sonde 5mm | 3.8e-4 | 1.21E-04 | -1.42E-09 | 2e-10 | 14 % |
| Lit fixe, sonde 4mm | 4.6e-4 | 6.03E-05 | -4.10E-10 | 1.1e-10 | 27 % |

Tableau 5.7 : Valeurs de α , A et i_0^* utilisées pour la modélisation (résultats de la première série).

L'équation (5.6) $i^* = i_0^* + A k_{LS}$ s'écrit en l'absence de fluctuations :

$$i^* = i_0^* + A \cdot \alpha \cdot V_L^{0.5}. \quad (5.15)$$

On utilise l'équation (5.15) pour étudier la sensibilité du modèle à la valeur de α . On considère des pulses de fréquence assez faible pour que l'équilibre soit atteint pendant une partie du cycle. On peut alors considérer que l'on est dans une situation stationnaire. L'équation (5.15) montre alors que si l'on fait un erreur sur α , les valeurs de A et i_0^* seront automatiquement ajustées : A pour ajuster l'amplitude du changement et i_0^* pour faire correspondre les valeurs moyennes du courant mesuré et calculé. Les valeurs de A diminuent et i_0^* augmente respectivement lorsque la valeur de α augmente. En lit fixe, une variation de 10% sur α conduit à une variation de 10 % sur A et i_0^* . En liquide, une variation de 10 % de α conduit à une variation de 15 % sur A et peut aller jusqu'à 60 % pour i_0^* .

Les figures 5.13a (lit fixe) et 5.13b (liquide) montrent les valeurs expérimentales et les résultats de la simulation pour plusieurs valeurs de α : une erreur de 10 % sur α ne remet pas en cause la simulation. Les figures 5.14a (lit fixe) et 5.14b (liquide) montrent les courbes simulées par le modèle en lit fixe en imposant seulement α et en optimisant A (méthode B, valeurs du tableau 5.4), en imposant à la fois α et A (méthode B, valeurs du tableau 5.7). Le fait d'imposer ou non A crée un léger décalage de l'amplitude de k_{LS} (erreur de 2 à 10 %). Plus A est grand, plus l'amplitude est importante. Par contre, les courbes adimensionnelles sont identiques, ce qui prouve que A n'intervient pas dans la forme de la courbe. Pour la simulation, nous avons choisi les valeurs de α , A et i_0^* calculées par la méthode transitoire pour optimiser toutes les expériences pour chaque condition de milieu et de sonde. Ce sont les valeurs du tableau 5.7. Les points expérimentaux que l'on utilise dans la suite du paragraphe 5 pour la validation proviennent d'expériences de la seconde série et les paramètres sont ceux du tableau 5.7.

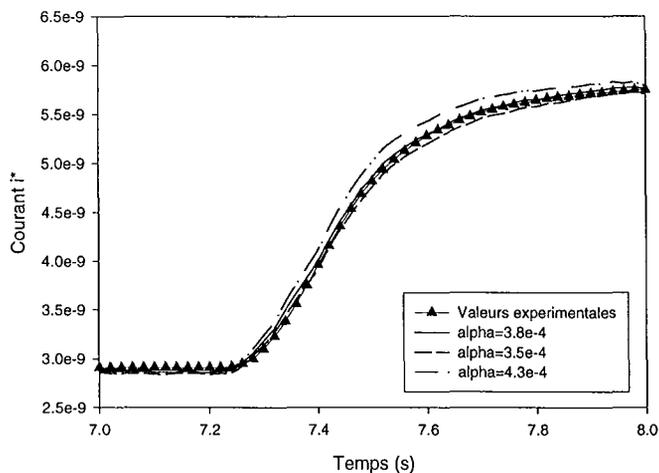


Figure 5.13a : Effet de l'erreur sur α sur les résultats de la simulation. Sonde de 5 mm en lit fixe, $V_L = 10\text{-}30$ mm/s.

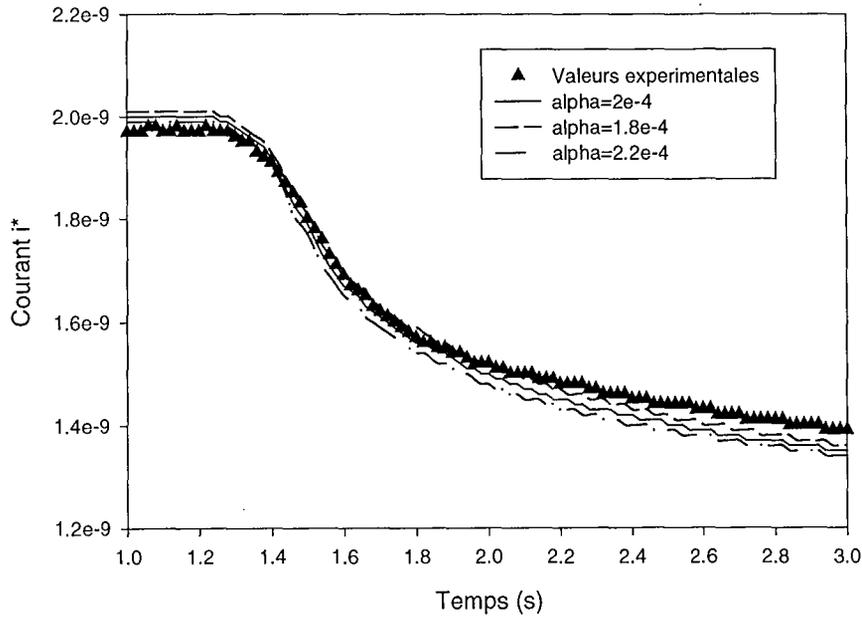


Figure 5.13b : Effet de l'erreur sur α sur les résultats de la simulation. Sonde de 5 mm en milieu liquide, $V_L = 10-30$ mm/s.

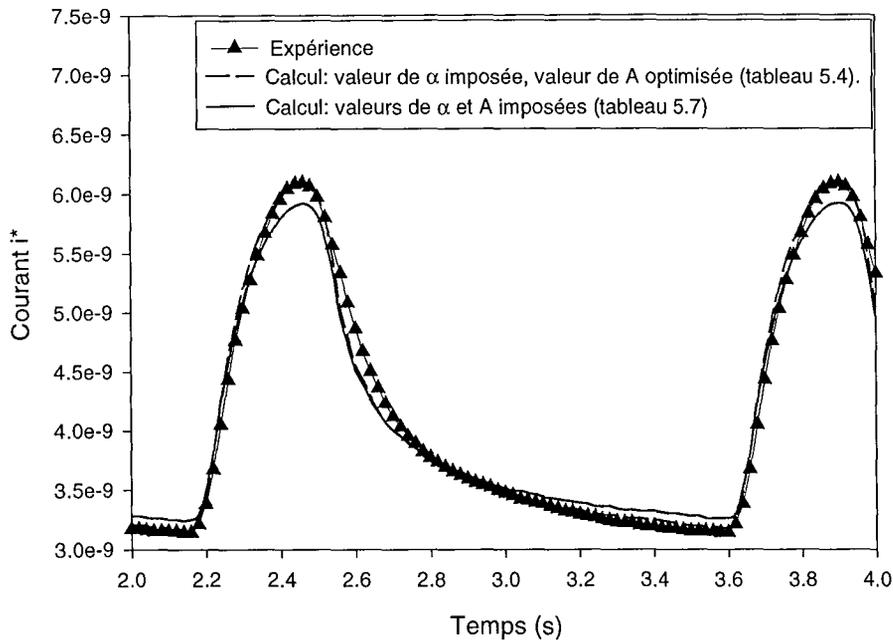


Figure 5.14a : Effet de la valeur de l'aire A sur les résultats de la simulation. Sonde de 5 mm en milieu liquide, $V_L = 10-30$ mm/s, fréquence 0.07 Hz.

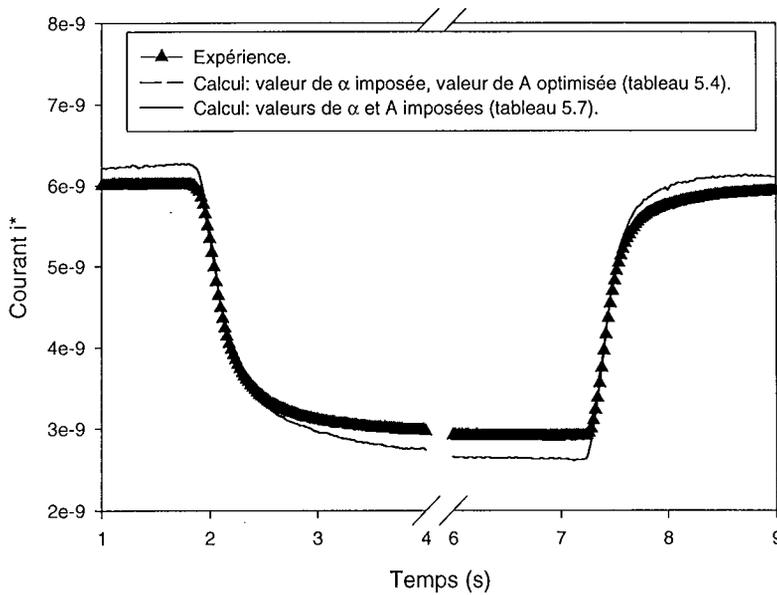


Figure 5.14b : Effet de la valeur de l'aire A sur les résultats de la simulation. Sonde de 5 mm en lit fixe, $V_L = 10\text{-}30$ mm/s, fréquence 0.09 Hz. La courbe résultante du calcul avec les valeurs du tableau 5.4 sont superposées aux points expérimentaux.

5.3 Validation par la forme des courbes dimensionnelles.

Les figures 5.15a, 5.16a montrent les courbes expérimentales et calculées pour la sonde de 5 mm en liquide et en lit fixe. La figure 5.17a représente les courbes pour la sonde de 4 mm. La forme des courbes est très bien représentée par le modèle. Il faut noter que certaines expériences ont été réalisées plusieurs mois après que l'étalonnage a été effectué. Le léger décalage dans l'amplitude du coefficient de transfert peut donc s'expliquer par une évolution de i_0^* et/ou A avec le temps.

5.4 Validation par les courbes adimensionnelles.

Les figures 5.15b, 5.16b et 5.17b représentent les mêmes courbes que les figures du paragraphe 5.3 mais sous la forme non dimensionnelle par l'équation (5.16) :

$$y(t) = \frac{Y(t) - \min[Y(t)]}{\max[Y(t)] - \min[Y(t)]} \quad (5.16)$$

$Y(t)$ représente i_{exp}^* ou k_{Lscale} .

L'accord est très satisfaisant, ce qui prouve que les erreurs des figures 5.15, 5.16 et 5.17 proviennent de l'évolution des paramètres A et/ou i_0^* . Les courbes adimensionnelles prennent toute leur importance lorsque le but des mesures de transfert de matière est la visualisation de la vitesse de liquide relative. Si l'on veut savoir si la vitesse augmente ou diminue soudainement, les courbes

adimensionnelles sont suffisantes. Il n'est alors pas nécessaire de passer trop de temps à calculer l'aire de la sonde A et i^*_0 avec précision.

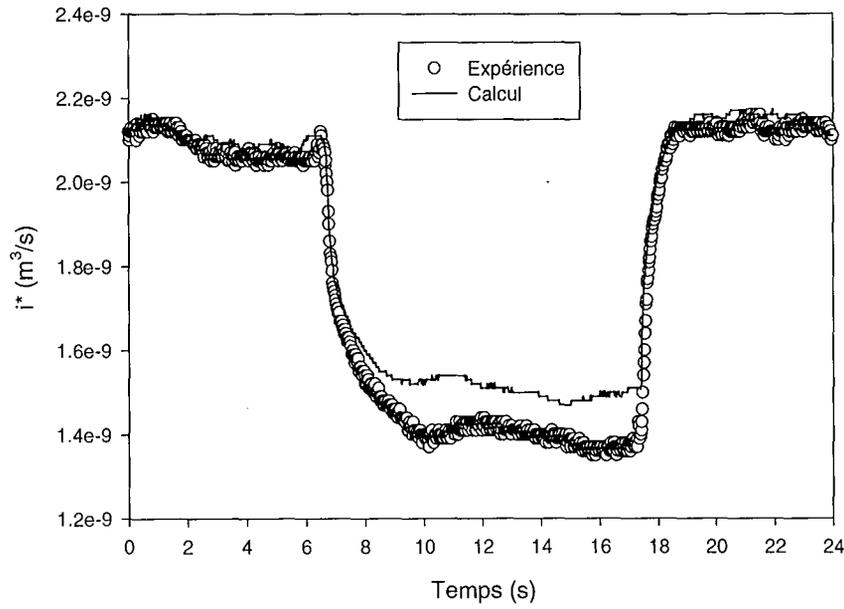


Figure 5.15a : Sonde de 5 mm en milieu liquide. $V_L = 18-37$ mm/s, fréquence 0.045 Hz.

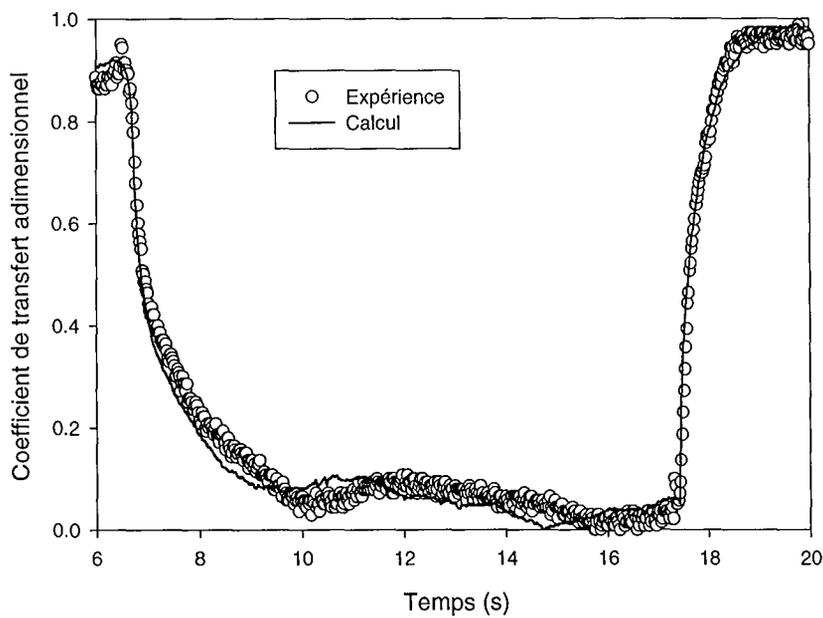


Figure 5.15b : Sonde de 5 mm en milieu liquide. $V_L = 18-37$ mm/s, fréquence 0.045 Hz.

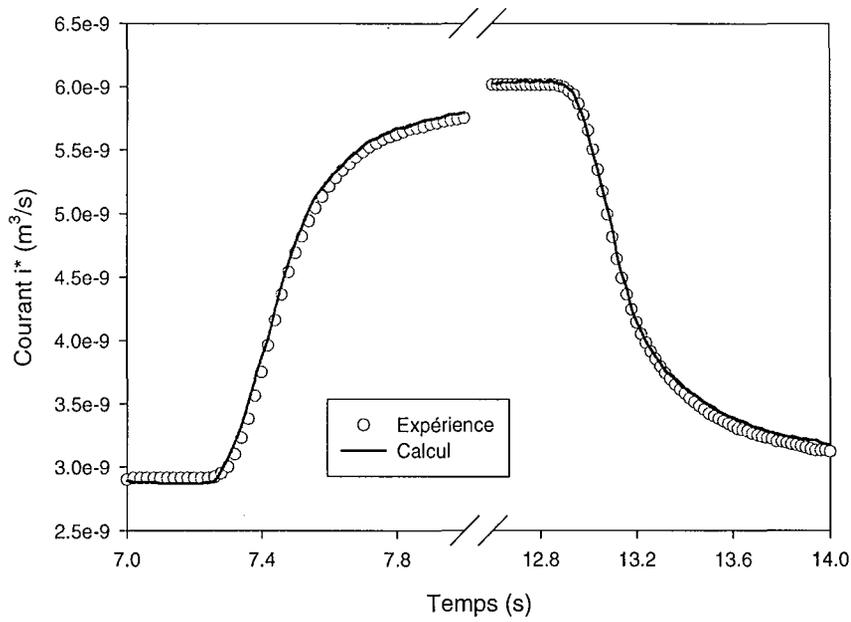


Figure 5.16a : Sonde de 5 mm en lit fixe. $V_L = 10\text{-}30$ mm/s, fréquence 0.045 Hz.

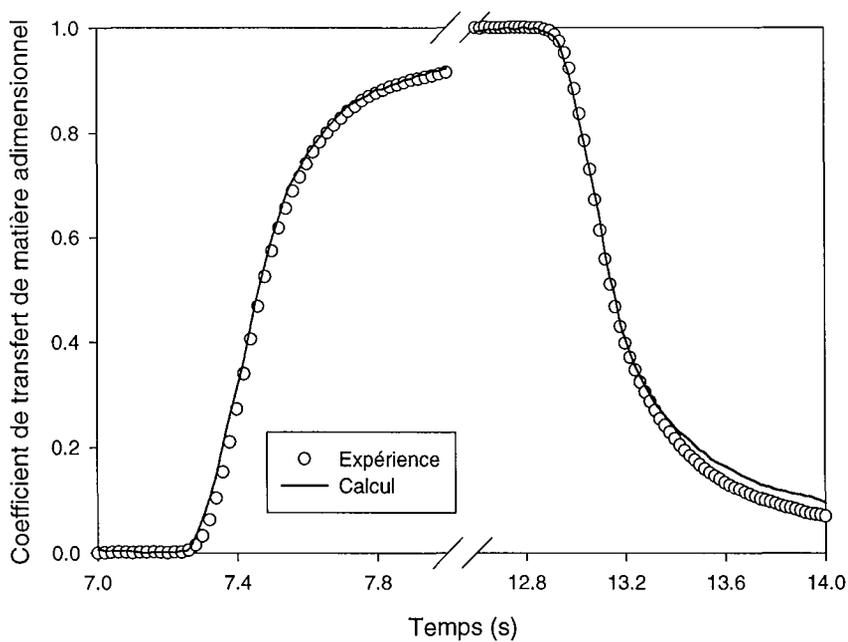


Figure 5.16b : Sonde de 5 mm en lit fixe. $V_L = 10\text{-}30$ mm/s, fréquence 0.045 Hz.

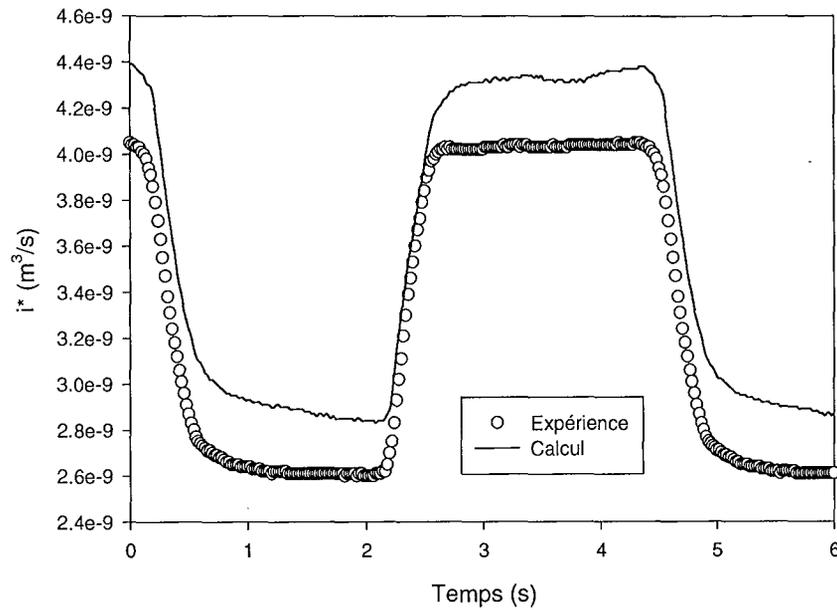


Figure 5.17a : Sonde de 4 mm en lit fixe. $V_L = 7-19$ mm/s, fréquence 0.2 Hz.

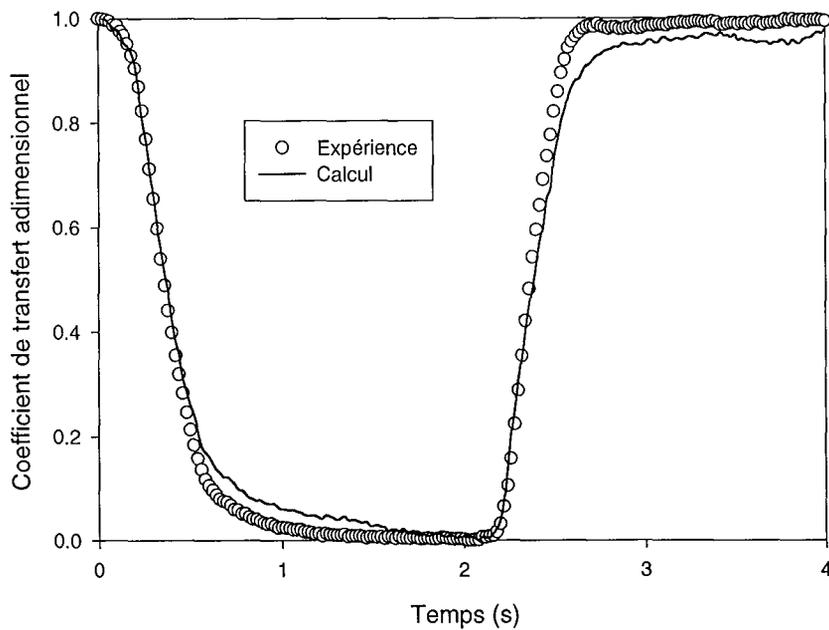


Figure 5.17b : Sonde de 4 mm en lit fixe. $V_L = 7-19$ mm/s, fréquence 0.2 Hz.

5.5 Validation par le temps de réponse.

Nous allons comparer les temps de réponse (calculés à 63 % de l'amplitude) en liquide et en lit fixe, pour les courbes expérimentales et les simulations du modèle faites avec les paramètres du tableau 5.7. Les temps de réponse pour des échelons de vitesse croissants et décroissants réels sont mesurés sur les courbes adimensionnelles à partir du moment où la valeur de k_{LS} diminue quelle que soit la forme du pulse. Le modèle est appliqué pour ces mêmes pulses réels et le temps de réponse mesuré de la même façon. Pour les figures qui suivent, toutes les expériences ont été prises en compte (c'est à dire les expériences ayant servies au calcul des paramètres et les expériences de validation).

5.5.1 Comparaison des résultats expérimentaux et calculés.

Les figures 5.18a à 5.18c représentent le temps de réponse calculé en fonction du temps de réponse expérimental pour la sonde de 5 mm en liquide, la sonde de 5 mm en lit fixe et la sonde de 4 mm en lit fixe. Nous avons séparé les valeurs provenant de la série d'expériences servant à la validation du modèle est celles provenant de la série d'expériences utilisées pour le calcul des paramètres α , A et i_0^* .

Il semble que le modèle surestime légèrement les temps de réponse, que ce soit pour des échelons croissants ou décroissants, en liquide ou en lit fixe. Dans l'ensemble, l'accord est satisfaisant, les mesures en liquide conduisant aux plus grandes erreurs. L'erreur moyenne en lit fixe est inférieure à 10%. Pour une particule seule dans le liquide, l'erreur est inférieure à 20 %. On constate également que l'erreur sur la série validation n'est pas significativement plus importante que l'erreur sur la série de calcul des paramètres. Nous possédons une preuve supplémentaire de la faible évolution du paramètre α dans le temps.

5.5.2 En fonction du milieu de mesure.

On étudie l'évolution du temps de réponse (en s) en fonction du milieu de mesure. La vitesse varie de 0.01 à 0.03 m/s au cours des pulsations. La précision des mesures du temps de réponse est 0.01 s. Les figures 5.18 regroupent des expériences avec des pulsations de différentes fréquences. L'étude des figures 5.18 permet de tirer quelques conclusions.

A vitesses superficielles égales, le temps de réponse est plus court en lit fixe qu'en liquide, ce que nous avons prévu grâce à l'étude des valeurs de α .

Le temps de réponse ne varie pas avec la fréquence des pulsations. Il est d'environ 0.2 s en lit fixe et 0.5 s en liquide pour un échelon croissant et 0.4 s et 0.7 s pour un échelon décroissant. Comme nous l'avons déjà mentionné, le temps de réponse à un échelon croissant est plus court que pour un échelon décroissant.

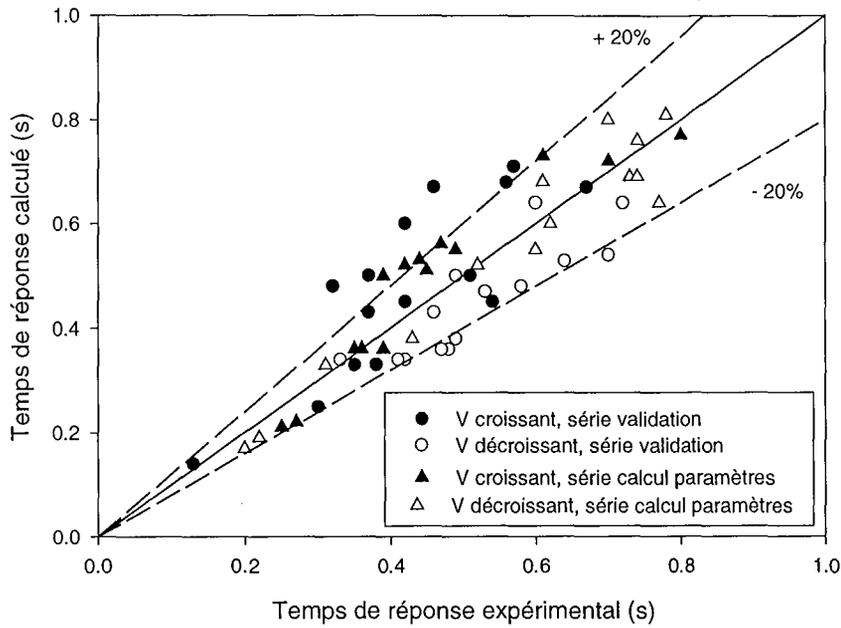


Figure 5.18a : Comparaison des temps de réponse pour une sonde de 5 mm en milieu liquide.

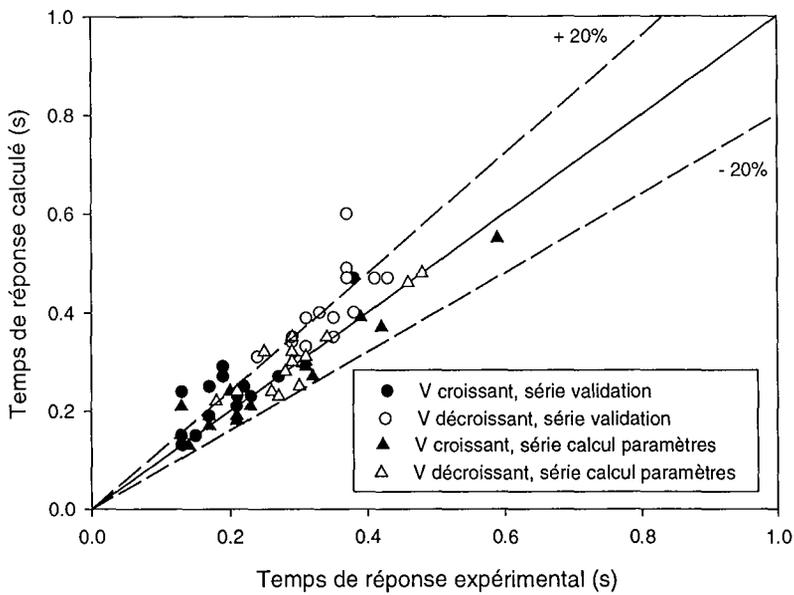


Figure 5.18b : Comparaison des temps de réponse pour une sonde de 5 mm en lit fixe.

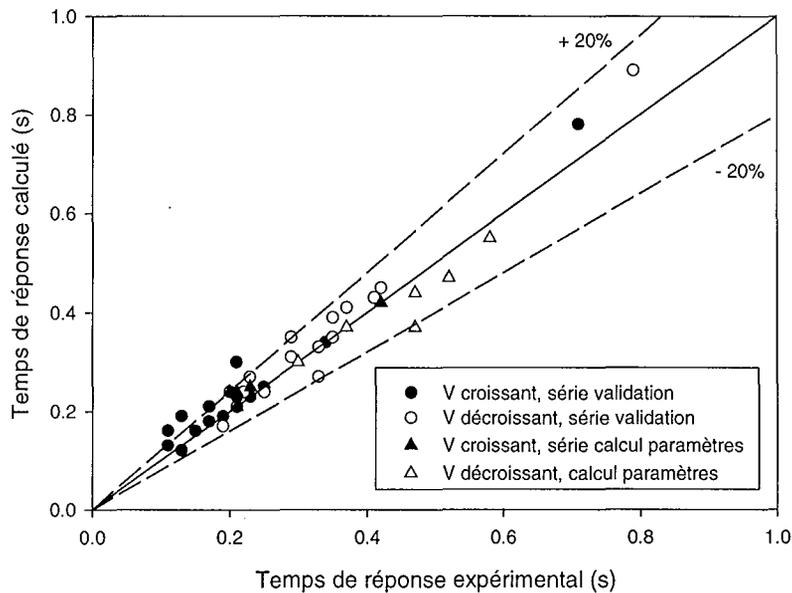


Figure 5.18c : Comparaison des temps de réponse pour une sonde de 4 mm en lit fixe.

5.5.3 En fonction de la vitesse moyenne et de l'amplitude.

Les expériences ont été réalisées en liquide et en lit fixe avec la sonde de 5 mm ; on varie la moyenne et l'amplitude des pulsations séparément ; la fréquence des pulses est constante et égale à 0.025 Hz. Le tableau 5.8a montre les temps de réponse pour des échelons de vitesse croissante et décroissante réels en liquide, le tableau 5.8b en lit fixe. Le modèle est appliqué pour ces mêmes pulses réels.

| Vitesse moyenne (m/s) | Amplitude (m/s) | Temps de réponse à un échelon croissant (s) | | | Temps de réponse à un échelon décroissant (s) | | |
|-----------------------|-----------------|---|--------|----------|---|--------|----------|
| | | Expérience | Modèle | Erreur % | Expérience | Modèle | Erreur % |
| 0.02 | 0.01 | 0.43 | 0.51 | 18.6 | 0.70 | 0.8 | 14.2 |
| 0.0195 | 0.021 | 0.44 | 0.52 | 18.2 | 0.74 | 0.76 | 2.7 |
| 0.03 | 0.02 | 0.35 | 0.36 | 2.9 | 0.43 | 0.38 | 13.1 |

Tableau 5.8a : Temps de réponse pour une particule seule en liquide. Expériences de la série de validation.

En liquide, lorsque la vitesse moyenne augmente pour la même amplitude, les temps de réponse en montée et en descente diminuent. Lorsque l'amplitude augmente à vitesse moyenne constante, le temps de réponse reste sensiblement le même.

| Vitesse moyenne (m/s) | Amplitude (m/s) | Temps de réponse à un échelon croissant (s) | | | Temps de réponse à un échelon décroissant (s) | | |
|-----------------------|-----------------|---|--------|----------|---|--------|----------|
| | | Expérience | Modèle | Erreur % | Expérience | Modèle | Erreur % |
| 0.013 | 0.012 | 0.19 | 0.25 | 31.6 | 0.38 | 0.48 | 26.3 |
| 0.018 | 0.012 | 0.16 | 0.19 | 18.8 | 0.30 | 0.36 | 20.0 |
| 0.023 | 0.013 | 0.21 | 0.23 | 10.0 | 0.32 | 0.34 | 6.3 |
| 0.022 | 0.005 | 0.24 | 0.25 | 4.1 | 0.36 | 0.38 | 5.5 |

Tableau 5.8b : Temps de réponse pour une particule seule en lit fixe. Expériences de la série validation.

En lit fixe, lorsque la vitesse moyenne augmente pour la même amplitude, il est difficile de tirer des conclusions. Lorsque l'amplitude augmente à vitesse moyenne constante, les temps de réponse en montée et en descente diminuent.

Ces conclusions restent approximatives et non définitives étant donné le nombre de points de comparaison et la proximité des temps de réponse. L'étude de la réponse en amplitude effectuée pour le paragraphe 5.6.3 est reliée au temps de réponse.

5.6 Réponse en amplitude.

Nous étudions dans ce paragraphe la réponse de la sonde en amplitude. Est-ce que l'on atteint toujours l'équilibre, c'est à dire les coefficients de transfert k_{LS} extrêmes ? A quelle fréquence l'amplitude commence-t-elle à diminuer ? Le comportement est-il similaire quel que soit le milieu de mesure, la vitesse moyenne et l'amplitude de la vitesse imposées ? Notons que la réponse en amplitude est liée au temps de réponse de la sonde. Plus le temps de réponse est faible, plus il sera facile d'atteindre l'amplitude d'équilibre. On définit le gain comme étant le rapport de l'amplitude mesurée à la fréquence f sur l'amplitude initiale (fréquence $f_0 = 0$).

5.6.1 Comportement en fonction de la fréquence des pulsations.

Bien que la réaction électrochimique à la surface de l'électrode soit instantanée, il existe un effet de capacitance de la part de la couche limite de transfert et la sonde agit comme un filtre.

Dans le cas présent, l'amplitude commence à diminuer pour des fréquences inférieures au Hertz (figure 5.19). Il est donc difficile de mesurer des fluctuations de haute fréquence avec une sonde de ce type. Cette conclusion paraît normale. On ne peut mesurer que les fluctuations dont la période a le même ordre de grandeur que le temps de réponse de la sonde. Par ailleurs, les fluctuations de haute fréquence sont associées aux microstructures et ne peuvent être détectées par une sonde dont la taille est bien supérieure à ces structures.

5.6.2 Comportement en fonction du milieu de mesure.

La figure 5.19 compare le gain en liquide et en lit fixe pour une vitesse moyenne de 0.02 m/s et une amplitude de 0.02 m/s. Le gain dépend de α , donc du milieu de mesure (liquide ou lit fixe). Ainsi, on peut déduire de la figure 5.19 que le gain augmente en lit fixe par rapport au liquide pour les mêmes conditions de vitesse superficielle.

On a également fait une étude théorique (calculs du modèle) avec des pulses sinusoïdaux à vitesse effective égales en lit fixe et en liquide. On a choisit une moyenne et amplitude de 20 mm/s en liquide et donc une moyenne et amplitude de 4 mm/s en lit fixe. Les deux courbes de gain sont identiques. Cela tend à dire que les temps de réponse sont indépendants du milieu de mesure à vitesse effective égale. Nous avons toujours interprété nos résultats en terme de vitesse superficielle parce que pratiquement, c'est la vitesse mesurée (et celle qui peut être mesurée dans des unités industrielles) et c'est aussi celle utilisée dans le modèle.

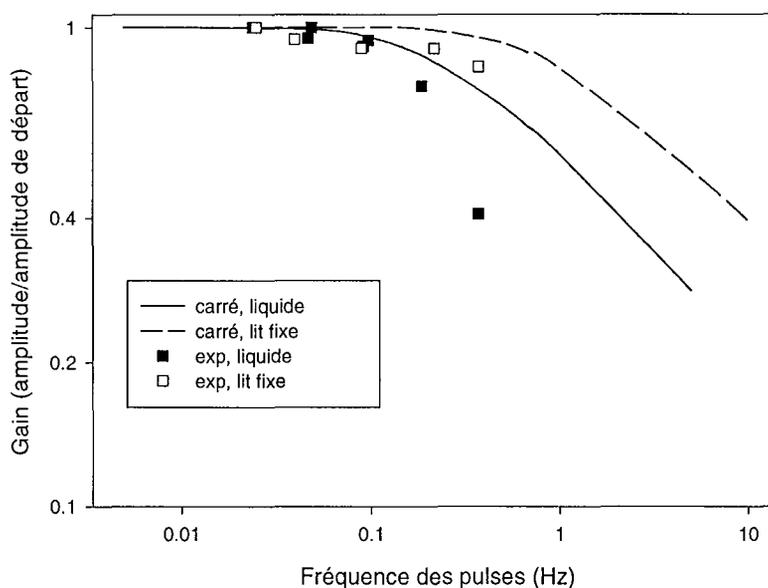


Figure 5.19 : Gain par renouvellement de surface, pulses carrés symétriques parfaits. $V_{L,avg} = 20$ mm/s, $\Delta V_L = 20$ mm/s. Les points sont des valeurs expérimentales, les courbes des valeurs calculées par le modèle avec les paramètres du tableau 5.7.

5.6.3 Comportement en fonction de la vitesse moyenne et de l'amplitude des pulsations.

En se reportant aux conclusions que nous avons tirées sur les temps de réponse, on peut en déduire que :

- Lorsque la vitesse moyenne augmente à amplitude constante, les temps de réponse diminuent que ce soit pour un échelon croissant ou décroissant. L'équilibre sera atteint plus rapidement et le gain sera égal à 1 pour de plus hautes fréquences.

- Lorsque l'amplitude augmente à vitesse moyenne constante, le temps de réponse en montée augmente mais le temps de réponse en descente diminue. Il semble qu'il y ait compensation : l'amplitude n'a peut être que peu d'influence.

Mizushina (1971, page 115) confirme cette conclusion en rapportant que le spectre de fréquence des fluctuations de transfert de matière à la paroi d'un tuyau augmente quand le nombre de Reynolds augmente, mais n'est pas affecté par l'amplitude à vitesse moyenne constante. On peut aussi expliquer qualitativement l'effet de la vitesse moyenne et de l'amplitude sur le gain par le calcul suivant traduisant le taux de renouvellement pour des échelons de vitesse à vitesse moyenne ou amplitude constante.

Calcul des taux de renouvellement à vitesse moyenne constante ou à amplitude constante.

On calcule en annexe A.14 les valeurs des taux de renouvellement s pour des échelons de vitesse dans plusieurs cas. La figure 5.20 présente les trois cas de figure utilisés.

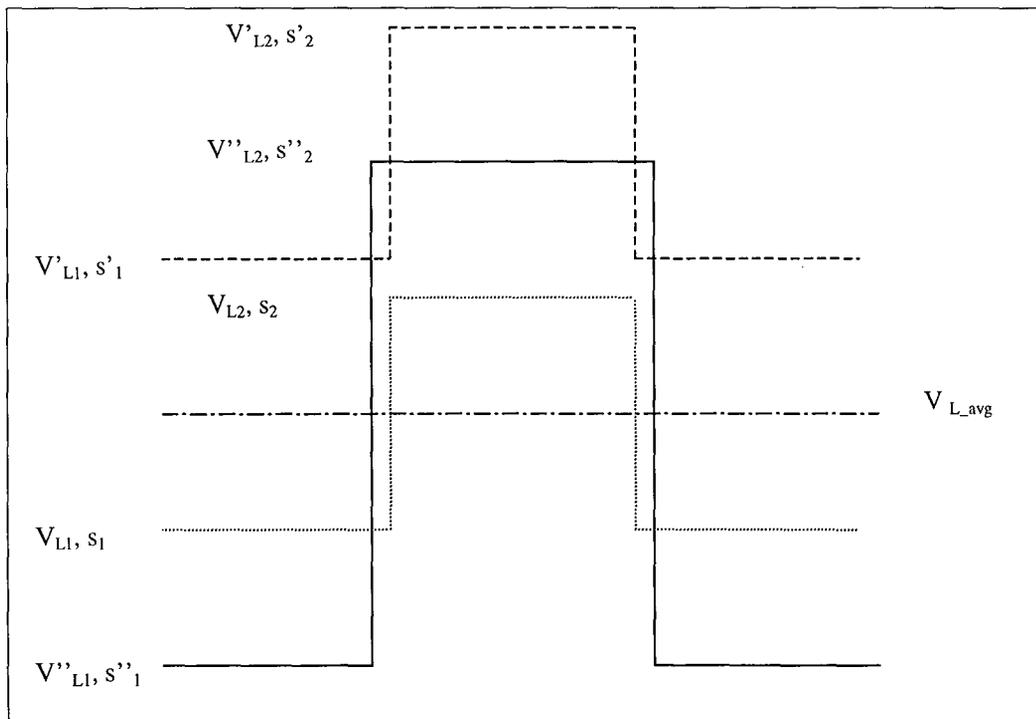


Figure 5.20 : Visualisation des échelons de vitesse à vitesse moyenne ou amplitude constante.

- On suppose que s_1 et s_2 sont les taux de renouvellement des éléments de fluide à la surface de la sonde quand on passe de V_1 à V_2 de façon brusque (pulse carré). Ce cas est notre cas de base.
- On considère à présent V'_1 et V'_2 (s'_1 et s'_2) les vitesses telles que la vitesse moyenne est multipliée par un facteur m sans changer l'amplitude.
- On considère de même V''_1 et V''_2 (s''_1 et s''_2) les vitesses telles que l'amplitude est multipliée par un facteur m sans changer la vitesse moyenne.

On remarque que (s''_1-s_1) et (s''_2-s_2) sont opposés (amplitude variable à vitesse moyenne constante). Lorsque l'on change l'amplitude sans changer la moyenne, le taux de renouvellement correspondant à une augmentation de vitesse est plus faible que le cas de base; et le taux de renouvellement correspondant à une diminution de vitesse plus fort que le cas de base. Il pourrait y avoir compensation sur les temps de réponse et donc sur le gain.

Par contre, (s'_1-s_1) et (s'_2-s_2) sont égaux et positifs (vitesse moyenne variable à amplitude constante). Les taux de renouvellement varient donc dans le même sens quand on augmente ou diminue la vitesse. L'effet d'augmenter la vitesse moyenne est donc plus fort que celui d'augmenter l'amplitude.

5.7 Conclusion.

On a montré que le modèle décrit fiablement la réponse de la sonde à des fluctuations de vitesse en ce qui concerne le milieu, la fréquence, la vitesse moyenne et l'amplitude des pulsations. Trois paramètres doivent être déterminés pour le modèle : le paramètre dynamique α , l'aire de la sonde A et le paramètre d'ajustement i_0^* . Ceux-ci peuvent être déterminés par un étalonnage en régime permanent ou par une méthode dynamique plus précise.

D'autre part, nous avons montré que le temps de réponse de la sonde dépend du milieu (à vitesse superficielle égale), de la vitesse moyenne et peu de l'amplitude des pulsations. L'utilisation d'une fonction de transfert empirique est peu pratique, car cela nécessiterait la détermination expérimentale de la fonction pour chaque milieu et vitesse moyenne. Nous en discutons au paragraphe 6.2.4.

6 Application du modèle au calcul de la vitesse locale et instantanée dans un liquide ou un lit fixe à partir de mesures de transfert de matière.

6.1 Introduction.

Nous avons montré que le modèle du renouvellement de surface modélise convenablement la réponse d'une sonde électrochimique soumise à des fluctuations de vitesse. Dans cette section, nous voulons à la fois montrer l'étendue des applications des mesures électrochimiques de transfert de matière et tester le modèle du renouvellement de surface pour le calcul de la vitesse de liquide en lit fixe.

Nous allons dans un premier temps faire une revue de la littérature se rapportant aux mesures de coefficient de transfert local et aux applications, telles les mesures de vitesses ou la détection de régime. Nous rappelons aussi certaines limites de la méthode électrochimique comme la réponse en fréquence. Par la suite, nous proposons la principale application des mesures réalisées : l'obtention de la vitesse de liquide dans des conditions non stationnaires à partir de mesures du courant limite.

6.2 Utilisation des mesures électrochimiques en régime permanent. Revue de la littérature.

6.2.1 Conditions d'utilisation de la méthode électrochimique.

Dès les années 1950, la potentialité des méthodes électrochimiques pour mesurer le transfert de matière a été relevée (Ranz, 1958). Les sondes électrochimiques ne sont pas particulièrement fragiles, peuvent adopter différentes tailles et formes et peuvent être utilisés dans des systèmes polyphasiques. Lorsque la sonde opère en régime diffusionnel, la réaction chimique qui a lieu à la surface de l'électrode n'est pas l'élément limitant et le courant est directement proportionnel au coefficient de transfert de matière, lui-même relié à la vitesse (voir chapitre II, paragraphe 3). Les problèmes rencontrés dans les premières études (Ranz, 1958) sont dus à la non stabilité des paliers électrochimiques et à la non reproductibilité des mesures. La technique électrochimique est à présent maîtrisée, mais est toujours soumise à un certain nombre de contraintes (Mizushima, 1971, Berger et Ziai, 1983, Wang, 1994).

- Seules des solutions liquides contenant des espèces qui réagissent électrochimiquement peuvent être utilisées.
- Les mesures sont limitées à un débit maximum au-delà duquel la vague polarographique change de forme et le plateau disparaît. En effet, pour une vitesse trop rapide, le flux de l'espèce réagissante est trop important et c'est alors la cinétique de la réaction qui est limitante.
- La température doit être aussi constante que possible car le coefficient de transfert de matière est très sensible à ce paramètre. En fait, cela dépend fortement du système chimique choisi. Berger et Ziai (1983) ont montré que le courant limite varie de 20 % pour une différence de 3°C, ceci pour le couple hexacyanoferrate II/III. Del Pozo (1992) montre que pour la réduction de l'oxygène, il faut une différence de température de 17°C pour une variation de 20 % du courant limite.
- Les sondes de transfert de matière électrochimiques peuvent être extrêmement sensibles aux inhibiteurs de corrosion. En leur présence, la réaction d'oxydoréduction peut ne pas avoir lieu. Cette limitation est surtout valable pour la réduction de l'oxygène.
- La sonde doit être lisse si l'on veut connaître son aire exacte. En effet Van Vliet et coll. (1988) ont démontré par une analyse fractale que le coefficient de transfert de matière liquide - solide mesuré par dissolution peut être jusqu'à quatre fois supérieur à celui mesuré par voie électrochimique. Cette erreur est vraisemblablement due à l'erreur sur la surface effective de la sonde. La photolithographie (Deslouis et coll. 1993, Juhasz et coll. 1993) permet de fabriquer des sondes de petite dimension parfaitement lisses et définies. Cette technique est cependant encore assez peu utilisée. Cela peut s'expliquer par le fait que les sondes sont recouvertes d'une couche d'oxyde après activation, couche qui change complètement l'état de la surface et rend inutile la fabrication d'une sonde lisse.

6.2.2 Mesure de coefficient de transfert de matière local et visualisation de l'écoulement autour d'un objet.

En 1963, Schütz a utilisé la méthode électrochimique pour mesurer le coefficient de transfert de matière local sur une sphère et un cylindre en fonction de l'angle par rapport à l'écoulement principal. Pour une sonde sphérique isolée dans un liquide, on peut ainsi montrer que chaque partie de la sphère ne contribue pas de la même façon au coefficient moyen de transfert de matière. Jolls et Hanratty (1969) ont fait également des mesures sur une sphère mais en lit fixe. Ils ont montré que le profil angulaire du coefficient de transfert est plus affecté par la façon dont les sphères sont empilées que par la vitesse moyenne. Essadki et coll. (1995) ont fait des mesures similaires en lit fixe pour mesurer le gradient de vitesse et les forces de friction à la surface de la sonde. Del Pozo (1992) a montré expérimentalement pour une sonde sphérique en liquide que la partie faisant face à l'écoulement contribue environ deux fois plus au coefficient de transfert que l'autre moitié et que cette différence s'estompait en lits fixes et fluidisés. Mizushina et coll. (1972) se sont intéressés à l'effet de la turbulence sur le transfert de matière local à la surface d'un cylindre soumis à un flux liquide perpendiculaire.

6.2.3 Mesure de vitesse de liquide.

6.2.3.1 Mesures locales moyennes.

Ranz (1958) a mesuré des vitesses de liquide allant de 0.01 m/s à 1 m/s avec la réaction mettant en oeuvre soit l'oxygène dissous soit les ions hexacyanoferrates. Dans certains cas, il peut mesurer la vitesse jusqu'à 9 m/s. Cependant, il ne retrouve pas l'exposant 0.5 dans la relation entre le coefficient k_{LS} et la vitesse (comme c'est le cas dans de nombreuses corrélations empiriques) et n'a pas d'explication à cela. Cela peut être dû au trop fort flux d'oxygène par rapport à celui des électrons lorsqu'il opère aux fortes vitesses, et donc à la limitation cinétique.

6.2.3.2 Mesures instantanées.

Nous n'avons trouvé aucune référence qui mesure la vitesse instantanée en régime transitoire à partir de mesures électrochimiques. Par contre, plusieurs groupes mesurent les fluctuations du gradient de vitesse par la méthode électrochimique. On trouve par exemple les études du groupe de Latifi (1994a, 1994b, 1997) et Shaw et Hanratty (1977a et 1977b), Van Shaw et Hanratty (1964). Ces dernières ont été réalisées en paroi et visent à mesurer les fluctuations rapides du gradient de vitesse. (voir paragraphe 6.2.4).

6.2.4 Mesure de fluctuations. Réponse en fréquence.

6.2.4.1 Mesures de fluctuations.

De nombreux groupes ont étudié les fluctuations de la vitesse ou du gradient de vitesse en paroi par la méthode électrochimique. Patel et coll. (1975) étudient la réponse du coefficient de transfert k_{LS} à une fluctuation de vitesse. Ils cherchent la différence de phase et l'amplitude des fluctuations de k_{LS} par rapport à celles des fluctuations de vitesse. Le régime est laminaire. Les sondes sont des anneaux de 0.1 à 6 mm de largeur. La fréquence maximum des fluctuations est 3 Hz et l'amplitude est faible. Les plus petites sondes ont les amplitudes les plus proches de celles de la vitesse et les plus petits déphasages. Le déphasage entre la fluctuation de vitesse et la fluctuation induite du coefficient de transfert augmente et l'amplitude diminue avec une fréquence des pulsations croissante. Ces conclusions confirment l'hypothèse selon laquelle la sonde mesure des fluctuations « proportionnellement » à sa taille comme nous l'avons expliqué au paragraphe 5.6.1.

Van Shaw et Hanratty (1964) et Shaw et Hanratty (1977a et 1977b) mesurent les fluctuations de transfert de matière à la paroi d'une conduite par des sondes de plusieurs géométries affleurant à la paroi. Les sondes ont une taille de 0.4 à 3 mm. Ils montrent qu'à cause de la diffusion moléculaire dans la couche limite, le transfert de matière agit comme un filtre sur le gradient de vitesse et que les fluctuations du coefficient de transfert sont de plus faibles fréquences que celles de l'écoulement. Ils montrent aussi que l'intensité des fluctuations de transfert de matière diminue quand la taille de la sonde augmente et que leur fréquence diminue quand le nombre de Schmidt augmente.

Campbell and Hanratty (1982 et 1983) mesurent le transfert à la paroi avec des électrodes en chevron. Ils confirment que le transfert de matière agit comme un filtre, mais pensent que seules les fluctuations de vitesse de faible fréquence contenant une petite fraction de l'énergie turbulente contrôlent le processus de transfert.

6.2.4.2 Réponse en fréquence. Fonction de transfert.

Nakoryakov et coll. (1983) et Souhar et Cognet (1983) ont fait des mesures de contraintes de cisaillement à la paroi d'une conduite en systèmes gaz - liquide. Nakoryakov et coll. (1983), pour des sondes de 20 μm , ont développé une fonction de transfert entre la réponse en fréquence du courant (donc du coefficient de transfert k_{LS}) et la contrainte de cisaillement (ou le gradient de vitesse). Deslouis et coll. (1990a et 1990b) ont développé les calculs pour des sondes rectangulaires et circulaires. Souhar et Cognet (1983) ont également travaillé dans ce domaine avec des sondes de 1 mm et ont montré que la mesure du transfert de matière pour détermination de la vitesse cesse d'être

précise lorsque le taux de fluctuation $\frac{\sqrt{k_{LS}^2}}{k_{LS}}$ est supérieur à 50 %. Ces fonctions de transfert ont été

utilisées par le groupe de Latifi (Rode et coll. 1994a, 1994b et 1994c, Latifi et coll. 1992b, 1994a et 1994b, 1997) qui a fait de nombreuses études avec des micro – sondes de diamètre 250 μm en paroi de réacteur. Notons cependant que ce dernier groupe n'a pas mis en œuvre des fluctuations régulières de la vitesse, mais voulait au contraire déterminer des fluctuations de vitesse irrégulières naturelles observées en lit fixe arrosé.

Les fonctions de transfert utilisées dans les études mentionnées ci-dessus représentent le filtre qu'est la sonde de transfert. D'après ces mêmes références, la fonction de transfert dépend de la forme de la sonde et a été développée pour un certain intervalle de fréquence. D'après les conclusions des paragraphes 5.6, le type de fluctuations (sinusoïdales ou carrées) et la vitesse moyenne ont aussi une influence sur la réponse de la sonde. L'utilisation d'une fonction de transfert n'est pas pratique si la forme des fluctuations n'est pas connue précisément et lorsque la vitesse moyenne varie puisqu'il faut calculer une fonction pour chaque cas .

6.2.5 Détection de régimes.

Le principe des sondes en paroi a été utilisé par l'équipe de Latifi (1989, 1992a et 1992b) pour des mesures en lit fixe et en lit ruisselant (trickle bed) liquide-solide et gaz-liquide-solide. Les régimes d'écoulement ont pu être déterminés par étude des densités de probabilité ou par les spectres de fréquences sur des sondes électrochimiques de 0.250 mm de diamètre montées à la paroi du réacteur. En lit fixe liquide – solide, la transition entre les régimes inertiel et turbulent est déterminée. Dans un lit ruisselant gaz – liquide – solide, les transitions entre les régimes ruisselant, à bulles dispersées et pulsé sont déterminées et satisfont les observations visuelles.

6.2.6 Conclusion.

La méthode électrochimique reste une méthode très utilisée pour des mesures locales et instantanées de transfert de matière, et par conséquent pour l'obtention de paramètres d'écoulement des régimes turbulents. Les avantages sont de plusieurs sortes. On peut faire des sondes de toute taille, aussi lisses que possible et celles-ci peuvent être montées à la paroi (système non-intrusif qui donne les véritables valeurs du transfert de matière à la paroi) ou avoir la taille et forme des particules d'un lit.

De nombreuses études ont été menées avec des micro – sondes à la paroi de réacteurs ou de conduites pour déterminer des paramètres importants de l'écoulement. Cependant, personne n'a utilisé cette technique simple pour des mesures de vitesse instantanée de liquide : tout au plus, le gradient de vitesse a été mesuré à la paroi (Latifi et coll. 1992b et 1997, Rode et coll., 1994a et 1994b). Nous allons évaluer les mesures électrochimiques de transfert de matière en milieu liquide et en lit fixe liquide-solide en tant que détection de vitesse dans le paragraphe 6.3.

6.3 Une application des mesures électrochimiques : Calcul de la vitesse de liquide instantanée dans un écoulement monophasique de liquide en tube vide ou en lit fixe à partir des mesures du courant limite.

Le but de cette section est de montrer que la vitesse instantanée de liquide en conduite ou en lit fixe liquide – solide peut être calculée à partir de mesures électrochimiques de transfert de matière à une particule solide. On utilise le modèle de renouvellement de surface et les calculs développés au chapitre IV (et validés au début de ce chapitre) pour calculer la vitesse superficielle de liquide à partir des mesures du courant limite.

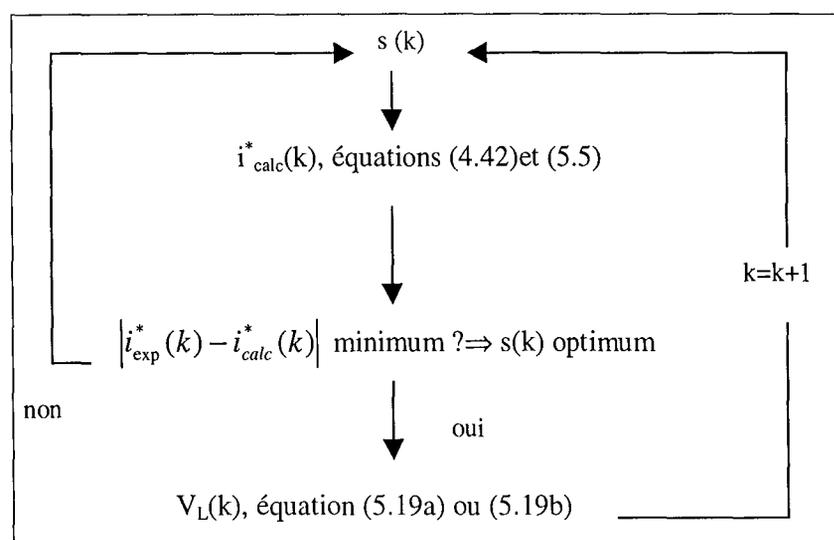
6.3.1 Développement des équations.

On se place dans le cas où seuls le courant limite à une sonde dans un milieu liquide ou dans un lit fixe et la courbe d'étalonnage en régime permanent sont connus. Le but est d'obtenir la valeur du taux de renouvellement s , qui, grâce au modèle du renouvellement de surface donnera une valeur du courant limite égale au courant mesuré.

L'algorithme est le suivant. Le courant mesuré $i(k)$ à l'instant $t = k.\Delta t$ (k est un entier allant de 1 à N , Δt est l'intervalle d'acquisition) est transformé en coefficient de transfert de matière $k_{LS}(k)$ par l'équation $k_{LS} = i^*/A$ (équation (5.5)). On procède par itérations pour le calcul de la vitesse.

Pour le premier point, on déduit le taux de renouvellement $s(1)$ par l'équation $s = k_{LS}^2/D$ et $V_L(1) = k_{LS}(1)^2/\alpha^2 = s(1).D/\alpha^2$. (5.17)

On procède par itérations pour les points suivants. On connaît $s(i)$ pour $i < k$ et on souhaite calculer $V(k)$. La procédure est exprimée dans le schéma suivant.



6.3.2 Utilisation de l'étalonnage pour le calcul de la vitesse.

Nous avons vu dans les paragraphes 4 et 5 que l'on peut obtenir les paramètres nécessaires pour le modèle de deux façons différentes. Les paramètres sont α , l'aire de la sonde A et une constante i_0^* .

La méthode A consiste en un étalonnage en régime permanent. Les paramètres sont A , l'aire géométrique de la sonde, α et β , la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite k_{LS} vs $V_L^{0.5}$. La

méthode A' est une variante pour une sonde dans le lit fixe. On trouve les valeurs de ces paramètres dans les tableaux 5.2 et 5.6 du chapitre V. A partir du courant limite i^* , $k_{LS \text{ exp}} = i^*/A$ peut être calculé. La valeur de s est calculée à partir du schéma de calcul présenté ci-dessus. Du fait que la relation entre la vitesse et le coefficient k_{LS} s'exprime par l'équation (5.18a),

$$k_{LS} = \sqrt{s \cdot D} = \alpha \sqrt{V_L} + \beta \quad (5.18a)$$

on a :

$$V_L = \left(\frac{\sqrt{sD} - \beta}{\alpha} \right)^2 \quad (5.19a)$$

Notons que pour la méthode A', en lit fixe, on a deux valeurs de α et β suivant la vitesse. Un test a été effectué lors du calcul pour tenir compte du changement des paramètres lors du passage par la vitesse critique.

La méthode B consiste à calculer les paramètres α ($k_{LS} = \alpha V_L^{0.5}$), A (aire effective de la sonde) et la constante i_0^* à partir de mesures transitoires. La procédure est la même que pour la méthode A, excepté que l'on utilise les équations (5.18b) et (5.19b) à la place des équations (5.18a) et (5.19a). Les valeurs des paramètres sont dans le tableau 5.7 du chapitre V.

$$k_{LS} = \sqrt{s \cdot D} = \alpha \sqrt{V_L} \quad (5.18b)$$

$$V_L = \frac{sD}{\alpha^2} \quad (5.19b)$$

6.3.3 Résultats.

Les commentaires faits sur le modèle de renouvellement de surface dans les paragraphes 4 et 5 de ce chapitre, à propos de α et A et i_0^* , sont valables pour cette étude. L'accord entre la vitesse mesurée et calculée sera aussi bon que l'accord entre les coefficients de transfert de matière mesurés et calculés.

On note que la vitesse calculée présente un pic de dépassement quand la vitesse augmente ou diminue rapidement (Figure 5.22a ou 5.23a). Le calcul de la vitesse est donc moins stable que le calcul du coefficient de transfert de matière.

6.3.3.1 Erreur relative avec les paramètres calculés par la méthode B.

Les figures 5.21a, 5.22 et 5.23a comparent les vitesses mesurées par le LDA et calculées par le modèle à partir des mesures de k_{LS} respectivement pour la sonde de 5 mm en liquide, pour la sonde de 5 mm en lit fixe et pour la sonde de 4 mm en lit fixe. Les paramètres utilisés sont ceux calculés par la méthode B (Tableau 5.7). Les Figures 5.21b, 5.22b et 5.23b comparent les vitesses adimensionnelles. Nous avons choisi des exemples qui donnent une idée de la réponse suivant la fréquence des pulses, la vitesse moyenne, la taille de la sonde et le milieu. Nous avons également choisi des cas où l'accord est parfait et des cas où l'accord est moins satisfaisant.

L'erreur relative entre la vitesse mesurée et calculée ne dépasse pas à 20 % dans les cas des vitesses les plus faibles. L'erreur relative moyenne est environ 10 %. D'autre part, si la vitesse est rapportée de façon adimensionnelle, les vitesses expérimentales et calculées sont en très bon accord. Si le but de la mesure est de déterminer un changement soudain de vitesse, un graphique adimensionnel est suffisant et la précision est très satisfaisante. Il faut noter que les expériences ont été répétées à plusieurs mois d'intervalle. L'erreur sur le calcul des paramètres est donc maximale (même s'il a été montré dans le chapitre V que, dans le cas présent, les caractéristiques de la sonde varient peu sur la période des tests). Pour un accord parfait, on suggère de répéter le calcul des paramètres régulièrement.

Nous avons vérifié que les résultats sont identiques lorsque le coefficient de transfert est calculé avec l'équation (5.5) $k_{LS} = i^*/A$ (sans i_0 sur la figure 5.24a) ou (5.6) $k_{LS} = (i^* - i_0^*)/A$ (avec i_0 sur la Figure 5.24a).

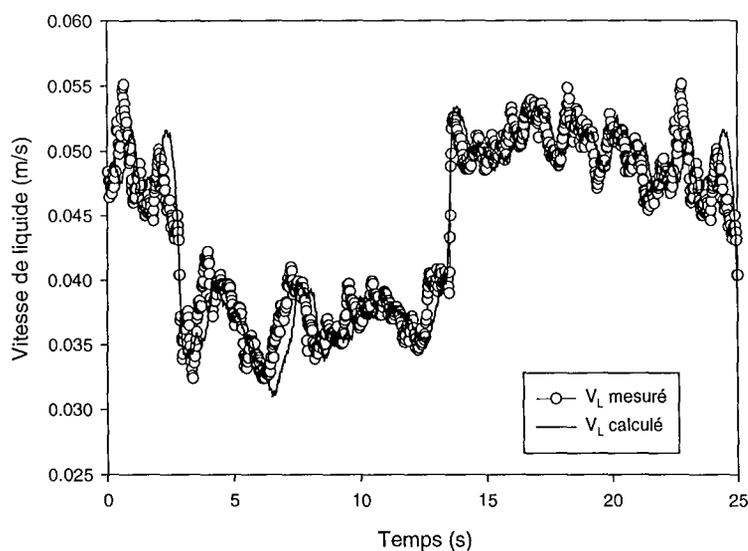


Figure 5.21a : Comparaison des vitesses mesurées et calculées pour la sonde de 5 mm en milieu liquide, pulsations de fréquence 0.045 Hz. Paramètres du tableau 5.7 (méthode B).

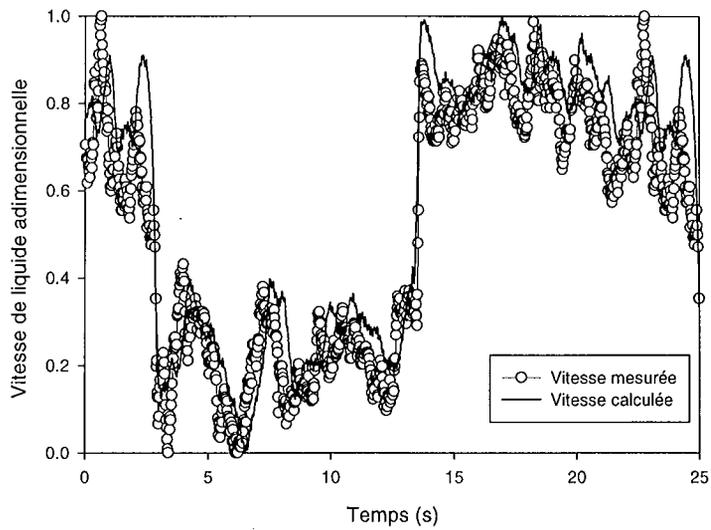


Figure 5.21b : Comparaison des vitesses adimensionnelles mesurées et calculées pour la sonde de 5 mm en milieu liquide, pulsations de fréquence 0.045 Hz. Paramètres du tableau 5.7 (méthode B).

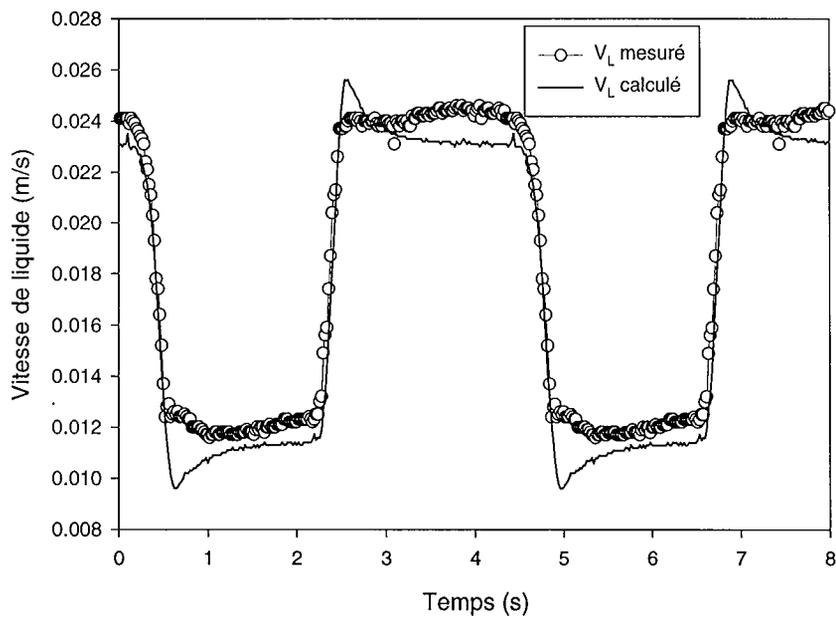


Figure 5.22a : Comparaison des vitesses mesurées et calculées pour la sonde de 5 mm en lit fixe, pulsations de fréquence 0.23 Hz. Paramètres du tableau 5.7 (méthode B).

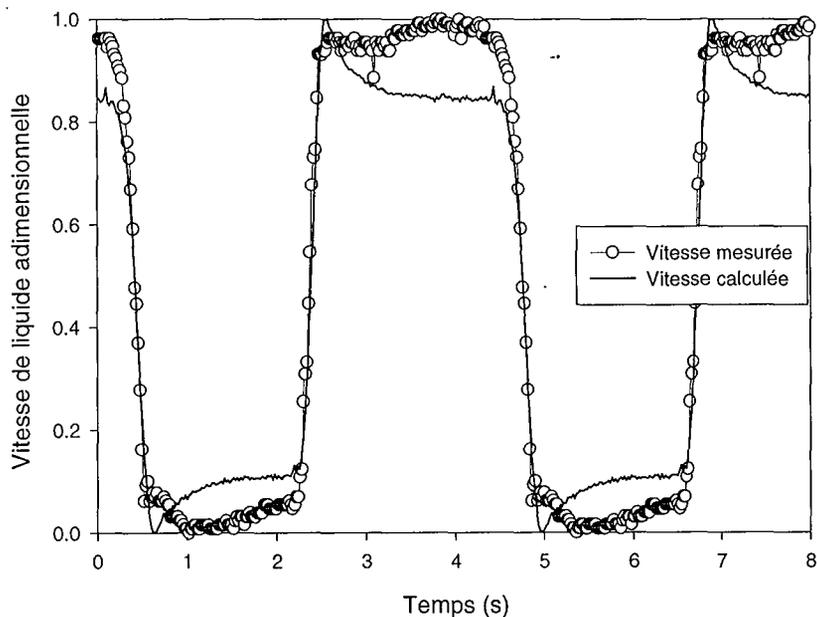


Figure 5.22b : Comparaison des vitesses adimensionnelles mesurées et calculées pour la sonde de 5 mm en lit fixe, pulsations de fréquence 0.23 Hz. Paramètres du tableau 5.7 (méthode B).

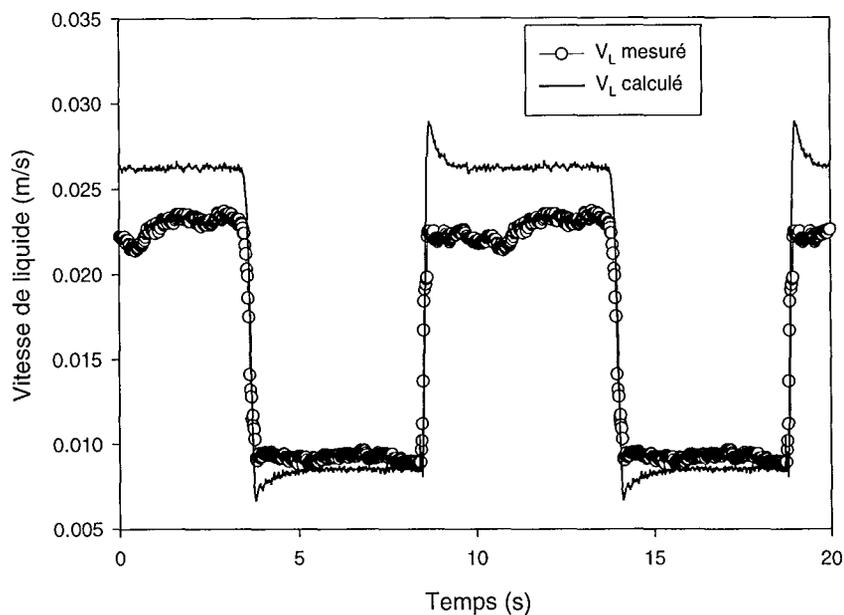


Figure 5.23a : Comparaison des vitesses mesurées et calculées pour la sonde de 4 mm en lit fixe, pulsations de fréquence 0.1 Hz. Paramètres du tableau 5.7 (méthode B).

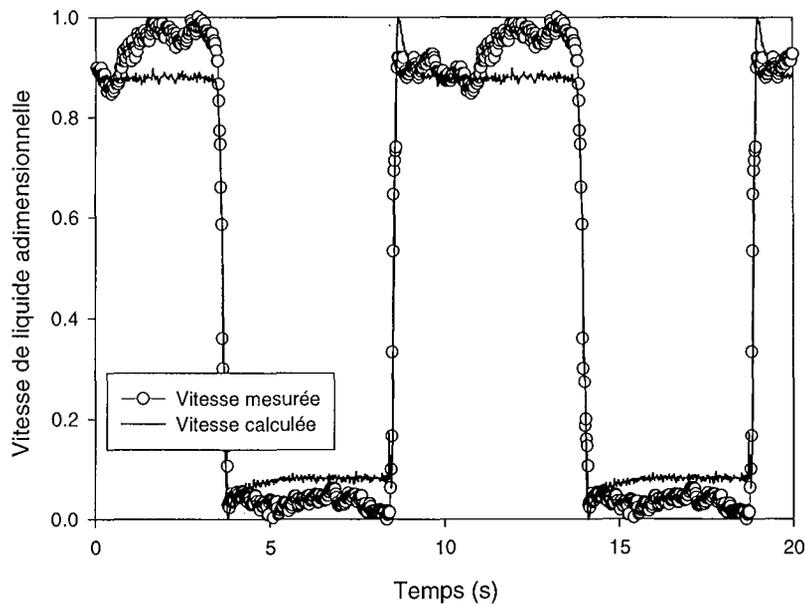


Figure 5.23b : Comparaison des vitesses adimensionnelles mesurées et calculées pour la sonde de 4 mm en lit fixe, pulsations de fréquence 0.1 Hz. Paramètres du tableau 5.7 (méthode B).

6.3.3.2 Comparaison des résultats obtenus par les méthodes A (liquide) ou A' (lit fixe) et B.

On calcule la vitesse en lit fixe en utilisant la sonde de 4 mm de diamètre. La figure 5.24a montre les variations de la vitesse (dimensionnelle) mesurée et calculée avec les paramètres obtenus par les méthodes A' et B. La méthode A' est la variante de la méthode A pour une sonde en lit fixe.

Les calculs obtenus avec les paramètres de la méthode A' ne donnent pas un accord satisfaisant avec les valeurs mesurées. L'erreur sur la valeur de la vitesse est supérieure à l'erreur obtenue avec la méthode B. D'autre part, il existe un pic de dépassement qui n'est pas négligeable. Il se peut que ce soit dû au changement du paramètre α au passage de la vitesse à 12 mm/s. On peut observer ce pic de dépassement également avec la méthode B, mais il est beaucoup plus faible.

La figure 5.24b compare l'accord entre les valeurs de la vitesse mesurées et calculées (sonde de 5 mm dans le liquide) suivant que le modèle A ou B ait été utilisé pour le calcul des paramètres α , A et i_0^* . La vitesse mesurée correspond à la vitesse calculée. L'accord entre les résultats des méthodes A et B est bien meilleur car les paramètres α , A et i_0^* sont similaires.

Les paramètres α , A et i_0^* calculés par la méthode transitoire B sont retenus pour les calculs effectués par la suite. Leurs valeurs sont celles du tableau 5.7.

6.3.3.3 Calcul de la vitesse sur des mesures brutes.

La figure 5.25a représente la vitesse mesurée brute et la vitesse calculée pour une sonde de 5 mm dans le liquide. La figure 5.25b représente la vitesse mesurée brute et la vitesse calculée pour une sonde de 4 mm dans le lit fixe. L'accord entre les mesures et les calculs est très satisfaisant autant du point de vue dimensionnel que adimensionnel. Des mesures électrochimiques de transfert de matière peuvent suivre les fluctuations de la vitesse.

6.3.4 Conclusion.

Nous avons montré que le modèle du renouvellement de surface permet de calculer la vitesse de liquide dans un système monophasique ou liquide – solide à partir de mesures électrochimiques du transfert de matière. L'erreur maximale entre la vitesse mesurée par LDA et la vitesse calculée est 20 % et il peut y avoir un léger dépassement des valeurs lors de changement brusque du courant limite.

Le choix des paramètres A et i_0^* influent sur les résultats absolus, mais pas sur la forme des courbes de vitesse adimensionnelle. Ainsi, un suivi en ligne peut être effectué pour observation des variations fortes et soudaines de la vitesse.

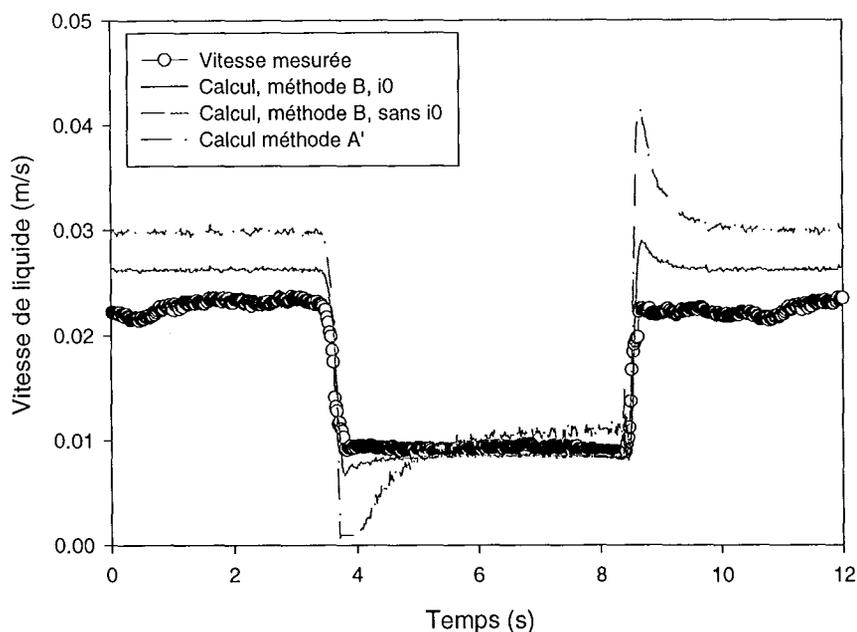


Figure 5.24a : Vitesse de liquide mesurée et calculée. Comparaison des méthodes A' et B pour le calcul des paramètres. Sonde de 4 mm en lit fixe, fréquence de 0.1 Hz. Les deux courbes obtenues par la méthode B sont superposées.

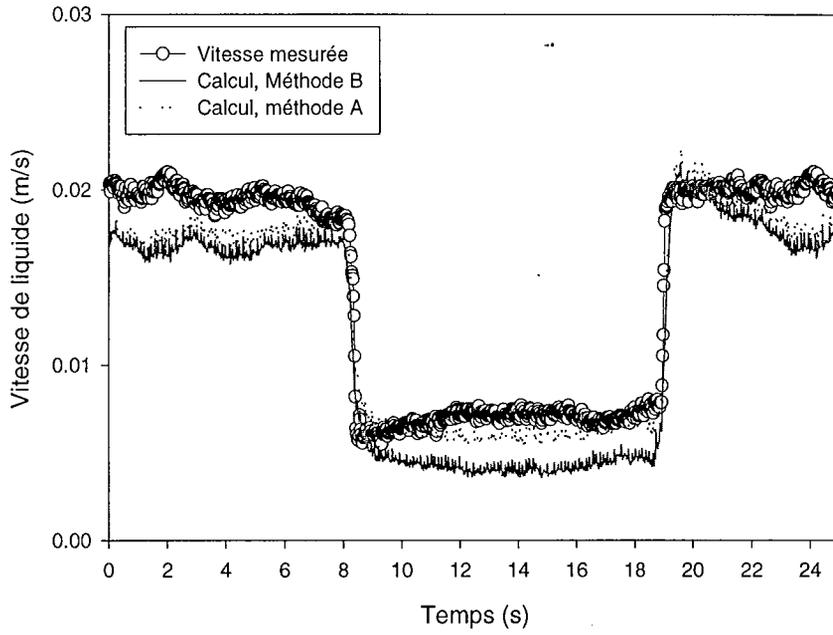


Figure 5.24b : Vitesse de liquide mesurée et calculée. Comparaison des méthodes A et B pour le calcul des paramètres. Sonde de 5 mm en milieu liquide, fréquence de 0.045 Hz.

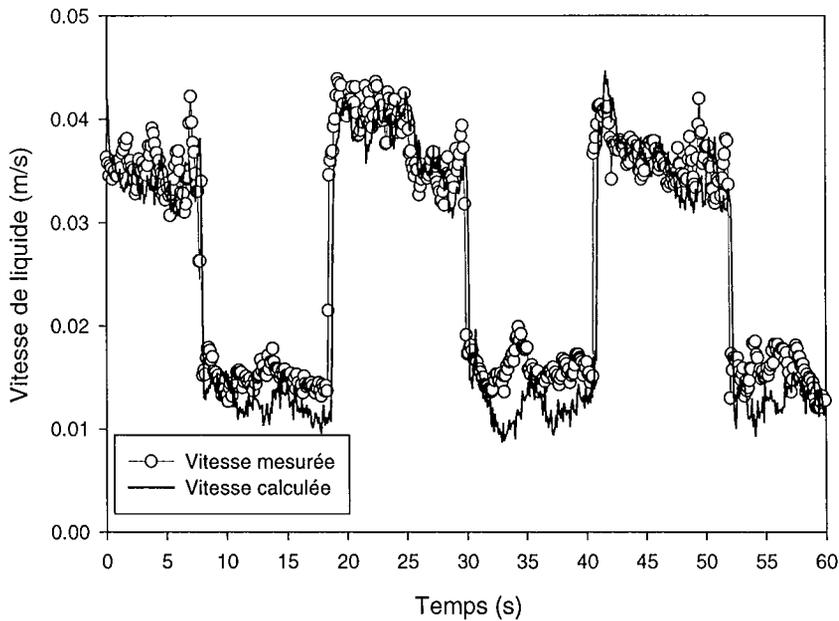


Figure 5.25a : Comparaison des vitesse mesurées et calculées en milieu liquide sur des mesures brutes (sonde de 5 mm).

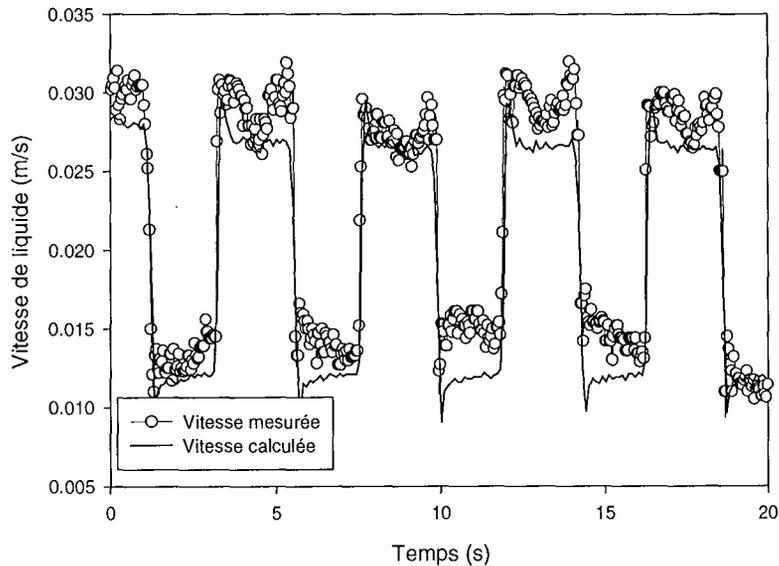


Figure 5.25b : Comparaison des vitesse mesurées et calculées en lit fixe sur des mesures brutes (sonde de 4 mm).

7 Etude complémentaire sur la taille de la sonde.

Afin d'étudier l'effet d'échelle, on a utilisé un fil d'argent de 0.5 mm de diamètre et de longueur variable (8 longueurs de 1 mm à 10 cm). Les expériences ont lieu dans le liquide dont la vitesse varie de 7 à 27 mm/s lors des pulsations. Une seule fréquence de pulsation est appliquée : 0.05Hz.

7.1 Effet sur le temps de réponse.

Les figures 5.26a et 5.26b représentent la vitesse et la réponse de la sonde cylindrique lors d'un échelon de vitesse. Chaque longueur de sonde correspond à une expérience différente et on s'assure tout d'abord que les échelons de vitesse s'établissent de la même façon pour toutes les sondes (figure 5.26a). On peut alors comparer les temps de réponse. Il n'y a pas d'effet de la longueur de la sonde sur le temps de réponse pour des longueurs comprises entre 1 et 90 mm, comme le montre le tableau 5.9. Pour le fil de 11 mm de longueur, le temps de réponse semble être une erreur isolée.

| Longueur de la sonde (mm) | Temps de réponse en montée (s) | Temps de réponse en descente (s) |
|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 92.5 | 0.21 | 0.23 |
| 11 | 0.39 | 0.37 |
| 8 | 0.25 | 0.26 |
| 6 | 0.29 | 0.27 |
| 4.5 | 0.27 | 0.34 |
| 2.5 | 0.32 | 0.34 |
| 1 | 0.33 | 0.29 |

Tableau 5.9 : Temps de réponse d'un fil de 0.5mm de diamètre en fonction de sa longueur.

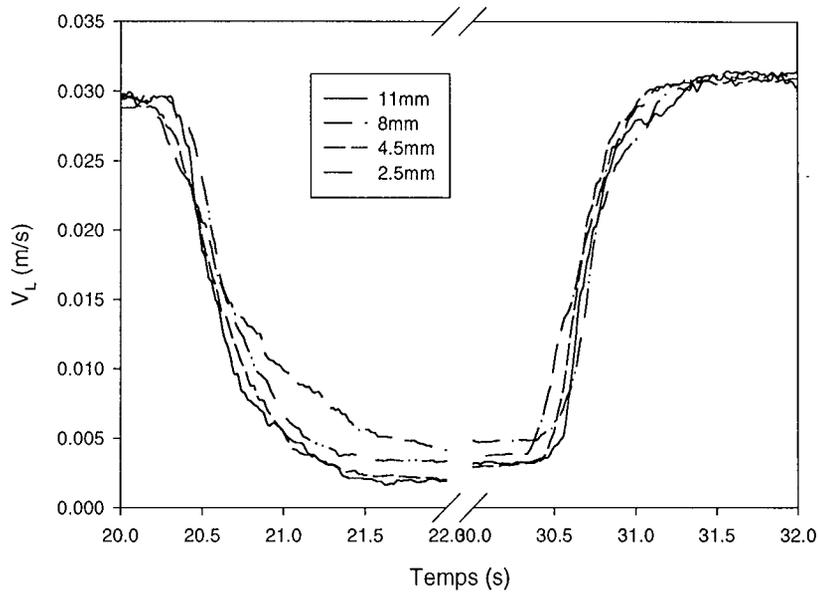


Figure 5.26a : Réponse de la vitesse aux pulsations pour les différents types de fils testés.

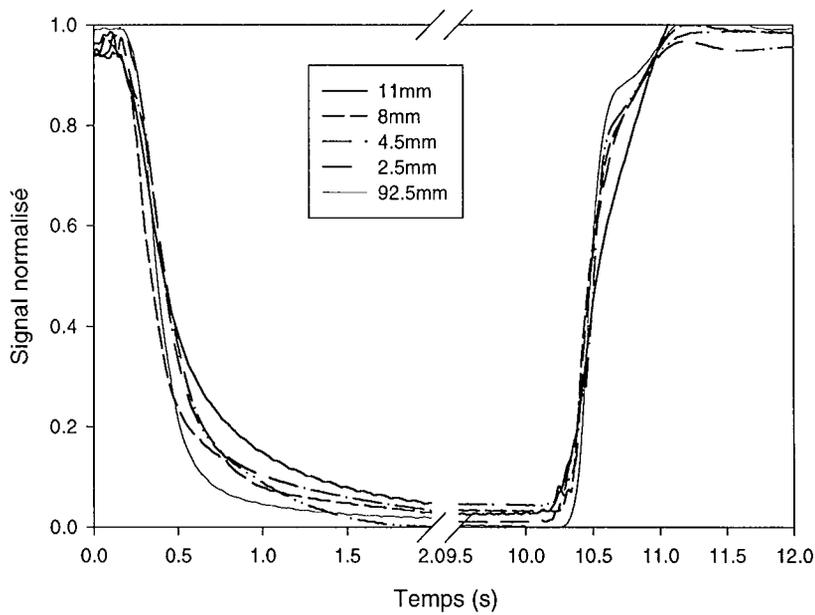


Figure 5.26b : Réponse des fils de transfert de matière aux pulsations pour les différentes longueurs de fils testées.

7.2 Effet d'échelle au niveau du moyen de mesure.

On utilise la fonction V statistique définie par Briens et coll. (1997b). Cette fonction met en valeur les phénomènes cycliques. La comparaison de V statistique pour le transfert de matière à un fil d'argent de différentes longueurs et pour le laser permet de voir si les sondes de transfert peuvent remplacer le LDA pour la mesure de la vitesse locale. Pour ces calculs, nous avons utilisé des mesures réalisées sans pulsations. Nous souhaitons ainsi comparer les échelles de turbulence.

Les valeurs de V_{\max} et du temps de cycle tels que définis au chapitre III sont reportées dans le tableau 5.10.

| Longueur de la sonde (mm) | V_{\max} ($s^{-0.5}$) | Temps de cycle (s) |
|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| 8 | 1.3 | 3.58 |
| 4 | 1.3 | 3.4 |
| 2 | 1.1 | 3.25 |
| 1 | 0.9 | 2.4 |
| Laser | 1 | 2 |

Tableau 5.10 : Paramètres de la fonction V statistique en fonction de la longueur du fil. Comparaison avec le laser.

La valeur de V_{\max} et celle du temps de cycle diminuent lorsque la taille de la sonde diminue et devient inférieure à 2 mm. V_{\max} et le temps de cycle varient peu pour une longueur de fil supérieure à 2 mm. Pour les longueurs inférieures à 2 mm, V_{\max} et le temps de cycle diminuent rapidement. Il se peut donc que les structures turbulentes soient de l'ordre de grandeur du millimètre. Une sonde de 20 mm serait soumise à 20 structures en phase et le phénomène cyclique aurait l'air plus fort que pour une sonde de 1 mm soumise seulement à une seule structure. Ceci n'est qu'une hypothèse qu'une étude plus approfondie pourrait corroborer.

Le volume de mesure du laser ressemble à un volume elliptique dont les dimensions des axes sont 100 microns et 600 microns. Les valeurs de V_{\max} et du temps de cycle pour le laser et la sonde de 1 mm de longueur correspondent assez bien. On note que le laser effectue une mesure dans un volume alors que les sondes de transfert de matière font une mesure en surface. Si l'on considère le volume de mesure du LDA comme un assemblage de 20 couches, la « surface de mesure » du LDA est du même ordre de grandeur que la surface d'un cylindre de 0.5 mm de diamètre de 1 mm de longueur.

7.3 Conclusion.

On a montré la similarité entre une sonde de transfert de matière de petite taille et un laser. On a également montré que le temps de réponse dépend peu de la taille de la sonde, mais nous sommes restés dans l'ordre de grandeur du millimètre, voire du centimètre. Rode et coll. (1994a, 1994b, 1994c) ont utilisé des sondes de 300 microns pour mesurer les fluctuations de vitesse en paroi jusqu'à une fréquence de 20 Hz.

8 Limitations du modèle de renouvellement de surface.

8.1 En lit fluidisé liquide-solide.

En lit fixe, la rétention de liquide et la tortuosité ne varient pas ou peu lorsque la vitesse superficielle de liquide varie. En lit fluidisé, le changement de vitesse est partiellement compensé par l'expansion du lit. C'est pourquoi k_{LS} ne varie que très peu en lit fluidisé lorsque la vitesse varie. Il est donc impossible de mesurer les variations de vitesse avec une sonde de transfert de matière en lit fluidisé. La Figure 5.27 représente la réponse de la sonde de transfert de matière à des pulsations carrées de vitesse en lit fixe ($V_{L_moyen} = 24$ mm/s, amplitude 4 mm/s) et en lit fluidisé ($V_{L_moyen} = 43$ mm/s, amplitude 4 mm/s). On remarque que le coefficient de transfert k_{LS} est très stable en lit fixe et les pulsations sont bien déterminées. En lit fluidisé, la courbe de k_{LS} est très « instable » car la sonde est soumise au bruit généré par le mouvement des particules. On ne peut distinguer aucune pulsation.

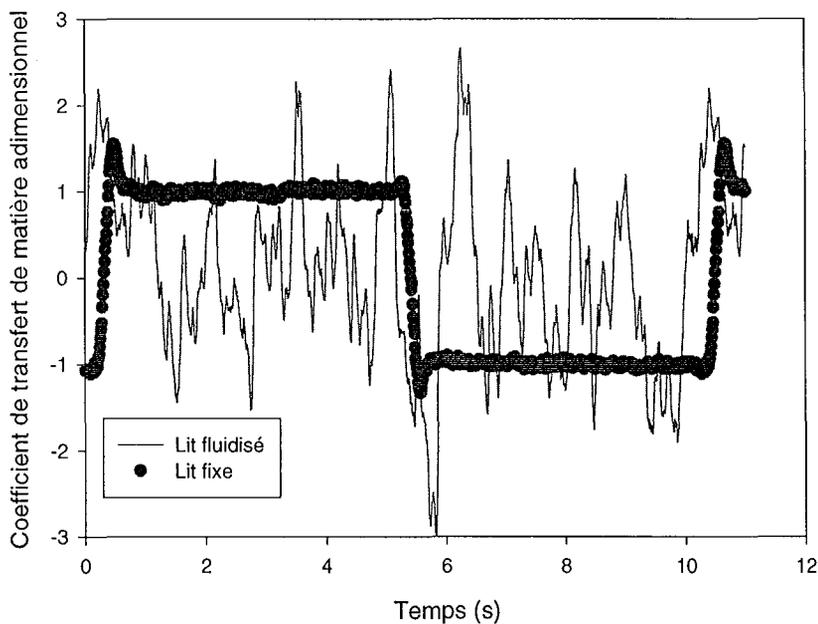


Figure 5.27 : Comparaison du coefficient de transfert de matière adimensionnel lors de pulsations en lit fixe et en lit fluidisé.

8.2 En présence de gaz.

Les modèles développés dans le chapitre IV, la validation du modèle du renouvellement de surface et ses applications (chapitre V et VI) ont été réalisées en l'absence de bulles de gaz. Les bulles rendent l'écoulement de liquide beaucoup plus compliqué et le transfert de matière liquide-solide y est fortement sensible. Nous ne pensons pas que ces modèles puissent être utilisés en présence de gaz sans changements considérables.

9 Conclusion.

On a validé le modèle du renouvellement de surface pour la prédiction du coefficient de transfert de matière liquide - solide instantané k_{LS} à partir de la vitesse instantanée en liquide et en lit fixe liquide - solide. Trois paramètres sont nécessaires qui peuvent être obtenus par une procédure d'étalonnage simple. L'erreur relative est au plus 10 % sur la prédiction de k_{LS} par le modèle. Nous nous sommes placés dans un cas limite puisque nous avons considéré toutes les expériences réalisées sur plusieurs mois pour le calcul des paramètres. Plus la procédure d'étalonnage est répétée, plus la précision sera bonne. Nous suggérons de répéter la procédure d'étalonnage une fois par semaine au départ. Si la stabilité des courbes est démontrée, un étalonnage une fois par mois devrait suffire. La fréquence limite des pulsations appliquées pour une réponse correcte se situe vers 1 Hz. Au-delà, le gain diminue.

On a montré que la vitesse instantanée peut être calculée à partir des mesures du courant limite d'une sonde électrochimique. La précision est dans le pire des cas 20 %, en général 10 % sur la vitesse. La fréquence des perturbations peut être prise en compte jusqu'à 1 Hz.

CHAPITRE VI.

Effet de pulsations induites sur le transfert de matière en systèmes biphasiques et triphasiques.

1 Introduction.

Dans les chapitres IV et V, nous avons adapté le modèle du renouvellement de surface pour l'étude des phénomènes transitoires et l'avons directement appliqué au calcul de la vitesse locale et instantanée dans un lit fixe. Dans ce chapitre, nous appliquons le modèle à la recherche des paramètres d'optimisation du transfert de matière sous l'effet de pulsations induites de la vitesse de liquide.

L'application de vibrations aux procédés chimiques a été et est toujours sujet à discussion. Diverses études ont abouti à diverses conclusions sur l'effet des pulsations sur l'amélioration des propriétés telles que les rétentions de phase ou les transferts de matière et/ou de chaleur. D'autre part, un appareil soumis à des contraintes mécaniques, telles des vibrations, peut voir son temps de vie réduit. Nous avons noté lors des mesures instantanées de transfert de matière que la sonde répond plus rapidement à un échelon de vitesse croissant que décroissant et nous avons pensé que cela pouvait entraîner une augmentation du transfert lors de pulsations.

Dans un premier temps, une revue de la littérature permettra de considérer les différentes tendances sur l'application de pulsations dans divers systèmes. Certaines conditions ressortent comme conditions potentielles d'une amélioration de transfert de matière. Il semble que la condition d'inversion de la vitesse ait été démontrée comme condition nécessaire pour améliorer le transfert de matière par pulsations. Nos résultats seront analysés avec cette condition à l'esprit. En systèmes liquide-solide, nous montrons que l'utilisation du modèle permet de prédire les conditions optimales de pulsations et de réduire considérablement le nombre d'expériences.

2 Revue de la littérature.

La littérature est abondante qui loue les bénéfices d'un apport de turbulence par des vibrations ou pulsations sur le transfert de matière et chaleur dans les procédés de séparation, de fluidisation ou encore dans les contacteurs gaz – liquide (Lemlich, 1955, Baird, 1960, Bergles, 1970, Kottke, 1989). Cependant, certains auteurs ont estimé que certaines conditions de pulsations seulement améliorent effectivement le transfert (Ratel et coll., 1988, Guinon et coll., 1995). En général, il semble que l'amélioration du transfert due aux pulsations augmente avec la fréquence et l'amplitude et diminue quand la vitesse moyenne augmente.

Les pulsations peuvent être d'origine mécanique (nombreuses références dans les tableaux ci-dessous), acoustique (Ha et coll., 1993,) ou encore électrique (He et coll., 1997). De nombreuses références sont citées dans les tableaux suivants, elles sont réparties suivant le type de système utilisé.

Dans l'ensemble de ces tableaux nous avons reporté le type de système et de pulsation, la fréquence mise en œuvre et les principaux résultats.

Dans la suite de l'étude, et à moins qu'il en soit précisé autrement, on considère l'amélioration du transfert en présence de pulsations ou vibrations par rapport à l'écoulement de même vitesse moyenne en régime permanent.

Gaz – particule liquide ou solide : En général, on a une amélioration du transfert de matière en présence de pulsations (sublimation ou évaporation). Les auteurs proposent des conditions de fréquence et amplitude pour lesquelles l'amélioration est significative. Tableau 6.1.

Contacteurs gaz - liquide : Il est noté que l'on peut atteindre une augmentation d'un facteur 7 de $k_{L,a}$. Dans plusieurs cas, la fréquence de résonance est mentionnée comme fréquence optimale. Seule une référence (Yoshimura, 1996) émet une réserve suivant le nombre de Reynolds du liquide. Tableau 6.2.

Systèmes paroi – liquide : Les pulsations augmentent le transfert à la paroi jusqu'à un facteur 15. L'effet diminue lorsque la vitesse moyenne de liquide augmente et lorsque la fréquence et l'amplitude diminuent. Deux références (Gupta et coll. 1982, Garcia-Anton et coll. 1997) mentionnent le renversement de l'écoulement comme condition sine qua non d'amélioration du transfert. Tableau 6.3.

Systèmes particule – liquide : On peut faire vibrer le solide ou pulser le liquide. $k_{L,S}$ peut être multiplié d'un facteur de 28. Guinon et coll. (1995) mentionnent l'inversion de vitesse comme condition nécessaire pour l'obtention d'une amélioration significative. Tableau 6.4.

Systèmes lit fixe – liquide : Ici, le liquide est pulsé à travers un lit de particules. L'augmentation de $k_{L,S}$ peut atteindre un facteur 8, mais certains auteurs ne trouvent aucun effet des pulsations. Seuls Ratel et coll. (1988) mentionnent l'inversion de vitesse. Tableau 6.5.

Systèmes triphasiques : On pulse le liquide ou la colonne (résonance). Le transfert augmente surtout si l'on atteint la résonance. Tableau 6.6.

Transfert de chaleur : Résultats divers suivant l'amplitude des pulsations par rapport à la vitesse moyenne et la fréquence des pulsations. On peut augmenter jusqu'à 4 fois le coefficient de transfert. Dec et coll. (1992) mentionnent également l'inversion de vitesse. Tableau 6.7.

En parcourant ces tableaux, on se rend compte que les résultats obtenus sont souvent contradictoires. Certains concluant que les pulsations sont néfastes, certains concluant à un effet positif des pulsations. Dans la plupart des cas, des zones positives de vitesse, de fréquence ou amplitude coexistent avec des zones néfastes. Nous confirmons les conclusions des auteurs qui proposent comme condition nécessaire d'une amélioration l'inversion de vitesse. Dans la section qui suit, nous allons calculer l'amélioration du transfert de matière lors de pulsations en liquide et en lit fixe. Une simulation sur des conditions d'étude plus larges sera conduite afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement d'un lit fixe.

| Référence | Système Gaz - solide | Technique | Pulsations | Résultats |
|-----------------------|--|--|--|--|
| Lemlich et Levy, 1961 | Gaz – cylindre Diamètre 0.7, 1.0, 1.9 mm $Re_s = 2fH(H+D)/v$ | Sublimation de naphthalène ou d-camphre, gravimétrie. | Vibration verticale du cylindre. $0.46 < a < 7.66$ mm (pic à pic) $20 < f < 118$ cycles/s. | k_G multiplié jusqu'à 6.6. k_G augmente quand f ou a augmentent. $Re_s < 20$, amélioration lente. $Re_s > 20$, amélioration augmente rapidement. |
| Sugano et coll., 1968 | Gaz – cylindre Diamètre 0.4 ou 1.0 cm. $Re_v = 2fHD/v$ | Sublimation de naphthalène ou phénol. | Vibration verticale du cylindre. $a < 5$ cm. $6.9 < f < 118$ cycles/s. | k_G multiplié jusqu'à 30 pour $Re_v > 20$. |
| Mori et coll., 1969 | Gaz – particule sphérique. $D = 1.73$ mm | Evaporation d'une goutte, température de la goutte et photographie pour diamètre | Pulsation du gaz sinusoïde $V = V_0 + V_1 \cos(\omega t)$ $1 < a < 12$ mm pic à pic. $23 < f < 70$ Hz | k_G diminue avec les pulsations si $V_1/V_0 < 1$ puis augmente pour $V_1/V_0 > 1$, mais reste inférieur à k_G stationnaire. Amélioration s'il y a résonance de la goutte. |
| Sung et coll., 1994 | Cylindre – gaz Diamètre = 25 mm. | Sublimation du naphthalène | Pulsation acoustique du gaz $V = V_0(1 + a \cdot \cos(2\pi ft))$ $1.5 < V_0 < 22$ m/s $0.08 < a < 0.23$ m/s $10 < f < 40$ Hz | Amélioration de k_G dans la zone arrière de la sonde. Rien à l'avant. k_G augmente avec la fréquence. |

Tableau 6.1 : Vibrations en systèmes gaz – solide.

| Référence | Système Gaz – liquide | Technique | Pulsations | Résultats |
|-----------------------------|---|--|---|--|
| Harbaum et Houghton, 1960 | Liquide – gaz Colonne à bulles $V_G=1.5$ cm/s, $V_L=1.2$ cm/s | Absorption de CO_2 dans l'eau. Titrage du liquide sortant. | Pulsation du liquide. $20 < f < 2000$ Hz $0 < a < 1$ mm, dépend de f | Meilleure fréquence = 75 c/s (car résonance). Alors, augmentation de $k_{L,a}$ de 50%. Pour $f > 200$ c/s, rien. |
| Harbaum et Houghton, 1962. | Liquide – gaz Colonne à bulles $V_G=1.38$ cm/s, $V_L=1.26$ cm/s | Titrage pour CO_2 dissout dans l'eau. | Vibrations soniques, effet sur les bulles. $20 < f < 2000$ c/s, faible amplitude | Augmentation de 70% pour $f < 200$ c/s. Les vibrations augmentent le nombre de bulles. L'augmentation dépend de la hauteur du lit |
| Buchanan et coll., 1963 | Liquide – gaz Gaz au-dessus du liquide | Titration de O_2 dans Na_2SO_3 | Vibration de la colonne $0 < \omega^2 a < 2 \cdot 10^4$ cm/s ² | Efficacité d'absorption augmente de 63 à 87%. |
| Bretsnajder et Pasiuk, 1964 | Liquide – gaz Colonne à bulles | Titration de CO_2 dans H_2O | pulsation de V_L $1 < a < 5$ mm, $0 < f < 66.7$ Hz | $k_{L,a}$ multiplié par 4 si proche de la fréquence de résonance. Pas de corrélation avec la fréquence |
| Goren et Mani, 1968 | Gaz – liquide, film laminaire horizontal | Electrochimique avec O_2 | Vagues $1 < f < 60$ Hz, $0 < a < 0.15$ cm pic à pic | Flux de transfert multiplié par 10 max avec les vagues, augmente avec l'amplitude a . |
| Baird et Garstand, 1972 | Liquide – gaz Colonne à bulles + baffle | polarographique | Pulsation de V_L $1.09 < f < 1.35$ Hz, $a < 9.4$ cm | $k_{L,a}$ multiplié par 3 pour $\omega a > 6$. Pour $\omega a < 6$, rien. |
| Brauer, 1986 | Gaz-liquide, colonne à plateaux montée sur un axe | | $f \leq 1$ Hz mouvement de l'ensemble des plateaux. | Augmentation du transfert d'un facteur 1.5 à 2. Aire interfaciale augmente quand la fréquence augmente. |
| Lenglacé, 1986 | Gaz – liquide Colonne à plateaux $2.3 < V_G < 10$ cm/s $0.08 < V_L < 4$ cm/s | Oxydation de Na_2SO_3 | Pulsation de liquide $0 < f < 1.4$ Hz $1 < a < 12$ cm | Augmentation de $k_{L,a}$ d'un facteur de 2 à 7, d'autant plus que le débit gazeux est faible. Amplitude a plus grand effet que fréquence. |
| Baird et coll., 1989 | Liquide – gaz Atmosphère de gaz au-dessus du liquide et plateau perforé | Sonde O_2 dissous | Plateau perforé vibrant \Rightarrow formation de bulles $0.05 < a < 2$ mm, $10 < f < 100$ Hz | $k_{L,a}$ multiplié jusqu'à 4 avec pulses. |
| Mackley et Ni, 1991 | Liquide – liquide avec baffles | Photographie, DTS | Pulse carré $0.5 < f < 9$ Hz, $a < 1.2$ mm | Mélange radial bien meilleur |
| Hewgill et coll., 1993 | Liquide – gaz $Re < 7840$ $0.42 < V_G < 2.4$ mm/s | Electrochimique avec O_2 | Conduite avec chicanes, pulsation du liquide. $0 < a < 6$ mm, $0 < f < 8$ Hz | $k_{L,a}$ multiplié par 6 si chicanes et pulsations. $k_{L,a}$ augmente avec f et a . Chicane seule diminue $k_{L,a}$. Pulse sans chicane = rien. |
| Yoshimura et coll., 1996 | Gaz – liquide, film laminaire vertical | Modèle dérivé de pénétration | Vagues acoustiques $Re < 60$ $F < 100$ Hz | Diminution de $k_{L,a}$ avec les vagues pour $Re < 20$. Augmentation de $k_{L,a}$ pour $Re > 20$. Amélioration augmente avec f pour $Re > 20$. |

Tableau 6.2 : vibrations en systèmes gaz – liquide.

| Référence | Système paroi - liquide | Technique | Pulsations | Résultats |
|-----------------------------|--|---|--|--|
| Krasuk et Smith, 1963 | Paroi - liquide Conduite | Dissolution de β -naphthol | Pulsation de V_L $0 < f < 0.8$ cycles/s $3.04 < a < 5.77$ cm $0 < Re < 11000$ | k_{LS} peut être multiplié par 15 pour $V_0=0$ en présence de pulsations. L'effet diminue quand V_L augmente. k_{LS} augmente avec f et a . |
| Gupta et coll. 1982 | Paroi - liquide $F_p = (\omega s)(sL^2/D)^{0.33}$ s = contrainte de frottement moyenne en temps | Electrochimique, électrode Ni, hexacyanoferrates II-III de potassium | $U = S(1 + \alpha \cos(\omega t))^y$ $0.06 < \alpha < 4$ α = amplitude $0.02 < f < 0.055$ cycles/s | $\alpha < 1$, rien. $\alpha > 1$ = inversion vitesse. $1 < \alpha < 2$, amélioration ≈ 0.9 . $\alpha > 2$, amélioration de 20% |
| Verma et Rao, 1988 | Paroi - liquide | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Mouvement d'une particule $3.01 < dp < 5.84$ mm $1.45 < V_p < 5.83$ cm/s simple passage et mouvement répété | k_{LS} multiplié par 5 Amélioration diminue quand particule s'éloigne de paroi. |
| Chandhok et coll. 1990 | Liquide - membrane | Transfert de phénol | Pulsation de l'écoulement perpendiculaire à la surface poreuse. $f < 1$ Hz | Transfert multiplié jusqu'à 200 en présence de pulsations. Amélioration augmente avec f ou a . |
| Nishimura et coll., 1993 | Paroi - liquide Conduite ondulée symétrique  | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium $Sr = Strouhal = fH_{min}/(2V_p)$ $H_{min} = H_{min}$ entre parois $V_p = V_L$ pour H_{min} | Pulsation sinusoïdale de liquide $1.3 < V < 6.6$ mm/s $1 < a < 25$ mm (pic à pic) $0.2 < f < 2.5$ Hz | k_{LS} augmente avec Re en présence de pulsations pour $Sr < 0.044$ (régime inertiel). k_{LS} augmente avec Re et diminue quand St augmente pour $Sr > 0.044$ (régime visqueux) |
| Lu et coll., 1993 | Liquide - membrane | modèle | Pulsation de l'écoulement perpendiculaire à la surface poreuse. | Sh peut être amélioré |
| Mackley et coll., 1996 | Général en conduite avec chicanes. | DTS | $2 < a < 50$ mm pic à pic. | Le transfert gaz - liquide peut être multiplié par 4 par rapport à une colonne à bulles. |
| Nishimura et Matsune., 1996 | Paroi - liquide Conduite ondulée asymétrique  | Visualisation, Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Pulsation sinusoïdale de liquide $1.3 < V < 6.6$ mm/s, $0.2 < f < 2.5$ Hz $1 < a < 25$ mm (pic à pic) | k_{LS} symétrique $<$ k_{LS} asymétrique en présence de pulsations. k_{LS} augmente quand f augmente. |
| Garcia-Anton et coll, 1997 | Paroi - liquide (annulaire) | Électrochimique avec CrO_3/H_2SO_4 . | Pulsation du liquide $1.3 < V < 6.6$ mm/s $2 < a < 8$ mm, $0 < f < 1$ Hz | Si pas de renversement de l'écoulement effet négatif. Si renversement, effet positif (*5). |

Tableau 6.3 : vibrations en conduite.

| Référence | Système particule - liquide | Technique | Pulsations | Résultats |
|---------------------------|---|--|--|--|
| Chantry et coll., 1955. | Liquide – liquide Extraction acide acétique dans eau et cétone (packed column) | titrage | Pulsation du liquide sinusoïdale ou carrée $0 < f < 300$ c/min $0 < a < 10$ mm | Efficacité de l'extraction multipliée jusqu'à 3 fois avec pulses sinusoïdaux (mieux = f grand, a petit). Amplitude optimale pour chaque f. Rien de spécial avec pulses carrés. |
| Jameson, 1964 | Cylindre – liquide Diamètre 1.1 cm, longueur 2.1 cm | Dissolution acide benzoïque Dans solution H ₂ O / glycérol | Vibration du cylindre $1.1 < a < 3.3$ mm $f < 01$ Hz | k_{LS} multiplié par 28 |
| Noordsij et Rotte, 1967 | Liquide – sphère Diamètre 25.3 mm | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Vibration de la sphère $3 < f < 35$ Hz $0.75 < a < 1.6$ mm Rotation de la sphère $1.2 < \omega < 31$ rad/s | Augmentation du k_{LS} jusqu'à 7 fois en vibrant ou en rotation. |
| Gibert et Angelino, 1973 | Liquide – sphère Diamètre 8, 9.67, 17.5, 24.52 et 30.52 mm | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Vibration de la sphère, $V_0 = 0$ $V = a\omega \cdot \sin(\omega t)$ $0 < a < 2.4$ cm $0.4 < f < 3.3$ Hz | k_{LS} multiplié jusqu'à 7. k_{LS} augmente avec la fréquence et augmente puis constant avec a. 25% supérieur à hypothèse quasi-stationnaire. |
| Gibert et Angelino, 1974 | Liquide – sphère Diamètre 17.5 et 24.52 mm $10 < V_L < 53$ cm/s | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Vibration de la sphère, $V = a\omega \cdot \sin(\omega t)$ $3 < a < 1.6$ cm $0.76 < f < 3.64$ Hz | Augmentation de k_{LS} jusqu'à 50%. k_{LS} augmente avec la fréquence et avec a. |
| Eklund et Simonsson, 1988 | Cylindre – liquide Diamètre 25.2 mm | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Rotation + promoteur de turbulence (grille) $0.5 < f < 27$ Hz | k_{LS} multiplié par 6, mais surtout dû à l'effet des promoteurs de turbulence. |

Tableau 6.4 : Systèmes particule unique – liquide.

| Référence | Système particule - liquide | Technique | Pulsations | Résultats |
|--------------------------|---|--|--|--|
| Baird et coll., 1989 | Liquide – liquide Acide acétique dans kérosène et eau | Extraction de l'acide acétique transféré dans l'eau | Plateau perforé vibrant \Rightarrow formation de gouttes de kérosène $0.05 < a < 2$ mm $10 < f < 100$ Hz | Efficacité de 70 à 90% en comparaison avec 33 % sans vibrations, augmente quand a.f augmente. Meilleur aux faibles amplitudes. |
| Takahashi et Endoh, 1989 | Particule – liquide Sphère : 1.1, 1.6 et 2.4 cm Disque : 2.8 et 4 cm Cylindre : 0.8, 1 et 2 cm | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Pulsation sinusoïdale $U = U_0 + a\omega \sin(\omega t)$ $5 < U_0 < 35$ cm/s $0.3 < a < 1.2$ cm $3 < f < 10$ Hz | Introduction de l'énergie de dissipation E. k_{LS} augmente avec la fréquence pour $E_{fixe}/E_{vib} < 20$. Pour $E_{fixe}/E_{vib} > 20$, pas d'amélioration. |
| Takahashi et coll., 1992 | Cylindre – liquide (D=19.8 mm) et ensemble de cylindres (D=8 mm) | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Cylindre qui vibre. $10 < a < 40$ mm $0.008 < f < 0.84$ Hz | k_{LS} local pour cylindre. Pour ensemble, meilleur que cylindre seul et équivalent à lit fixe pulsé (voir Condoret, Tableau 6.5) |
| Guinon et coll., 1995 | Sphère - liquide | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Pulsation de liquide $V = V_0 + a\omega \sin(\omega t)$ $0.4 < V_0 < 1.3$ mm/s $1 < a < 8.925$ mm $0 < f < 1$ Hz | k_{LS} peut être multiplié par 5. k_{LS} augmente avec f et a et quand V_0 diminue. Effet négatif quand pas de renversement de l'écoulement. |
| Bharathi et coll., 1997 | Sphère – liquide $1.125 < d_p < 2.5$ cm | Electrochimique, hexacyanoferrates II-III de potassium | Rotation : $940 < N < 6680$ rpm Vibration : $2.9 < a < 8.9$ cm $3.5 < f < 9.5$ Hz | <u>Vibration</u> : multiplication du k_{LS} par 10 à 30. Augmentation quand a ou f augmente et d_p diminue. <u>Rotation</u> : multiplication du k_{LS} en fluide stagnant par 12 à 50. d_p n'a pas d'influence. <u>Vibration et rotation</u> : multiplication par 16 à 75. k_{LS} augmente quand f, a ou N augmente. |
| He et coll., 1997 | Liquide – liquide Acide benzoïque dans H ₂ O et paraffine. | Titrage chimique | Champ électrique pulsé $f = 150$ Hz potentiel < 23 kV | Augmentation du transfert de matière. |

Tableau 6.4 (suite) : Systèmes particule unique – liquide, suite.

| Référence | Système particule – liquide en lit fixe | Technique | Pulsations | Résultats |
|-------------------------|--|--|--|---|
| Krasuk et Smith, 1964 | Lit fixe – liquide | Dissolution de β -naphтол | $0.488 < a < 3.73$ cm $0 < f < 48$ Hz $Re < 40$ | L'amélioration de k_{LS} augmente avec la fréquence et a et quand V_L diminue. k_{LS} multiplié jusqu'à 8. Pour cylindre ou pastilles, amélioration négative. |
| Coereut et Paulin, 1988 | Lit fixe – liquide | Recouvrement de cuivre sur graphite. Intensité constante | Pulses carrés asymétriques. $f = 0.04$ Hz Max/min = 0.09 | Pas de conclusion nette. |
| Ratel et coll., 1988 | Particule – liquide en lit fixe | Electrochimique, réduction du Cuivre | Pulsation sinusoïdale $U = U_0 + a\omega \cdot \sin(\omega t)$ $24 \cdot 10^{-5} < U_0 < 102 \cdot 10^{-5}$ m/s $2.2 < a < 10$ mm $0 < f < 2$ Hz | k_{LS} augmente uniquement si renversement de l'écoulement. k_{LS} augmente avec la fréquence et a . |
| Condoret et coll., 1989 | Lit fixe, sonde dans un lit de particules inertes, 4 ou 6mm. | | Pulsation sinusoïdale $U = U_0 + a\omega \cdot \sin(\omega t)$ $5 < U_0 < 35$ cm/s $0.5 < a < 2.5$ cm $0.3 < f < 3.7$ Hz | k_{LS} augmente avec la fréquence et a . k_{LS} proportionnel à $(a f)^{0.5}$. k_{LS} multiplié jusqu'à 5. Rien si $f < 1$ Hz. |
| Le Bolay et coll., 1994 | Lit fixe – liquide $D_p = 2.25, 2.83, 3.35$ et 3.78 mm. $Sr = 2\pi f a / V_{Lavg}$ | Electrochimique | Pulsation sinusoïdale $U = U_0 + 2\pi \cdot a \cdot f \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t)$ $0.07 < U_0 < 0.27$ cm/s $0.2 < f < 1.32$ Hz | Pulsations peuvent avoir effet néfaste (faible Sr) ou positif. k_{LS} augmente jusqu'à 75%. f et V_L ont effet opposé. |

Tableau 6.5 : systèmes particule en lit fixe – liquide.

| Référence | Système triphasique | Technique | Pulsations | Résultats |
|-----------------------------|--|---|--|--|
| Lemcoff et Jameson, 1975a | Liquide – solide, slurry Catalyseur Ni Raney, acétone dans H ₂ O, atmosphère de H ₂ au-dessus du liquide | Electrochimique. Mesure de dibutyl - phtalate | Pulsation de toute la colonne, formation de bulles. A=0.467 cm 5.8<f<27 cycles/s | Amélioration du k _{LS} d'un facteur 5. |
| Lemcoff et Jameson, 1975b | Liquide – solide, slurry | Acide Pivalique, sphère de 0.368 cm de diamètre. augmentation de la conductivité | Pulsation de toute la colonne, formation de bulles, résonance. A=0.467 cm 10.8<f<31.7 cycles/s | Amélioration du k _{LS} 25 fois maximum par rapport à un réacteur agité. |
| El-Temtamy et Epstein, 1986 | Gaz – liquide et gaz – liquide – solide dp<1mm | | Pulsation de liquide $U=U_0+2\pi.a.f.\sin(2\pi.f.t)$ 1.67<f<3 Hz l<a<3 mm | Effet de U ₀ sur amélioration de k _L a. |
| Harrison et Mackley, 1992 | Gaz –Liquide – solide avec chicanes | Développement d'une bactérie | Pulsations par un piston. F=4.5 Hz a=3.5 mm | Flux spécifique de développement (1/h) multiplié par 10 avec chicanes, par 4 sans chicanes. |
| Gabarain et coll. 1997 | Trickle bed Hydrogénation du cumène Catalyseur dp=2-3.2 mm | Chromatographie en phase gazeuse. | Pulsation carrée de V _L , V _L varie de 0 à V _L . Période 6, 10, 40 min Rapport ON/(ON + OFF)=0.3 ou 0.5 | Transfert multiplié par 4, mais zones chaudes. |

Tableau 6.6 : Vibrations en systèmes triphasiques.

| Référence | Transfert de chaleur | Technique | Pulsations | Résultats |
|-------------------------|---|---|---|--|
| Lemlich , 1955. | Cylindre – air. D=0.0253 à 0.0810 in | Thermocouple au centre du cylindre | $39 < f < 122$ c/s $0 < a < 0.19$ in. | h augmente avec l'amplitude et f, jusqu'à 4 fois. La direction des vibrations n'a pas d'effet. |
| Lemlich, 1961, revue | conduite - fluide | | Valve solénoïde, $F=1.5$ c/s | Augmentation de 80%. Mieux à haute fréquence et amplitude. Plus grand effet aux faibles Re |
| Mori et coll., 1969 | Particule - gaz | Thermistance | Pulsation du gaz sinusoïde $V=V_0+V_1 \cos(\omega t)$ $1 < a < 12$ mm pic à pic. $23 < f < 70$ Hz | h diminue avec les pulsations si $V_1/V_0 < 1$ puis augmente pour $V_1/V_0 > 1$, mais reste inférieur à h stationnaire. |
| Pak et coll., 1970 | Cylindre – liquide D cylindre =0.8mm | thermistance | Vibration du cylindre, du liquide ou pulsation du tout $30 < f < 240$ Hz | Augmentation du transfert jusqu'à 200% pour f proche de la résonance (≈ 300 Hz). Nu augmente quand f augmente pour $f < 300$ Hz puis diminue quand f augmente. |
| Smith et Forbes, 1970 | Paroi - liquide | thermocouples | Vibrations aléatoires de la colonne . $100 < f < 2000$ Hz | Augmentation de 50% avec vibrations sinusoïdales. Pour faibles fréquences, augmentation de 33% au plus. Pour fortes fréquences, très faible augmentation. Meilleur cas = résonance. |
| Gupta et coll. 1982 | Paroi - liquide | Electrochimique, électrode Ni, ferri-ferrocyanure de potassium | $U=S(1+\alpha.\cos(\omega t))y$ $0.06 < \alpha < 4$, $0.02 < f < 0.055$ c/s | $\alpha < 1$. Pulsations néfastes (pas d'inversion vitesse) $1 < \alpha < 2$, pas d'amélioration $\alpha > 2$, amélioration de 20% |
| Kaviany, 1986 | Paroi – liquide Conduite 1 mm. | | Pulsation du fluide $2 < f < 8$ Hz, $2 < a < 12.5$ cm | h a un max quand a augmente. |
| Al-Haddad, 1989 | Paroi – gaz Conduite 12.7 cm. | Thermocouples $\omega'=(\omega^2/\nu)^{0.5}$ | Pulsation du gaz sinusoïde $5 < f < 60$ Hz | Re. $\omega' < 2.1e5$: rien. Re. $\omega' > 2.1e5$: amélioration jusqu'à 4 fois. |
| Dec et coll, 1992 | Paroi – gaz Conduite carrée 30 mm | Mesure de la température (thermocouple) et de la vitesse (LDA, fluorescence atomique) | Pulsation acoustique $70 < f < 90$ Hz Re = 3750. | Inversion de l'écoulement. Nu multiplié par 3 ou 4 relatif à un écoulement turbulent. Amélioration augmente avec f. |
| Soudki et Peube, 1993 | Cylindre - gaz | Modèle (écoulement Oseen) | Pulsation du gaz. $0 < f < 100$ Hz | Pas d'amélioration du transfert |
| Ha et Yavuzkurt, 1993 a | Sphère – gaz Dp=100 microns. | Modèle théorique | Pulsation de V_G acoustique $U=U_1 \cos(2\pi.t/T)$ $2.5 < U_1 < 15$ m/s f=50, 1000, 2000 Hz. | Nu multiplié par 3. |
| Ha et Yavuzkurt, 1993 b | Sphère – gaz Dp=100 microns. | Modèle théorique | Pulsation de V_G acoustique $U=U_0 + U_1 \cos(2\pi.t/T)$ $2.5 < U_1 < 15$ m/s f=50, 1000, 2000 Hz. | Augmentation de Nu de 85% si $U_1/U_0=5$ Diminution de Nu de 10% si $U_1/U_0=1$ |

Tableau 6.7 : Effet des vibrations sur le transfert de chaleur.

3 Utilisation du modèle de renouvellement de surface pour la prédiction des résultats de Guinon et coll. (1995)

Pour ce qui est des fonctionnements cycliques « lents » (par opposition aux vibrations), Gupta et coll. (1982) pour le transfert en paroi, Ratel et coll. (1988) en lit fixe et Guinon et coll. (1995) pour une particule isolée en liquide proposent l'inversion du sens de l'écoulement comme condition d'amélioration du coefficient de transfert de matière liquide-solide k_{LS} . Ils font partie des rares auteurs qui apportent une conclusion simple et applicable quel que soit le système. Alors que les résultats expérimentaux montrent qu'il est nécessaire qu'une inversion de l'écoulement ait lieu (passage à une vitesse négative) pour qu'il y ait amélioration du transfert, les auteurs n'apportent aucune explication théorique. Ces trois équipes ont cependant des résultats nets sur les deux domaines considérés (avec et sans inversion). Nous nous sommes donc intéressés à ce phénomène. On a pensé à deux raisons possibles pour expliquer les résultats.

3.1 Calcul de la vitesse moyenne.

La forte amélioration de k_{LS} lors de pulsations avec des vitesses négatives provient du fait que le transfert de matière n'est pas sensible à la direction et au sens de l'écoulement. En effet, si la vitesse devient négative lors des pulsations, la vitesse moyenne va diminuer et le coefficient de transfert k_{LS} à la vitesse moyenne va diminuer aussi. Il semble donc naturel que l'amélioration du transfert par rapport au régime stationnaire à la même vitesse moyenne soit non négligeable.

La question est de savoir s'il est légitime de comparer à la vitesse moyenne puisque, dans le cas présent, le travail nécessaire pour obtenir l'inversion de l'écoulement n'est ni nul, ni négatif quand la vitesse devient négative. Si le but est justement d'améliorer les transferts en acceptant de dépenser de l'énergie mécanique, l'inversion de vitesse permet d'accéder à ces résultats.

Afin de minimiser l'énergie dépensée, on pourrait utiliser un système à deux colonnes pour lequel, par un système de vannes, la vitesse serait positive dans l'une pendant qu'elle serait négative dans l'autre. Le travail serait alors réduit et l'intensification du transfert consommerait moins d'énergie.

3.2 Variation angulaire du coefficient de transfert sur une sphère.

Toutes les parties de la sonde ne contribuent pas de la même façon au transfert. Schütz (1963) montre que le coefficient de transfert de matière k_{LS} varie avec l'angle d'exposition au courant de liquide et passe par un minimum au point de stagnation. Del Pozo (1992) coupe la sonde en deux hémisphères : l'un face au courant et l'autre dos au courant. Del Pozo montre qu'en écoulement monophasique de liquide, la partie face au courant contribue environ deux fois plus que la partie dos au courant. Par contre, en lit fixe, les deux parties contribuent plus ou moins de la même façon. Grâce aux particules voisines, la pression augmente à l'arrière de la sphère, la couche limite est stabilisée et ne se sépare pas.

Le modèle du renouvellement de surface est modifié de façon à tenir compte de la différence de transfert sur les demi-sphères. Chaque demi- sphère a sa propre équation $k_{LS} = \alpha V_L^{0.5}$. Le coefficient k_{LS} est calculé pour chaque demi-sphère. α se déduit des équations (6.1) et (6.2). Notons que cela ne peut fonctionner que si les deux demi-sondes ont la même dépendance vis à vis de la vitesse V_L (puissance 0.5 ici).

$$A.k_{LS} = A/2. k_{LS_face} + A/2. k_{LS_dos} \quad (6.1a)$$

$$\alpha V_L^{0.5} = 0.5 (\alpha_{face} + \alpha_{dos}). V_L^{0.5} \quad (6.1b)$$

$$R = \frac{k_{LS_dos}}{k_{LS_face}} = \frac{\alpha_{dos}}{\alpha_{face}} \quad (6.2)$$

D'après les équations (6.1b) et (6.2), on a :

$$\alpha_{face} = \frac{2\alpha}{1+R} \quad (6.3a)$$

$$\alpha_{dos} = \frac{2R\alpha}{1+R} \quad (6.3b)$$

où α est le paramètre calculé pour la sonde entière (tableau 5.7 au chapitre V). On a choisi comme rapport des contributions des deux hémisphères $R = 0.55$ en liquide et $R = 0.95$ en lit fixe (Del Pozo, 1992).

On souhaite modéliser une vitesse fluctuant de façon sinusoïdale comme le montre l'équation (6.4) (Guinon et coll. 1995). On considère une amplitude $a = 3$ mm et une vitesse moyenne $U_0 = 1.2$ mm/s et 0.4 mm/s.

$$U = U_0 + a \omega \sin(\omega t) \text{ avec } \omega = 2\pi f. \quad (6.4)$$

Dans ces conditions, il y a inversion de la vitesse. Grâce au modèle du renouvellement de surface, l'amélioration du transfert par rapport à un système non pulsé de même vitesse moyenne est calculé. Le tableau 6.8 résume les résultats calculés par le modèle du renouvellement de surface avec les deux hémisphères. Comme on le constate, dans le cas de $a = 3$ mm et $U_0 = 1.2$ mm/s, Guinon et coll. (1995) présentent deux figures (figures 4 et 5 in Guinon et coll.) qui montrent deux résultats différents. Pour comparer, nous avons utilisé la moyenne des deux résultats expérimentaux. L'erreur entre les points expérimentaux et le calcul par le modèle du renouvellement de surface peut atteindre 50 % dans le cas des fréquences les plus grandes, alors qu'aux faibles fréquences, l'accord est satisfaisant. Il se peut que nous n'ayons pas utilisé la corrélation adéquate reliant la vitesse à k_{LS} .

| Fréquence (Hz) | Amplitude a (mm) | U ₀ (m/s) | k _{LS} moyen / k _{LS} à la vitesse moyenne | | | | Erreur % |
|----------------|------------------|----------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------|
| | | | Modèle du renouvellement de surface | Résultats de Guinon (fig 4) | Résultats de Guinon (fig 5) | Moyenne des résultats de Guinon | |
| 0.1 | 3 | 1.2e-3 | 1.05 | 0.98 | 1.2 | 1.09 | 4 |
| 0.2 | 3 | 1.2e-3 | 1.3 | 1.13 | 1.55 | 1.34 | 3 |
| 0.35 | 3 | 1.2e-3 | 1.57 | 1.3 | 2.2 | 1.75 | 11 |
| 0.5 | 3 | 1.2e-3 | 1.78 | 1.52 | 2.7 | 2.11 | 18 |
| 0.65 | 3 | 1.2e-3 | 1.95 | 1.76 | 3.2 | 2.48 | 27 |
| 0.8 | 3 | 1.2e-3 | 2.09 | 1.96 | 3.5 | 2.5 | 20 |
| 0.9 | 3 | 1.2e-3 | 2.17 | 2.07 | 3.8 | 2.9 | 33 |
| 0.1 | 3 | 4e-4 | 1.5 | | 1.56 | | 4 |
| 0.2 | 3 | 4e-4 | 1.9 | | 2.13 | | 12 |
| 0.5 | 3 | 4e-4 | 2.6 | | 3.54 | | 36 |
| 0.6 | 3 | 4e-4 | 2.77 | | 4 | | 44 |
| 0.8 | 3 | 4e-4 | 3.06 | | 4.6 | | 50 |

Tableau 6.8: Amélioration du coefficient de transfert de matière lors de pulsations de liquide avec inversion de vitesse. La vitesse moyenne prend en compte le signe de la vitesse.

4 Etude expérimentale du transfert de matière liquide - solide en liquide et en lit fixe.

Afin de tester le modèle du renouvellement de surface, nous avons réalisé nos propres expériences de mesures du coefficient de transfert k_{LS} lors de pulsations avec et sans inversion de vitesse. Ces pulses ne sont pas sinusoïdaux mais « carrés » plus ou moins parfaits. Les paramètres α pour les deux demi-sphères sont calculés selon les équations (6.3a) et (6.3b).

On définit le facteur d'augmentation du coefficient de transfert de matière k_{LS} lors de pulsations par le rapport du coefficient de transfert de matière liquide – solide k_{LS} moyen pour les pulsations au k_{LS} calculé à la vitesse moyenne des pulsations.

$$G = \frac{\overline{k_{LS_pulses}}}{k_{LS}(V_L)} \quad (6.5)$$

$\overline{k_{LS_pulses}}$ est la moyenne des valeurs de k_{LS} lors des pulsations. A priori, lors des expériences, il n'est pas facile de connaître sur le champ la vitesse moyenne globale et ensuite de faire une expérience à vitesse constante. La vitesse moyenne est donc calculée avec la suite de vitesses mesurées par le LDA. On calcule $k_{LS}(\overline{V_L})$ par l'équation (6.6). On choisit pour α la valeur de la méthode B du chapitre V.

$$k_{LS}(\overline{V_L}) = \alpha \sqrt{\overline{V_L}} \quad (6.6)$$

4.1 Comparaison des résultats du modèle en considérant la sphère comme une entité ou comme la somme de deux demi – sphères.

Nous avons calculé G avec le modèle du renouvellement de surface de deux façons différentes. La première méthode considère la sphère dans son ensemble, c'est à dire en utilisant les équations du chapitre IV et les paramètres du tableau 5.7. La seconde méthode consiste à découper la sphère en

deux demi-sphères, et à leur attribuer les paramètres α_{dos} et α_{face} (équations (6.3)) suivant leur position par rapport au sens de l'écoulement. On fait l'hypothèse que, en ce qui concerne le coefficient de transfert, chaque demi – sonde conserve la même dépendance vis à vis de la vitesse que la sonde entière.

Pour comparaison, nous avons utilisé des résultats obtenus en liquide puisque c'est dans ce milieu que la différence entre chaque demi – sonde est la plus importante. Les deux façons d'utiliser le modèle du renouvellement de surface donnent des résultats identiques. Ceux-ci sont conformes aux résultats expérimentaux.

Le fait que chaque partie de la sonde réponde de façon différente à la vitesse suivant son orientation ne peut donc pas expliquer pourquoi l'inversion de vitesse est un facteur d'amélioration du transfert de matière. Il n'est donc pas nécessaire de créer un modèle plus complexe pour les calculs de G. Les calculs du modèle de renouvellement de surface présentés par la suite en comparaison avec les résultats expérimentaux ont été réalisés en considérant la sonde dans son ensemble.

4.2 Comparaison modèle - expériences avec inversion de vitesse.

La figure 6.1 représente l'amélioration G du transfert de matière lors de pulsations avec inversion de vitesse. Les valeurs expérimentales et calculées par le modèle sont comparées et l'accord est très satisfaisant. On calcule des améliorations du même ordre de grandeur que Guinon et coll. (1995) et Ratel et coll. (1988), c'est à dire un transfert 4 à 5 fois plus important en présence de pulsations.

Or, lors de pulsations avec inversion du sens de l'écoulement, on a des vitesses 'négatives', et la vitesse moyenne est très faible voire nulle. Le coefficient de transfert de matière k_{LS} à vitesse moyenne est alors très faible et l'augmentation importante.

Par contre, si on utilise comme vitesse moyenne la moyenne des valeurs absolues des vitesses, alors on a des améliorations très faibles voir nulles. Les valeurs de G lorsque les vitesses en valeurs absolues sont considérées sont représentées dans la figure 6.2. Comme on le constate, G est très proche de 1, il n'y a donc pas de changement significatif du transfert de matière en présence de pulsations. L'accord avec les valeurs de G calculées par le modèle est tout à fait satisfaisant.

Nous avons montré que le facteur d'amélioration du transfert lors de pulsations dépend fortement de la référence utilisée pour le transfert en régime permanent.

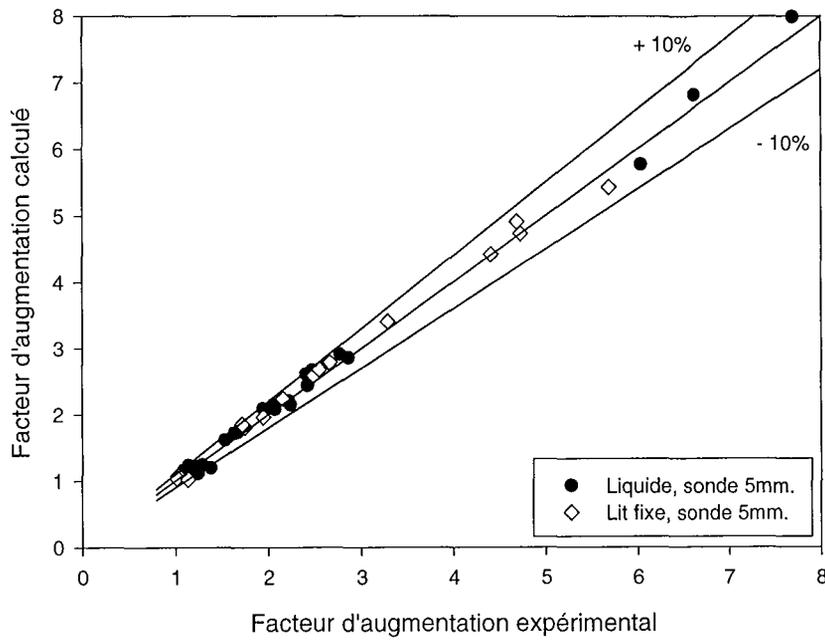


Figure 6.1 : Comparaison des facteurs d'augmentation G expérimentaux et calculés pour la sonde de 5 mm. Avec inversion de vitesse.

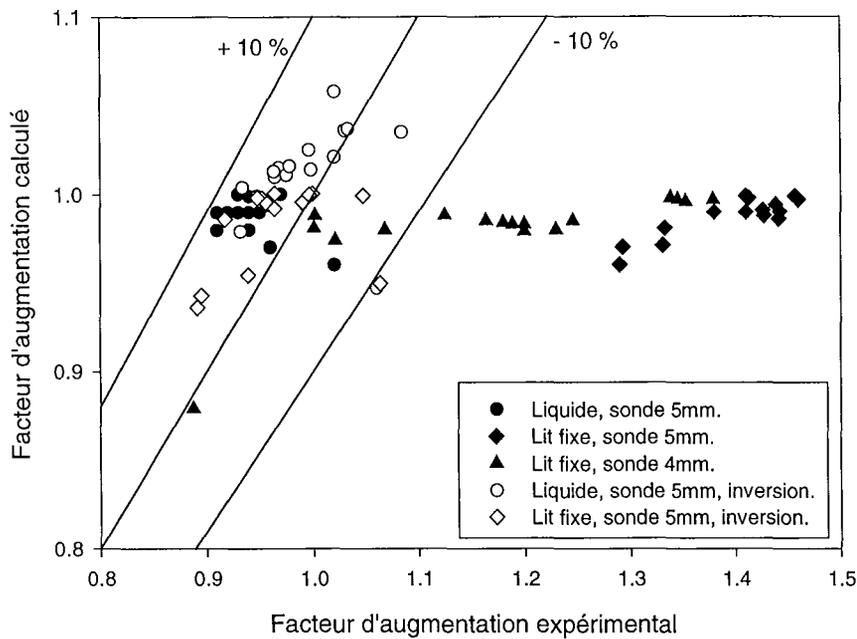


Figure 6.2 : Comparaison des facteurs d'augmentation G expérimentaux et calculés sans inversion de vitesse.

4.3 Comparaison modèle - expériences sans inversion de vitesse.

On a déterminé au chapitre V que la sonde sphérique répond plus vite à un échelon de vitesse croissant que décroissant. On pensait donc que l'on aurait une amélioration du k_{LS} en présence de pulsations par rapport au k_{LS} à vitesse moyenne constante, même si l'on n'avait pas d'inversion de vitesse. La figure 6.2 représente le facteur d'amélioration G expérimental et calculé.

4.3.1 Particule isolée dans le liquide.

L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est satisfaisant. L'écart entre expérience et calcul ne dépasse pas 10 %. Les valeurs de G sont proches de 1. L'amélioration n'est donc pas significative lorsque les pulsations ont lieu sans inversion de vitesse.

4.3.2 Particule en lit fixe.

Les valeurs expérimentales sont supérieures de 30 à 40 % aux valeurs calculées. Expérimentalement, on arrive à une amélioration de 20-30 % du coefficient de transfert k_{LS} .

L'erreur significative en lit fixe peut provenir du fait que la vitesse mesurée au-dessus du lit peut ne pas être représentative de la vitesse dans le lit à l'endroit où se trouve la sonde (Gutsche 1990, Vortmeyer et Schuster 1983). L'erreur peut aussi partiellement provenir des mesures. En effet, lors des pulsations, et bien que le lit soit fixe, il se peut que certaines particules bougent et se réarrangent autour de la sonde, modifiant le transfert. Il se peut aussi que les particules vibrent même si le lit dans son ensemble est fixe.

4.4 Utilisation du modèle pour la détection des conditions optimales nécessaires à l'amélioration du transfert de matière lors de pulsations.

Avec un modèle fiable testé dans plusieurs conditions, on peut repérer les conditions optimales de transfert sans réaliser aucune expérience.

Le modèle est utilisé pour avoir une idée des fréquences, amplitudes et vitesses moyennes auxquelles l'amélioration du transfert liquide – solide est significatif. Les calculs sont faits sur des pulses carrés parfaits pour une sonde en liquide et en lit fixe. Les paramètres α , A et i_0^* utilisés sont ceux du tableau 5.7. Plusieurs facteurs sont pris en compte. L'effet d'un facteur est toujours calculé pour tout autre facteur constant.

- La fréquence des pulsations (f allant de 0 à 10 Hz).
- La vitesse moyenne lors des pulsations (V_L allant de 1.1 à 20 cm/s).
- L'amplitude des pulsations ($V_{\max} - V_{\min}$) de 0.5 à 4.5 cm/s.
- La symétrie des pulsations. $RS = \frac{\text{durée pendant laquelle la vitesse est maximum}}{\text{durée pendant laquelle la vitesse est minimum}}$ de 0.1 à 10.

On ne peut pas faire varier RS sans faire varier un second paramètre : il se présente deux choix.

On peut calculer l'effet de ce facteur à vitesse moyenne constante et alors l'amplitude varie, ou alors en conservant les vitesses extrêmes et alors, la vitesse moyenne varie.

Une étude préliminaire a été faite en considérant comme coefficient de transfert stationnaire le coefficient à vitesse moyenne (que l'on nomme cas 1) ou la moyenne des coefficients extrêmes (que l'on nomme cas 2). Dans le cas 1, G est défini par l'équation (6.5) ; dans le cas 2, G est défini par l'équation (6.7).

$$G = \frac{\overline{k_{LS_pulses}}}{(k_{max} + k_{min})/2} \quad (6.7)$$

On appellera G le gain. Si G est supérieur à 1, il y a amélioration du transfert lors des pulsations. Si G est inférieur à 1, l'effet des pulsations sur le transfert de matière est néfaste. Pour une sonde dans un milieu liquide, pour des pulses symétriques de vitesse moyenne de 20 mm/s, une amplitude minimum à maximum de 20 mm/s, et des fréquences allant de 0 à 5 Hz, l'effet des pulsations est toujours faiblement néfaste dans le cas 1 et très faiblement positif dans le cas 2. La fréquence optimale étant environ 0.5 Hz, le rapport G est 0.995 dans le cas 1 et 1.03 dans le cas 2. Les deux courbes ont la même forme, seule une translation a été opérée. Figure 6.3.

Dans la suite des calculs, on compare le transfert au coefficient de transfert calculé à la vitesse moyenne. On n'a pas considéré d'inversion de l'écoulement. Les valeurs de G sont donc toujours inférieures à 1 pour des pulses symétriques.

- Le gain augmente avec la vitesse moyenne jusqu'à une valeur asymptotique de 1.
- Le gain diminue quand l'amplitude augmente.
- Il existe une fréquence optimale de pulsations. Celle-ci se trouve entre 0 et 2 Hz. La fréquence a de moins en moins d'influence au fur et à mesure que la vitesse moyenne augmente, à amplitude constante. En fait il y a une interaction entre la vitesse moyenne et l'amplitude. Lorsque la vitesse moyenne augmente à amplitude constante, la courbe G vs f devient de plus en plus plate et proche de 1 comme le montre la Figure 6.4.
- L'effet de RS, c'est à dire de la symétrie, peut être analysé sous deux angles différents. Quand on garde les vitesses extrêmes constantes, le gain est meilleur pour des valeurs de RS inférieures à 1. Mais il est aussi quasiment constant et proche de 1 quel que soit le rapport RS. Si on travaille à vitesse moyenne constante, il existe une valeur optimale $RS_{opt} = 2$ de RS pour laquelle le rapport G atteint 1.05. Pour $RS > RS_{opt}$, l'amélioration diminue lentement. Pour $RS < RS_{opt}$, l'amélioration diminue fortement (Figure 6.5). Il semble que cette courbe soit identique quelle que soit la vitesse moyenne, la fréquence ou le milieu.
- La figure 6.4 présente aussi un exemple en lit fixe pour comparaison. La fréquence optimale en lit fixe n'est pas la même que celle en liquide. D'autre part, le maximum est nettement moins bien défini à même vitesse moyenne et amplitude des pulsations.

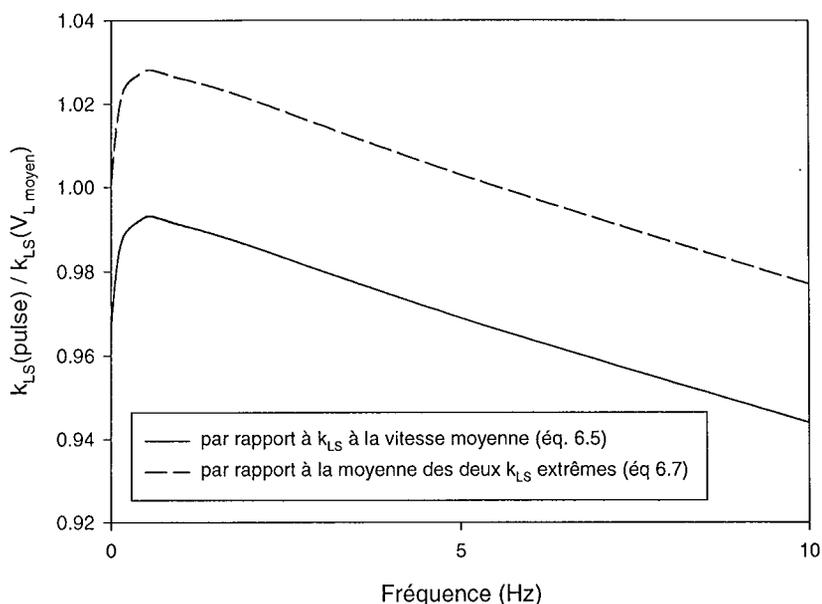


Figure 6.3 : Gain calculé par le modèle en considérant l'équation (6.5) ou (6.7). En milieu liquide, pour une vitesse moyenne et une amplitude de 20 mm/s.

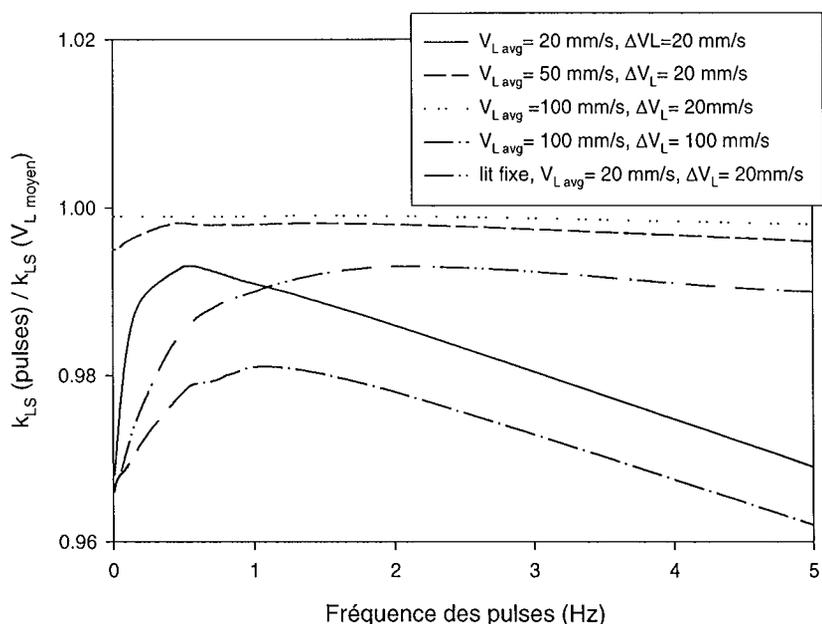


Figure 6.4 : Gain calculé par le modèle en liquide. Optimisation de la fréquence des pulsations pour des pulses symétriques.

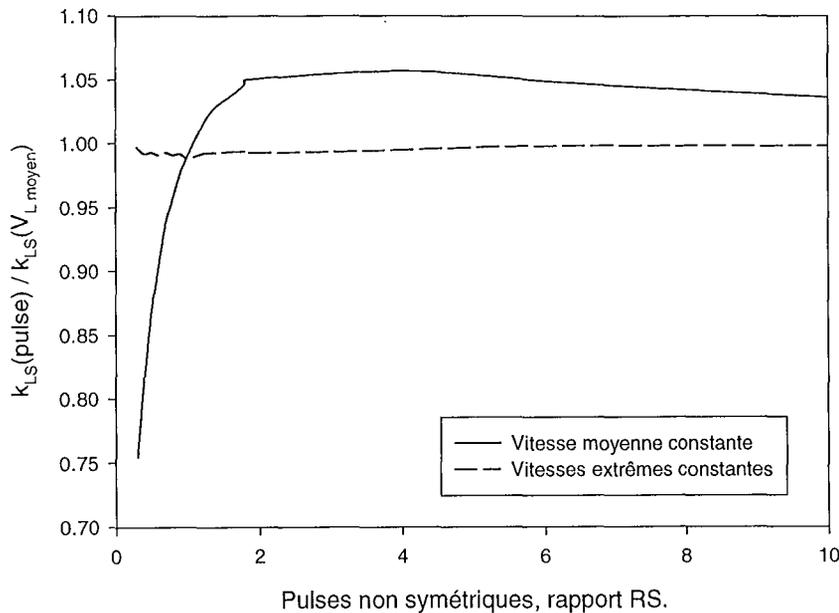


Figure 6.5 : Gain calculé par le modèle. Optimisation de la non-symétrie des pulses. En milieu liquide, pour une vitesse moyenne de 20 mm/s et une amplitude de 20 mm/s et une fréquence de 0.2 Hz.

5 Amélioration de coefficient de transfert liquide – solide k_{LS} en colonne à bulles et en système triphasique.

Les coefficients de transfert de matière liquide – solide k_{LS} et liquide – gaz $k_{L,a}$ sont mesurés dans un lit triphasique et en colonne à bulles au-dessus du lit lors de pulsations. La comparaison se fait par rapport à la moyenne des coefficients aux vitesses extrêmes stationnaires. C'est à dire que l'on utilise

$k_{avg} = \frac{k_{max} + k_{min}}{2}$ comme valeur en régime stationnaire. La vitesse de liquide ayant peu d'influence

sur k_{LS} en présence de gaz (Del Pozo, 1992, Kim et Kang, 1997), on suppose que cette valeur est représentative du coefficient de transfert à vitesse moyenne de liquide en régime stationnaire.

Les vitesses de liquide utilisées sont telles que le lit triphasique est soit fluidisé, agité ou fixe. La vitesse de gaz est constante et égale à 10.5 mm/s soit 0.97 g/s. La fréquence des pulsations va de 0.045 à 0.71 Hz.

5.1 Transfert liquide – solide dans le lit fluidisé.

Le facteur G d'amélioration du transfert liquide – solide par des pulsations reste proche de 1. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des vitesses de liquide assez fortes où le lit est fluidisé ou agité. Les valeurs de G sont cependant trop proches de 1 dans un sens comme dans l'autre pour être

significatives. La figure 6.6 montre qu'il n'y a pas d'effet des pulsations sur le transfert de matière pour nos conditions opératoires.

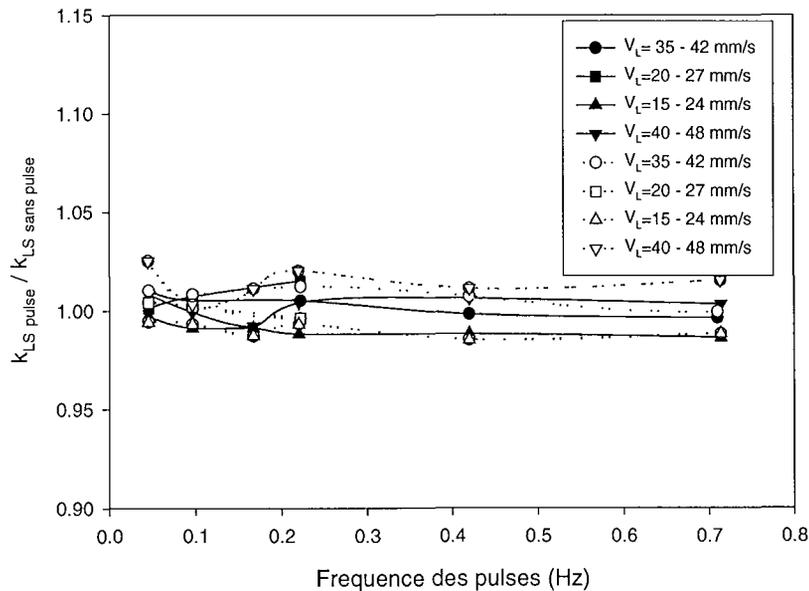


Figure 6.6 : Valeurs expérimentales du gain G pour le transfert liquide –solide avec $V_G = 10$ mm/s. Symboles noirs pour le lit triphasique. Symboles blancs pour la colonne à bulles.

5.2 Transfert liquide – solide en colonne à bulles.

En colonne à bulles, les valeurs de G sont supérieures à 1 sauf pour le lit fixe ($V_L = 15-24$ mm/s). Encore une fois, l'amélioration est trop faible pour être significative ($< 3\%$) et pourrait être une erreur de mesure (Figure 6.6).

5.3 Conclusion.

En lit triphasique comme en colonne à bulles, il semble que les tendances soient les mêmes. Les pulsations ont un effet faiblement positif sur le coefficient de transfert liquide – solide lorsque le lit est agité ou fluidisé. Pour un lit fixe, l'effet des pulsations est néfaste. Cependant, dans les deux cas, les valeurs sont si proches de 1 qu'elles ne sont pas significatives.

6 Amélioration des coefficients de transfert gaz – liquide k_{La} en colonne à bulles et en système triphasique.

6.1 Transfert gaz – liquide dans le lit fluidisé.

Le calcul rigoureux du coefficient de transfert k_{La} dépend du type d'écoulement, de la fraction de rétro-mélange et de la variation de pression dans la colonne. Pour un calcul rapide de k_{La} , on a considéré que l'écoulement est de type piston (Catros, 1986), qu'il n'y a pas de rétro-mélange dans le

lit fluidisé et que la pression n'a pas d'effet sur l'absorption de l'oxygène dans la solution. Pour un calcul plus rigoureux, nous avons pris en compte l'effet de la pression. Il est raisonnable de prendre un écoulement piston sans rétromélange dans le lit fluidisé puisque l'extrapolation du rapport i_{des}/i_{abs} à $z = 0$ est quasiment 1.

6.1.1 Méthode de calcul approximative.

Il n'y a pas d'effet des pulsations sur le transfert de matière. La figure 6.7a montre que le facteur d'amélioration en présence de pulsations est trop proche de 1 pour affirmer que les pulsations sont bénéfiques au transfert de matière gaz – liquide. La valeur de $k_{L,a}$ en lit fluidisé est environ 0.041 s^{-1} .

6.1.2 Méthode de calcul prenant en compte la pression dans la colonne.

Le développement des calculs de $k_{L,a}$ est rapporté dans le chapitre II. Les résultats sont similaires à ceux obtenus avec la méthode approximative (comparer les figures 6.7a et 6.7b). La valeur de $k_{L,a}$ en lit fluidisé est environ 0.036 s^{-1} . Pour le lit fluidisé, on a des valeurs similaires de $k_{L,a}$ avec les méthodes approximative ou rigoureuse.

En ce qui concerne le facteur d'amélioration G , on montre que les pulsations peuvent être positives quand les pulsations créent un mouvement du lit (on passe d'un lit agité à un lit fixe). Dans un lit qui reste fluidisé ou fixe lors des pulsations, l'effet des pulsations est néfaste. Encore une fois, les écarts restent très faibles pour être significatifs.

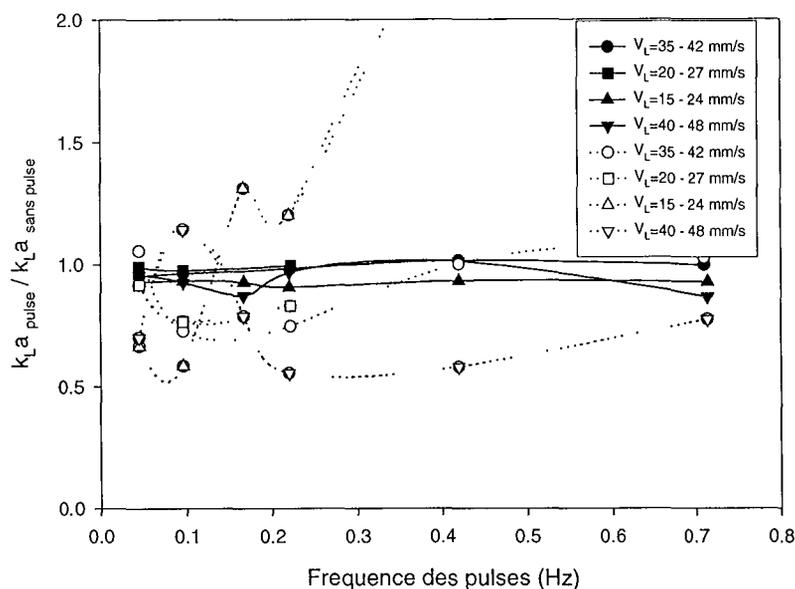


Figure 6.7a : Valeurs expérimentales du gain G pour le transfert gaz - liquide avec $V_G = 10 \text{ mm/s}$. Symboles noirs pour le lit triphasique. Symboles blancs pour la colonne à bulles. Méthode de calcul de $k_{L,a}$ approximative.

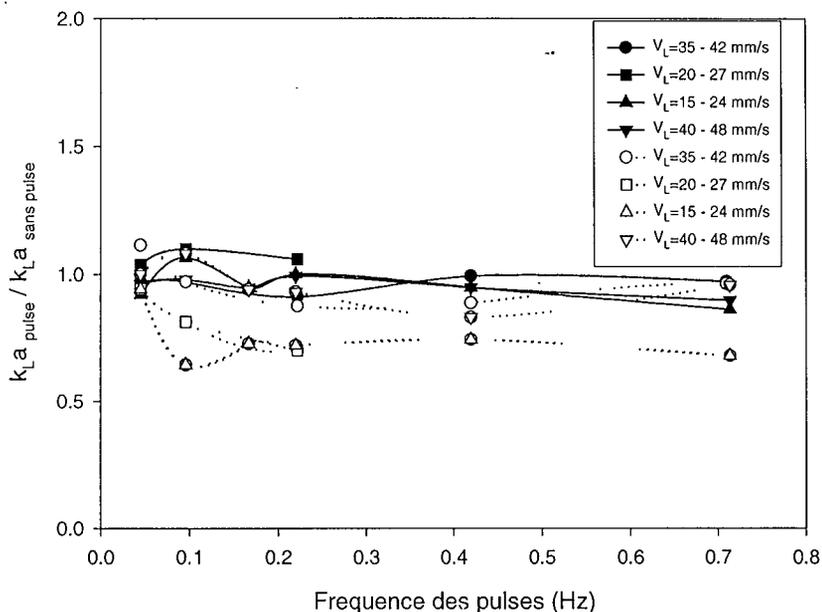


Figure 6.7b : Valeurs expérimentales du gain G pour le transfert gaz - liquide avec $V_G = 10$ mm/s. Symboles noirs pour le lit triphasique. Symboles blancs pour la colonne à bulles. Méthode de calcul de $k_L a$ prenant en compte la pression.

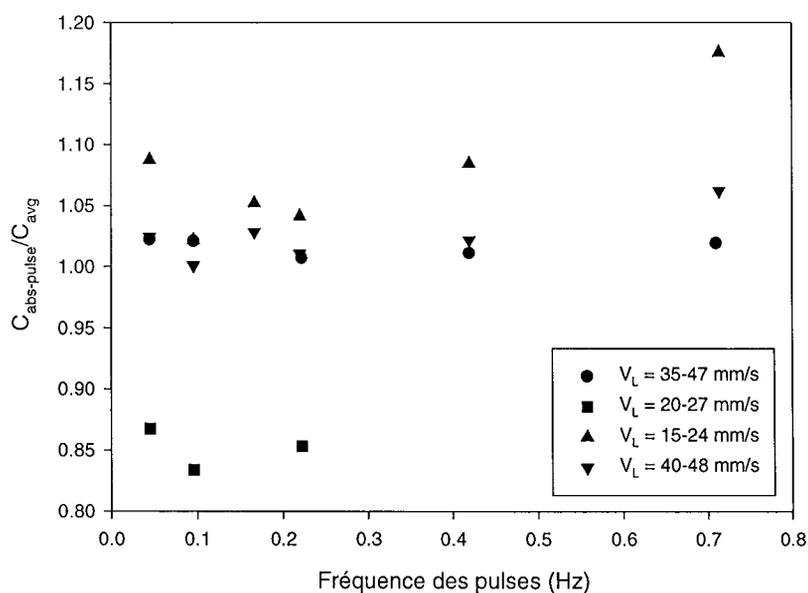


Figure 6.7c : Rapport de la concentration moyenne d'oxygène dissous en haut du lit lors de pulsations à la concentration moyenne d'oxygène dissous en haut du lit sans pulsations pour les deux vitesses extrêmes.

6.1.3 Concentration en haut du lit.

Afin de se libérer des contraintes pesant sur le calcul de k_{La} , nous avons calculé la concentration d'oxygène dissous en haut du lit triphasique. Pour cela, nous avons extrapolé les courbes i_{des}/i_{abs} à $z = H_S$ pour les expériences avec et sans pulsations. Le transfert gaz – liquide sera meilleur si la concentration d'oxygène est plus faible en présence de pulsations. La figure 6.7c représente ce rapport pour plusieurs fréquences et vitesse moyenne de pulsations.

Que l'on soit en lit fixe ou fluidisé, la concentration d'oxygène dissous est toujours supérieure lors de pulsations. Nous pouvons affirmer que les pulsations sont néfastes ou sans effet sur le transfert liquide – gaz. Seul le cas où la vitesse varie de 20 à 27 mm/s montre une amélioration significative du transfert lors de pulsations. Nous avons déjà mentionné (paragraphe 6.2.1) le fait que le lit passe successivement d'un régime fixe à agité, et il se peut que la comparaison ne soit pas faite correctement.

Le calcul de la concentration d'oxygène dissous en haut du lit ne fait appel à aucun paramètre de calcul externe et aboutit aux mêmes conclusions que le calcul de k_{La} .

6.2 Transfert gaz – liquide en colonne à bulles.

On pense pouvoir supposer un écoulement piston sans rétromélange dans le lit fluidisé puisque l'extrapolation du rapport i_{des}/i_{abs} à $z = 0$ est quasiment 1. Il n'y a pas de saut significatif du rapport i_{des}/i_{abs} au passage du lit fluidisé à la colonne à bulles (voir chapitre II, annexe A.4). On peut donc supposer que le rétromélange est négligeable dans la colonne à bulles également. La valeur de k_{La} en colonne à bulles 0.055 s^{-1} par la méthode rigoureuse et 0.034 s^{-1} avec le calcul approximatif, soit une différence de 50 % suivant la méthode. Le choix de la méthode rigoureuse est plus important en colonne à bulles.

On observe un effet plus important des pulsations (figure 6.7b). Le transfert gaz liquide est nettement diminué (de 20 à 30 %) en lit fixe. Dans les autres cas, on a une diminution du transfert de 5 à 15 %. Nous pensons que les pulsations entraînent un rétromélange important dans la colonne à bulles, ce qui cause la diminution du transfert.

6.3 Conclusion.

Dans le domaine de vitesses de gaz et liquide, de fréquence et d'amplitude de pulsations, l'ajout de pulsations à l'écoulement stationnaire ne bénéficie pas au transfert de matière liquide – solide ou gaz – liquide. En fait, il est fort probable que l'ajout de pulsations induites n'ait pas d'effet significatif sur le transfert.

7 Conclusion.

Nous avons proposé trois applications principales de l'étude faite sur les modèles de transfert de matière, et en outre, du modèle de renouvellement de surface.

On a montré que la vitesse instantanée peut être calculée à partir des mesures du courant limite dans une sonde électrochimique. La précision est, dans le pire des cas 20 % ; en général 10 %. La fréquence des perturbations va jusqu'à 1 Hz.

Expérimentalement, nous avons vérifié que le transfert de matière liquide – solide n'est pas affecté par des pulsations quand il n'y a pas d'inversion de l'écoulement. Les pulsations que nous avons appliquées sont du type carré, et les fréquences inférieures à 1 Hz. L'inversion de vitesse permet d'améliorer considérablement le transfert si la référence utilisée est la vitesse moyenne en tenant compte du sens de l'écoulement.

L'effet des pulsations sur le transfert de matière liquide-solide peut être prédit par le modèle dans des systèmes liquide ou liquide-solide. On a montré que des pulses de type carré non symétrique peuvent aboutir à une amélioration du transfert. Cependant l'amélioration est inférieure à 10 %.

Dans un lit triphasique auquel on a appliqué des pulsations de liquide de fréquences inférieures à 1Hz, le transfert de matière liquide-solide et liquide-gaz n'est pas affecté de façon significative puisque la variation est du même ordre de grandeur que la précision des mesures. Les vitesses et amplitude de liquide étaient telles que l'on a revu les différents états du lit : lit toujours fluidisé, lit fluidisé - agité, lit toujours agité, lit agité – fixe et lit toujours fixe lors des pulsations.

L'effet de pulsations sur le transfert de matière semble correspondre aux conclusions de la littérature. La littérature est partagée quand à l'effet de pulsations sur le transfert de matière. En général, une amélioration est visible pour des fréquences proches de la fréquence de résonance ou pour un écoulement avec inversion de l'écoulement.

Nous avons été capables, grâce à des mesures transitoires, de déterminer quel est le modèle (film, pénétration ou renouvellement de surface) qui simule le mieux le transfert de matière liquide – solide. Il semble que l'on puisse aussi se référer à des expériences de transfert de matière avec réaction chimique pour faire un choix sur les modèles (voir l'annexe A.15).

CHAPITRE VII.

Modélisation des phénomènes dynamiques de transfert de chaleur liquide – solide dans un système à pulsations induites.

1 Introduction.

La différence principale entre les transferts de chaleur et de matière en phase liquide réside dans la différence considérable entre les valeurs que prennent les critères de Prandtl (6 ici) et de Schmidt (environ 500). Del Pozo (1992) a montré que l'analogie de Chilton-Colburn ne s'applique qu'approximativement. Deux possibilités s'ouvrent dans ce cas : dans la première possibilité, on met en œuvre des corrélations de forme assez compliquée comme celle de Gnielinski (1983) qui est basée sur une banque de données importante concernant aussi bien le transfert de matière que de chaleur, et qui, de ce fait, est sensée convenir dans tous les cas. Une autre approche a été proposée par Briens et coll. (1993) qui développent un modèle de pénétration de film qui permet d'expliquer pourquoi les transferts de chaleur et matière sont affectés de façon différente par des conditions hydrodynamiques identiques. Comme ces auteurs l'ont montré, le transfert de chaleur suit plutôt la théorie du film alors que le transfert de matière obéit à un modèle du genre pénétration. Pour cela, ils ont supposé que l'épaisseur du film et la fréquence de renouvellement sont identiques pour le transfert de chaleur et de matière. Nous comparons ces paramètres dans les deux cas et ne trouvons pas des valeurs identiques. L'esprit de ce chapitre est très similaire à celui du chapitre V. Le but est de modéliser le transfert de chaleur particule - liquide pour évaluer la vitesse de liquide à partir de mesures de flux de chaleur. Le but secondaire est de tester la potentialité des thermistances comme moyen de mesure. Le montage expérimental, les modèles et la logique de travail sont donc similaires à ceux appliqués en transfert de matière.

2 Utilisation des sondes de transfert de chaleur dans les lits fluidisés. Revue de la littérature.

Nous ne présentons pas ici une revue de la littérature sur l'ensemble des propriétés de transfert de chaleur dans les lits fluidisés, mais nous limitons aux études dans lesquelles la mesure du coefficient de transfert de chaleur a été utilisée pour étudier les phénomènes hydrodynamiques locaux dans un lit fluidisé.

On distingue deux types de sondes permettant la mesure du flux de chaleur : les sondes composées d'un élément chauffant et d'une prise de mesure de température séparée (thermocouple ou thermistance). L'autre type de sonde est constitué d'un élément auto-chauffant qui remplit également la fonction de mesure de la température (anémomètre à fil ou film chaud ou encore thermistances). Dans ces deux cas, le flux de chaleur q et la température de l'élément T_T sont connus ou mesurés, et on en déduit le coefficient de transfert de chaleur h par l'équation (7.1).

$$q = h (T_T - T_F) \quad (7.1)$$

Où T_F est la température de fluide.

Les sondes mesurant le flux de chaleur ont été largement utilisées dans des systèmes gaz - solide. Wu et coll. (1989, 1991) utilisent le premier type de montage à la paroi d'un lit circulant pour mesurer le passage d'agglomérats de particules solides et leur effet sur le transfert de chaleur à la paroi. Farag et Tsai (1992) mesurent le transfert de chaleur dans le franc-bord d'un lit fluidisé servant à la combustion du charbon. Dans les deux cas précédents, la sonde est montée sur une petite plaque. Rao et Toor (1987) et Kurosaki et coll. (1995) utilisent le même type de sonde mais monté sur une autre géométrie. Rao et Toor (1987) mesurent le transfert de chaleur dans un lit de particules et se servent d'une sphère en aluminium chauffée de l'intérieur. Kurosaki et coll. (1995) mesurent le coefficient de transfert h localement sur un cylindre perpendiculaire à un écoulement de gaz.

Lodes et Mierka (1990) proposent un nouveau concept de sonde (brevet déposé en 1986) comprenant deux thermistances pour mesurer le profil de vitesse à l'entrée d'un réacteur gaz-solide. La première thermistance est traversée par une intensité de l'ordre du milliampère et mesure la vitesse du gaz. La seconde thermistance est traversée par une intensité de l'ordre du microampère et la résistance mesurée n'est alors fonction que de la température du fluide. C'est ce concept qui a été utilisé par Del Pozo (1990) en milieux liquide-solide et gaz-liquide-solide ainsi que pour la présente étude. Le principe de fonctionnement des thermistances est détaillé dans le chapitre II.

En systèmes gaz-liquide-solide, la littérature fait mention de sondes dérivées de la plaque chauffée. L'inconvénient de ces sondes est qu'elles doivent être montées en général sur une petite plaque (Kumar et coll. 1992 et 1993) dont la forme n'est pas représentative des particules du lit. Li et Prakash (1997) utilisent le même élément actif que Kumar et coll., mais monté sur un cylindre de 11 mm de diamètre, pour mesurer le flux de chaleur dans une colonne slurry. L'avantage de ces sondes est leur court temps de réponse (20 ms d'après les références citées), ce qui permet d'effectuer des mesures instantanées (Kumar et coll. 1992 et 1993, Li et Prakash 1997).

Le concept des thermistances a déjà été utilisé dans des lits fluidisés (Del Pozo et coll. 1990, Nore et coll. 1990) pour mesurer le transfert particule - liquide. Une couche électriquement et mécaniquement protectrice étant nécessaire pour des mesures en liquide, leur temps de réponse est long. Par contre, leur forme arrondie et leur taille (dans les deux cas cités, le diamètre était de 3 mm) sont représentatives des particules présentes dans le lit fluidisé. Seules des mesures stationnaires ont été obtenues jusqu'à présent avec des thermistances en milieu triphasique.

3 Montage expérimental.

3.1 Description du montage.

L'essentiel du montage a été décrit au chapitre II. Pour tester la sonde, on mesure simultanément la vitesse superficielle de liquide grâce à l'anémométrie laser Doppler (LDA) que l'on compare à la vitesse calculée à partir de mesures de flux de chaleur.

On mesure le flux de chaleur en liquide seul grâce à deux thermistances. La thermistance froide est placée dans la conduite d'arrivée du liquide et est alimentée par un courant d'intensité de 0.4 mA. La thermistance chaude est alimentée par un courant d'intensité constante de 2 mA. Elle est placée dans le liquide 2 cm au-dessus du volume de mesure du LDA. Les mesures de vitesse et de transfert de chaleur sont acquises à une fréquence de 50 Hz pendant 120 s ou 500 s sur deux ordinateurs différents. La disposition des différents appareillages de mesure est identique à celle prévue pour le transfert de matière. On peut trouver un schéma du dispositif chapitre V, paragraphe 2.

3.2 Limitations des thermistances.

3.2.1 Fragilité.

Nous avons travaillé avec des thermistances dont le temps de réponse est très court car l'élément actif est recouvert d'une fine couche de verre (Thermometrics, BR14KA102N, temps de réponse annoncé dans l'eau : 14 ms). L'amélioration du temps de réponse se fait au détriment de la taille, de la solidité et de la stabilité de la sonde. En effet, les thermistances utilisées ont un diamètre de 0.36 mm. Le schéma représentant la sonde dans son ensemble se trouve chapitre II, paragraphe 3.3.1. A cause de la fragilité de la thermistance, nous n'avons réalisé des expériences qu'en milieu liquide. Ces thermistances pourraient être utilisées en lit fixe avec des précautions. Par contre, il est douteux qu'elles puissent résister très longtemps aux chocs répétés des particules en lit fluidisé de billes de verre. Nous avons pour but de sélectionner la théorie qui modélise le mieux le transfert de chaleur à une particule « sphérique ». Le chapitre IV a montré que si le principe est démontré pour une particule seule en milieu liquide, il le sera aussi en lit fixe liquide - solide.

3.2.2 Evolution des caractéristiques de la thermistance.

Les caractéristiques des thermistances utilisées sont extrêmement sensibles à la température. Pour des expériences destinées à mesurer l'effet de la convection naturelle, nous avons fait varier le courant de 1.5 mA à 10 mA. Nous avons remarqué qu'après cette série de manipulations, les caractéristiques de la thermistance (R vs T) avaient complètement changé. Nous avons donc décidé d'utiliser un courant de faible intensité (2 mA). Cependant, nous avons remarqué que la résistance évolue, même lorsqu'une faible intensité est utilisée. Ainsi, la résistance augmente dans le temps. Ces résultats ont été confirmés par d'autres utilisateurs des mêmes thermistances. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été réalisés le même jour ou peu après l'étalonnage afin de minimiser l'erreur sur la température mesurée.

Nous montrons au paragraphe 4.1 que, dans notre cas, on peut linéariser la relation entre la température et la résistance. C'est pourquoi nous pouvons utiliser des résultats non dimensionnels pour comparer valeurs mesurées et calculées. L'adimensionnalisation est réalisée grâce à la formule suivante :

$$Y_{a\text{dim}} = \frac{y - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} \quad (7.2)$$

Ainsi toute constante multiplicative ou additive est éliminée.

3.2.3 Relation entre le coefficient de transfert de chaleur h et la vitesse en régime permanent.

Comme pour le transfert de matière, les corrélations reliant le coefficient de transfert h ou le nombre de Nusselt à la vitesse ou au nombre de Reynolds ne peuvent pas être appliquées directement à des mesures transitoires. Ce genre de corrélation est cependant indispensable pour le calcul des paramètres initiaux. Le tableau 7.1 présente quelques corrélations usuelles. La figure 7.1 compare les points mesurés expérimentalement et les courbes calculées par ces corrélations.

L'équation (7.3a) est la corrélation qui a été obtenue à partir des mesures en régime permanent en forçant la puissance 0.55. Nous avons remarqué que la température n'est pas très sensible aux valeurs de la vitesse. C'est pourquoi il est difficile d'évaluer l'exposant avec exactitude. Nous avons choisi la valeur de 0.55 car elle correspond aux valeurs communément rencontrées dans les corrélations empiriques que nous mentionnons dans le tableau 7.1 et aussi par analogie avec le transfert de matière.

$$h = 4106.5 V_L^{0.55} + 2987.3 \quad (7.3a)$$

L'équation (7.3a) correspond à la corrélation adimensionnelle suivante (l'exposant de Pr étant repris lui aussi de corrélations de la littérature).

$$\begin{aligned} Nu &= (2) 4106.546 (d'/\lambda) (\mu/\rho.d')^{0.55} (\lambda/C_p.\mu)^{1/3} Re^{0.55} Pr^{1/3} + 2987.331 (d'/\lambda) \\ Nu &= 0.349 Re^{0.55} Pr^{1/3} + 1.83 \end{aligned} \quad (7.3b)$$

L'étude statistique sur l'équation (7.3a) qui sert de relation d'étalonnage transfert – vitesse est présentée dans l'annexe A.4.

Le passage de l'équation (7.3a) à l'équation (7.3b) s'est effectué de la façon suivante. Deux contributions sont à prendre en compte : elles constituent deux cas extrêmes. Le cas étudié étant un cas intermédiaire, nous avons utilisé ces deux contributions séparément pour obtenir l'équation (7.3b). La valeur de 1.83 provient de la conductivité à vitesse nulle. Il faut noter que la sonde est composée de la thermistance de diamètre $d = 0.36$ mm montée sur un « cylindre de résine » de 5 mm de diamètre. La conductivité thermique de la résine (0.395 W/m.K) n'est pas si différente de la conductivité thermique de l'eau (0.588 W/m.K). En première approximation, on considère l'égalité des conductivités thermiques et alors, la dimension utilisée est le diamètre de la thermistance. Nous

pensons que la valeur est plus petite que 2 pour des raisons de précision de l'aire de la sonde ou aussi parce que l'hypothèse d'égalité des conductivités thermiques n'est pas exacte. Notons que le terme de conduction ($Nu_{\min} = 2$ à vitesse nulle) est toujours construit avec le diamètre de la thermistance (0.36 mm).

Aux fortes vitesses, on peut négliger la contribution à vitesse nulle et Nu ne dépend que de $Re^{0.55}$. Nous proposons le calcul très approximatif suivant : le diamètre à prendre en compte dans ce cas est le diamètre total de la sonde (soit $d' = 5$ mm), dont dépend l'hydrodynamique. En effet, on a calculé que l'épaisseur de la couche limite est de l'ordre du millimètre. La thermistance ayant un diamètre $d = 0.36$ mm, elle sera totalement noyée dans la couche limite hydrodynamique, et peut être assimilée à un élément affleurant à la surface de la sonde. Nous supposons que le transfert à cet élément est identique à ce que serait le coefficient de transfert local à la sphère de diamètre 5 mm à la position de la sonde ; l'angle avec l'écoulement principal étant de 90° , le coefficient de transfert de chaleur est environ deux fois plus faible que le coefficient moyen (Cary 1953 dans Chapman 1987, page 343 ou Holman 1981, p240).

| Référence | Domaine de validité | Corrélation |
|---------------------------|--|--|
| Drake (1952) | $0.1 < Re < 10^5$, gas | $Nu=2 + 0.459 Re^{0.55} Pr^{1/3}$ |
| Edwards (1973) | $Re < 150000$, liquide | $Nu=2 + 0.37 Re^{0.6} Pr^{1/3}$ |
| Gnielinski (1983 et 1994) | $0.1 < Re < 10^4$ $0.6 < Pr < 10^4$ | $Nu = 2 + (Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2)^{0.5}$, $Nu_{lam} = 0.664 Re^{0.5} Pr^{1/3}$, $Nu_{turb} = 0.037 Re^{0.8} Pr / [1+2.443Re^{-0.1} (Pr^{2/3}-1)]$ |
| Kramers (1946) | $1 < Re < 10^3$, liquide | $Nu=2 + 1.3 Pr^{0.15} + 0.66 Re^{0.5} Pr^{0.31}$ |
| Ranz (1952) | $Re < 200$, évaporation de gouttes | $Nu=2 + 0.6 Re^{0.5} Pr^{1/3}$ |
| Vliet (1961) | $1 < Re < 4.10^4$, liquide | $Nu=2.7 + 0.12 Re^{0.66} Pr^{0.5} (\mu_L/\mu_S)^{0.25}$ |
| Whitaker (1972) | $4 < Re < 10^5$, gaz et liquide | $Nu=2 + [0.4 Re^{0.5} + 0.06 Pr^{2/3}] Pr^{0.4} (\mu_L/\mu_S)^{0.25}$ |

Tableau 7.1 : Corrélations de transfert de chaleur (reprises de Briens et coll. 1999).

Nous souhaitons comparer la corrélation expérimentale aux corrélations de la littérature. Les corrélations de Vliet et Whitaker sont en très bon accord avec les points expérimentaux. Dans ces deux cas, nous avons considéré $\mu_S = \mu_L$. Les autres corrélations surestiment légèrement les valeurs de Nu . Les erreurs peuvent provenir du fait que les mesures ont été effectuées dans un intervalle de vitesses intermédiaires entre très faible et très forte vitesse. Il n'est pas exclu qu'un facteur de forme intervienne également, la thermistance n'étant pas parfaitement sphérique. Pour étudier l'effet de la corrélation dans le modèle (voir paragraphe 5.1.1), nous avons utilisé l'équation (7.4) de Drake.

$$Nu = 0.459 Re^{0.55} Pr^{1/3} + 2 \quad (7.4a)$$

On transforme l'équation (7.4a) en une équation mettant en jeu h et V_L . Comme précédemment, pour la constante, on utilise le diamètre de la thermistance d . Pour le facteur multiplicatif, on utilise comme diamètre celui de la sonde pour les mêmes raisons que précédemment. Ainsi l'équation (7.4a) devient :

$$h = (1/2) 0.459 (\lambda/d') (\rho \cdot d'/\mu)^{0.55} (C_p \cdot \mu/\lambda)^{1/3} V_L^{0.55} + 2(\lambda/d)$$

$$h = 5406.3 V_L^{0.55} + 3266.7 \tag{7.4b}$$

Les équations (7.3a) et (7.4b) sont similaires.

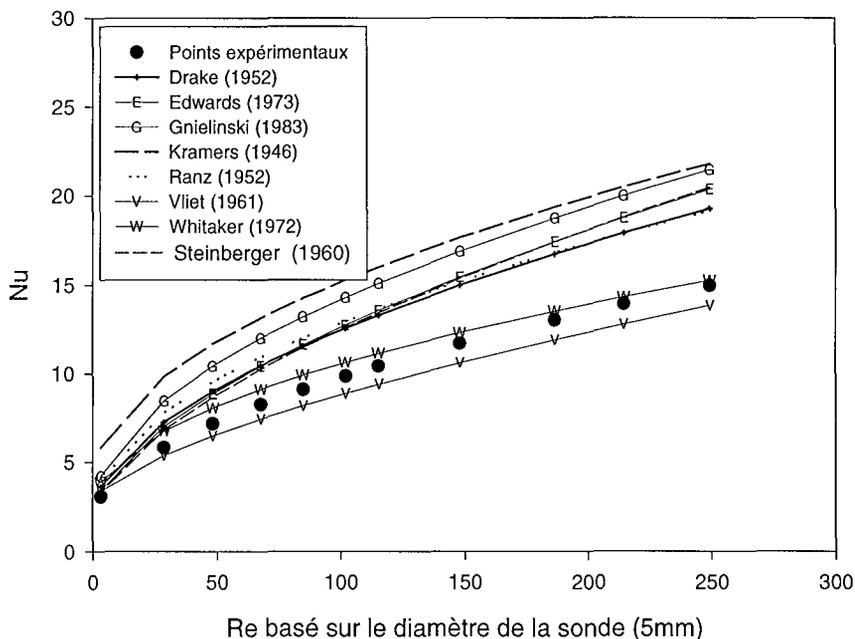


Figure 7.1 : Corrélations de transfert de chaleur.

3.3 Possibilité d'avoir des pertes de chaleur.

Dans le développement des modèles que l'on peut trouver aux paragraphes 4 et 5 de ce chapitre, il est supposé que toute la puissance délivrée par la thermistance (Ri^2) est évacuée par le fluide. Il est probable qu'une partie de la chaleur aille vers la résine qui forme le support de la sonde ou encore se propage dans les fils conducteurs de la thermistance. Deux calculs simples nous aident à tirer des conclusions. Les paramètres de calcul qui restent constants sont résumés dans le tableau 7.2.

| | Liquide | Résine | Fil thermistance (Pt) | Thermistance (verre) |
|--------------------------------------|----------|----------|-----------------------|----------------------|
| λ (W/m.K) | 0.588 | 0.395 | 71.7 | 0.8 |
| ρ (kg/m ³) | 1025 | 1000 (*) | | 2500 |
| C_p (J/kg.K) | 3577 | 1500 (*) | | 840 |
| k (m ² /s) | 1.6e-7 | | | |
| Volume (m ³) | | | | 2.443e-11 |
| Surface de contact (m ²) | 3.257e-7 | 8.14e-8 | 2*7e-10 (2 fils) | |

Tableau 7.2 : Valeurs des paramètres utilisés pour les calculs de pertes de chaleur dans la sonde. Les valeurs suivies de l'astérisque sont des estimations grossières.

3.3.1 Hypothèse de l'ailette :

Nous supposons que la résine formant la sonde agit comme une ailette cylindrique de longueur infinie. On considère que le flux se transmet de façon monodimensionnelle suivant la direction x . La valeur $x = 0$ représente la position de la thermistance tandis que pour $x \rightarrow \infty$, la température est celle du fluide. Nous montrons en annexe A.16 que la résine ne se conduit pas en ailette, et qu'elle est plutôt un bon isolant thermique. Cependant, on remarque que le pourcentage de chaleur qui se propage vers la résine n'est pas négligeable, mais reste faible, par rapport au flux total. On montre que si la résine n'est pas un isolant parfait, il existe des pertes vers celle-ci qui sont inférieures à 5 % du flux total.

3.3.2 Hypothèse de pertes dans les fils conducteurs de la thermistance.

On a montré que la résine se comporte comme un bon isolant, mais que des pertes existent. Une autre source de pertes de chaleur peut se situer dans les fils conducteurs de la thermistance. La thermistance est constituée de 2 fils de platine de 0.03 mm de diamètre. Lorsque celle-ci s'échauffe, il est fort probable que les fils s'échauffent également. Nous avons utilisé le modèle de l'ailette : l'ailette est constituée des fils conducteurs. Pour $x = 0$, on a la thermistance avec les mêmes conditions aux limites que précédemment. Au bout des fils considérés infinis, la température est celle du fluide. Dans le cas présent, le milieu entourant l'ailette n'est pas le fluide mais la résine de conductivité thermique λ_{res} . Les calculs sont réalisés dans l'annexe A.16. Nous montrons que les pertes de chaleur vers les fils conducteurs sont négligeables.

3.3.3 Conclusion.

Les calculs développés en annexe A.16 ont été réalisés en régime permanent. Nous avons vu que des pertes de chaleur vers la résine sont probables et, d'après nos calculs, faibles par rapport à la puissance transmise directement de la thermistance vers le fluide. Un nombre de Biot de l'ordre de 40-50 montre d'ailleurs que la résistance interne est grande devant la résistance externe. Lors des pulsations, la vitesse varie et il est possible que le pourcentage des pertes varie également. Nous discutons par la suite de l'effet de la variation du pourcentage de pertes lors des pulsations sur le temps de réponse de la sonde.

4 Mesure du flux instantané de chaleur lors de pulsations de liquide.

Les thermistances utilisées ont un temps de réponse très faible. La réponse de la thermistance sera donc a priori bien plus rapide que celle de la sonde de transfert de matière. Pour vérifier cela, on induit des pulses de vitesse de liquide. Les vitesses moyennes varient de 18 à 50 mm/s, l'amplitude de 2 à 10 mm/s, la fréquence varie de 0.04 à 0.7 Hz. Nous possédons des thermistances dont le temps de réponse est très faible. On pense donc que la réponse de la thermistance sera bien plus rapide que celle de la sonde de transfert de matière. Le flux de chaleur échangé par la thermistance est mesuré par le

biais du potentiel aux bornes de la thermistance. L'équation permettant le calcul du flux de chaleur entre le fluide et la thermistance est la suivante :

$$R_C i^2 = h A (T_C - T_F) \quad (7.5)$$

où h est le coefficient global de transfert de chaleur ($W/m^2.K$).

A est la surface de la thermistance.

T_C est la température de la thermistance. Elle est mesurée par la thermistance chaude et grâce à la courbe d'étalonnage (équation 2.15 du chapitre II) et R_c .

T_F est la température de fluide loin de la thermistance. Elle est mesurée par la thermistance froide.

i est le courant envoyé dans la thermistance chaude, i est constant.

R_C est la résistance de la thermistance.

On précise ici que toute valeur adimensionnelle est calculée par l'équation (7.2) :

4.1 Forme de la réponse à un échelon.

Les figures 7.2 et 7.3 représentent la résistance aux bornes de la thermistance et la température de la thermistance lors de pulsations de liquide et la vitesse mesurée par le LDA. Le courant appliqué est 2 mA. Lorsque la puissance Ri^2 diminue, la résistance R diminue et la température T augmente. D'autre part, on peut voir sur la Figure 7.4 adimensionnelle que l'on peut utiliser indifféremment la puissance Ri^2 , le coefficient de transfert h ou la température T . L'équation (7.6) montre que la relation entre la résistance et la température est non linéaire. Nous travaillons avec un courant faible et donc une différence de température faible. Le fait que les deux courbes « puissance » et « température » soient identiques du point de vue adimensionnel montre que l'on peut linéariser la relation (7.6) dans l'intervalle de température considéré.

$$\ln(R) = \frac{a}{T(K)} + b \quad (7.6)$$

La figure 7.3 permet de faire quelques remarques sur la réponse de la thermistance. Pour un échelon de vitesse croissant, les variations de la puissance suivent presque exactement la variation de vitesse. Pour un échelon décroissant, le temps de réponse est plus long, ce que nous avons déjà montré au chapitre IV. Il existe d'autre part, une singularité dans la réponse de la thermistance. La température augmente très rapidement, mais à environ 80% de l'amplitude, on a un changement de pente et la réponse devient très lente. Ce n'est pas un effet de la vitesse moyenne ou de l'amplitude puisque le même phénomène apparaît quelles que soient la vitesse et l'amplitude des pulsations.

Dans les paragraphes qui suivent, nous étudions l'effet des pertes de chaleur vers la résine (qui constitue le support de la thermistance), l'inertie thermique de la résine ainsi que l'effet de la convection naturelle.

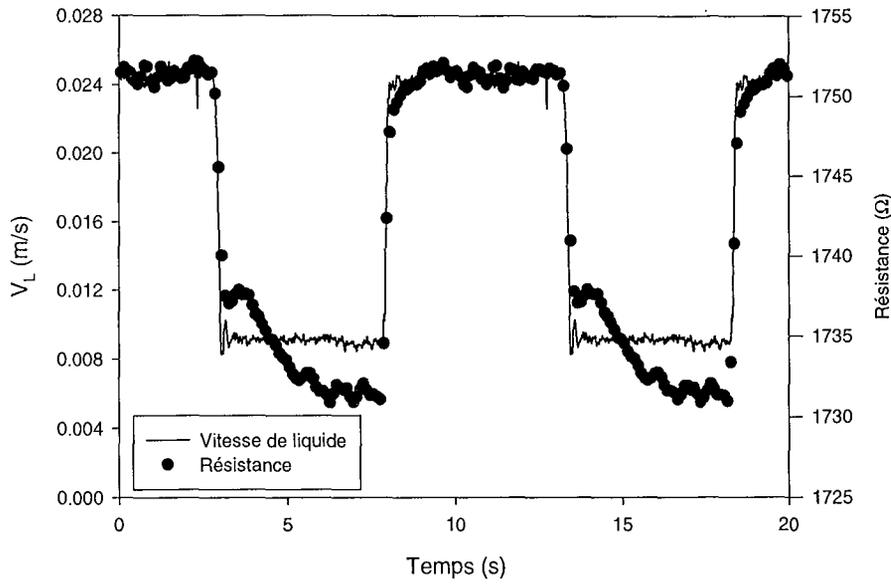


Figure 7.2 : Résistance de la thermistance en milieu liquide. Pulsations de 10 à 25 mm/s de fréquence 0.1 Hz.

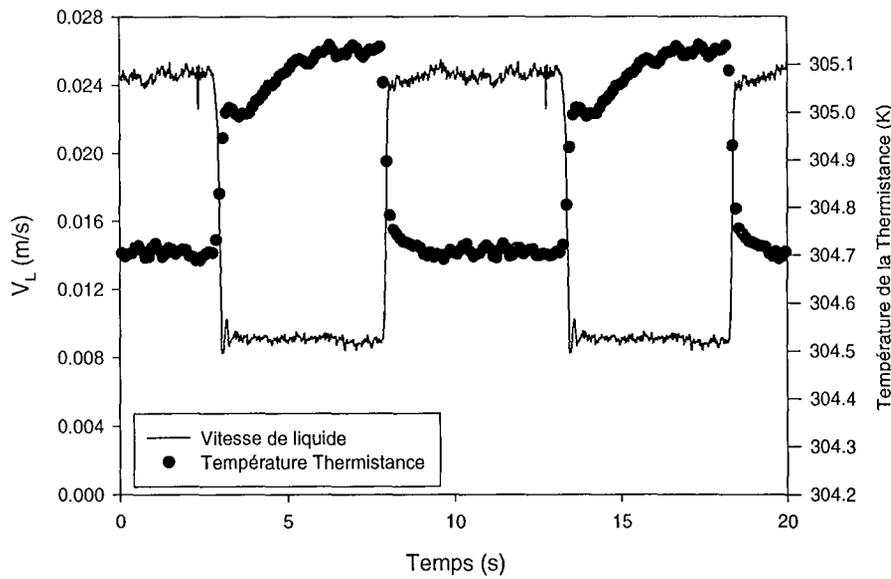


Figure 7.3 : Température de la thermistance en milieu liquide. Pulsations de 10 à 25 mm/s de fréquence 0.1 Hz.

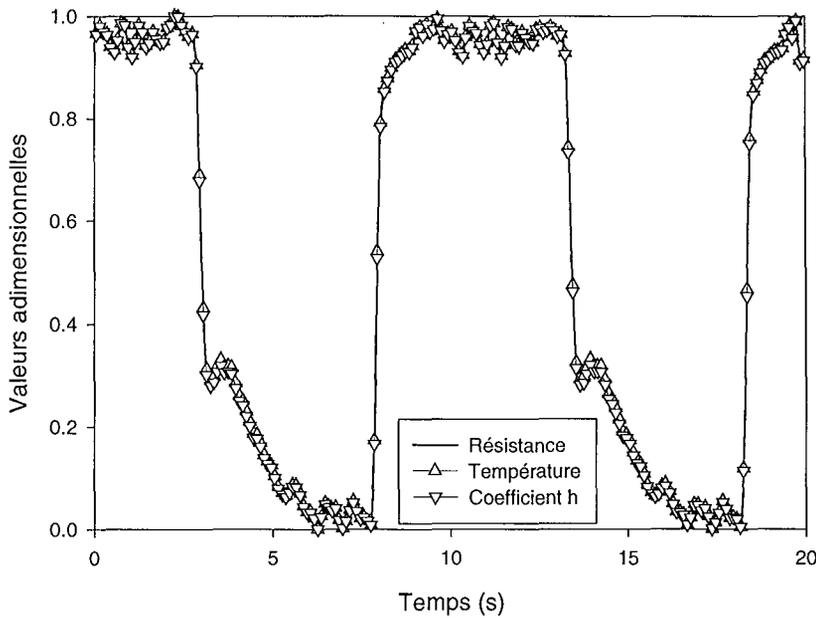


Figure 7.4 : Valeurs adimensionnelles de la résistance, température de la thermistance en milieu liquide et du coefficient de transfert h . Pulsations de 10 à 25 mm/s de fréquence 0.1 Hz.

4.2 Effet d'inertie de la part du reste de la sonde.

La sonde de transfert de chaleur est composée de la thermistance proprement dite qui fait 0.36 mm de diamètre. Pour des questions de solidité et de protection des connexions électriques, de la résine est utilisée comme l'indique la figure 2.7 du chapitre II. La résine a une conductivité thermique de 0.395 W/m.K. Nous n'avons pas trouvé de résine commerciale dont la conductivité était connue et inférieure à 0.4 W/m.K. La résine a une conductivité thermique du même ordre de grandeur que celle de la solution liquide. Nous avons montré dans l'annexe A.16 qu'une certaine quantité de chaleur est transférée de la thermistance à la résine, mais ces calculs étaient réalisés en régime permanent. Du point de vue dynamique, l'inertie thermique de cette masse de résine, très grande devant celle de la thermistance, pourrait causer la forme de la réponse. Il se peut aussi que la fonction pertes vers la résine varie lors des pulsations et soit responsable de la forme de la réponse.

4.2.1 Qualitativement.

A une vitesse donnée de liquide, la sonde étant chauffée, une partie de la puissance de chauffe est transmise à la résine du support ; dans ce support il y a de ce fait un profil de température allant de la température la plus chaude (celle de la thermistance) à la température du liquide. L'échauffement de la sonde (c'est-à-dire la partie de la puissance électrique transmise à la résine) sera d'autant plus grand que la thermistance sera plus chaude, donc que la vitesse de liquide sera plus faible. Lorsqu'on change de vitesse, le temps de réponse de la sonde inclura une part de temps d'établissement du nouveau

profil de température dans la résine. Cet effet sera plus prononcé lorsque la vitesse de liquide est plus faible : d'une part parce que la part de puissance électrique partant dans la résine sera plus grande, d'autre part parce que le coefficient de transfert de chaleur entre la résine et le liquide sera plus petit.

4.2.2 Quantitativement.

En régime permanent, la puissance Ri^2 est égale à la somme des puissances dégagées vers le liquide et vers la résine. En régime transitoire, ce n'est pas le cas. Nous réalisons un calcul approximatif en régime transitoire destiné à comparer les différentes formes de transfert lors de pulsations de liquide.

On considère que le coefficient de transfert h varie instantanément avec la vitesse et que seule la température de la thermistance est fonction du temps. On suppose qu'une partie de la chaleur s'échappe vers la résine. On considère une faible épaisseur de résine δ . La surface de la thermistance en contact avec le liquide est A_L , la surface de la thermistance en contact avec la résine est A_R et celle-ci est constante. L'équation (6.19a) représente le bilan de chaleur sur la thermistance.

$$(\rho C_p V)_T \frac{\partial T}{\partial t} = Ri^2 - h_L A_L (T - T_L) - \frac{\lambda_{res} A_R}{\delta} (T - T_{R\infty}) \quad (7.7a)$$

où $(\rho C_p V)_T$ est la « capacité calorifique » de la thermistance.

λ_{res} est la conductivité thermique de la résine.

$T_{R\infty}$ est la température à l'extrémité de la résine.

Nous allons estimer la constante de temps et comparer l'influence de chaque paramètre. Nous avons fait quelques hypothèses simplificatrices pas forcément rigoureuses, mais ce calcul permet d'avoir une première estimation.

On a montré au paragraphe 4.1 que R peut être une fonction linéaire de T . La fonction qui a été calculée est :

$$R = -aT + b \text{ pour } 197 < T < 303 \text{ K.} \quad (7.8)$$

Avec

$$a = 55.8948$$

$$b = 18766.15$$

Alors l'équation (7.7a) s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha T + \beta \quad (7.7b)$$

$$\text{où } \alpha = \frac{a.i^2 + h_L A_L + \frac{\lambda_{res} A_R}{\delta}}{(\rho C_p V)_T} \quad (7.9a)$$

$$\beta = \frac{b.i^2 + h_L A_L T_L + \frac{\lambda_{res} A_R}{\delta} T_{R\infty}}{(\rho C_p V)_T} \quad (7.9b)$$

La solution de l'équation (7.7b) est :

$$-\alpha T + \beta = (-\alpha T_0 + \beta) e^{(-\alpha t)} \quad (7.10)$$

La constante de temps du système est $\tau = 1/\alpha$.

$$\tau = \frac{(\rho C_p V)_T}{a.i^2 + h_L A_L + \frac{\lambda_{res} A_R}{\delta}} \quad (7.11)$$

Les valeurs utilisées pour les différents paramètres sont dans le tableau 7.2, le courant est constant à 2 mA, l'aire totale de la thermistance est prise égale à l'aire d'une sphère de 0.36 mm de diamètre. L'aire de la thermistance en contact avec le fluide est prise égale à 80% de l'aire totale (estimation). L'épaisseur de la résine est considérée comme étant la distance caractéristique de pénétration de la chaleur dans une sphère de diamètre celui de la sonde ($d' = 5$ mm) : cette épaisseur est $d'/6$.

L'équation (7.3a) donne la valeur de h en fonction de la vitesse. La constante de temps pour un échelon de vitesse de 1 à 3 cm/s est $\tau = 0.036$ s, pour un échelon de 3 à 1 cm/s, $\tau = 0.038$ s. Ces valeurs sont assez proches, mais concluent que le temps de réponse pour un échelon décroissant est supérieur au temps de réponse pour un échelon croissant.

D'autre part, la contribution de chaque terme pour le dénominateur de l'équation (7.11) a été calculée.

| | |
|--------------------------------|--|
| Contribution de Ri^2 : | 2.24e-4 |
| Contribution vers le liquide : | environ 1.1e-3 (suivant la valeur de h_L) |
| Contribution vers la résine : | 3.86e-5 |

Il semble donc que l'effet de la résine soit négligeable sur le temps de réponse de la sonde.

Dans l'équation (7.7a), on considère que le rapport du flux vers la résine par rapport au flux vers le liquide est constant. Dans ce cas, les pertes thermiques n'ont pas d'influence sur le temps de réponse. Nous allons étudier dans le paragraphe 5.1.3 l'effet d'une fonction de pertes thermiques sur la réponse de la thermistance à l'aide du modèle de renouvellement de surface. Nous montrerons que ce n'est pas la quantité de pertes mais la fonction variation qui influe sur le temps de réponse. Si le rapport du flux vers la résine au flux vers le liquide est constant dans le temps, les pertes thermiques n'ont pas d'influence sur le temps de réponse.

4.3 Effet de la convection naturelle.

Une autre explication de l'évolution de la réponse de la thermistance serait la présence de convection naturelle.

4.3.1 Expérimentalement.

La réponse de la thermistance a été enregistrée pour des échelons de vitesse croissants et décroissants en imposant différents courants allant de 1.5 à 10 mA. L'échauffement de la thermistance dans ces

conditions se situe entre 2.6 et 30 K. Les figures 7.5a et 7.5b comparent la température adimensionnelle lors d'un échelon de vitesse pour les différents courants. Si la convection naturelle jouait un rôle sur le temps de réponse, celui-ci devrait évoluer. Aucune différence n'est observée quel que soit le courant, et surtout, la singularité de réponse pour un échelon décroissant existe toujours.

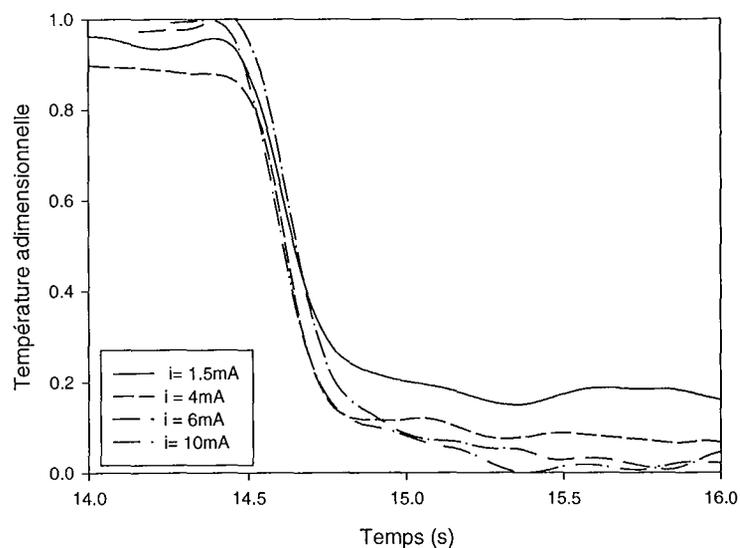


Figure 7.5a : Réponse de la thermistance à un échelon de vitesse de 10 à 30 mm/s.

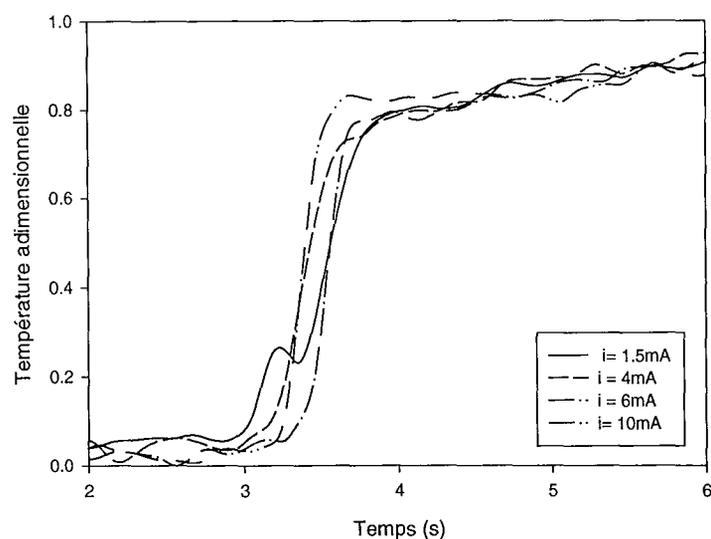


Figure 7.5b : Réponse de la thermistance à un échelon de vitesse de 30 à 10 mm/s.

4.3.2 Théoriquement.

La difficulté de l'interprétation des calculs sur la convection naturelle vient du fait que l'on n'est pas sûr de l'échelle à prendre en compte. Le critère permettant de savoir si la convection est purement forcée, purement naturelle ou mixte utilise les nombres de Grashof et Reynolds. Or, ceux-ci sont fonction d'un diamètre.

$$Re = \frac{\rho V_L d}{\mu}$$

$$Gr = \frac{d^3 \rho_L^2 g \beta \Delta T}{\mu_L^2}$$

Le critère stipule que, pour $Gr/Re^2 \ll 1$, la convection est purement forcée.

Pour $Pr = 6$, on peut ramener ce critère à $Gr/Re^2 < 0.1$ (Chapman, p394, 1987, Bejan, p189, 1995).

Pour le calcul du nombre de Reynolds, nous pensons qu'il est raisonnable d'utiliser comme diamètre celui de la sonde dans son ensemble, soit $d' = 5$ mm.

Pour une vitesse de 1 cm/s, $Re = 51$ environ.

Il n'est pas aussi facile de choisir le diamètre à utiliser pour le calcul de Gr . Doit-on utiliser le diamètre de l'élément chauffant, soit $d = 0.36$ mm ? ou le diamètre de la sonde est-il plus approprié ?

Les deux calculs ont été réalisés avec :

$$\beta = 0.259e-3$$

$$\Delta T = 5K$$

$d' = 5$ mm, $Gr = 1668.4$ et $Gr/Re^2 = 0.64$. L'effet de la convection naturelle n'est pas négligeable.

$$d = 0.36 \text{ mm}, Gr = 0.622 \text{ et } Gr/Re^2 = 2.5e-4. \text{ La convection naturelle est négligeable.}$$

Cependant, ne devrait-on pas choisir comme diamètre caractéristique celui de l'élément chauffant puisque l'on considère la vitesse locale et le transfert à la thermistance ? Considérons le diamètre de la thermistance.

Pour une vitesse de 1 cm/s et $d = 0.36$ mm, $Re = 3.7$ et $Gr = 0.622$. Alors $Gr/Re^2 = 0.045$. La convection naturelle est négligeable.

Churchill (1977) propose une corrélation pour le nombre de Nusselt qui prend en compte la convection forcée et naturelle.

$$Nu^3 = Nu_{CF}^3 + Nu_{CN}^3 \quad (7.12)$$

Nu_{CF} est calculé par l'équation (7.3b). $Nu_{CF} = 3.7$.

Pour Nu_{CN} , deux corrélations sont utilisées :

$$Nu_{CN} = 2 + 0.54 Ra^{0.25} = 2.75 \text{ (Kast et Klan, 1994)} \quad (7.13a)$$

$$Nu_{CN} = 2 + 0.56 \left[\frac{Pr Ra}{0.847 + Pr} \right]^{0.25} = 2.63 \text{ (Kast et coll., 1974)} \quad (7.13b)$$

avec $Ra = Pr \cdot Gr = 3.67$

L'utilisation de l'équation (7.12) conclut que la part de la convection naturelle est au maximum 12 % de l'ensemble (puisqu'on a utilisé la vitesse minimale), donc pas très importante.

4.4 Conclusion.

Nous avons montré de façon théorique que la convection naturelle est négligeable en régime permanent. Expérimentalement, nous avons conclu que, si la convection naturelle joue un rôle sur le temps de réponse de la sonde, il est de second ordre. Dans les modèles du film, de la pénétration et du renouvellement de surface, il est donc justifié de ne pas prendre en compte la convection naturelle.

5 Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés lors des pulsations de liquide.

5.1 Dépendance des résultats par rapport aux corrélations utilisées.

Pour chacun des modèles du film, de la pénétration ou du renouvellement de surface, il est nécessaire d'avoir une estimation du coefficient de chaleur h en fonction de la vitesse. Cette valeur sert de point de départ pour le calcul par la théorie du film, permet le calcul du temps maximal de séjour à chaque vitesse pour la théorie de la pénétration et le calcul du taux de renouvellement pour le modèle du renouvellement de surface. Les valeurs calculées de la température de la thermistance sont par conséquent directement dépendantes du choix de la corrélation. Les deux équations testées sont les équations (7.3a) et (7.4b). La figure 7.6 compare la température mesurée à celle calculée par les différents modèles. Remarquons que, comme pour le transfert de matière, les modèles de pénétration et renouvellement de surface donnent des résultats identiques. Nous avons donc comparé les modèles du film et de la pénétration pour les deux corrélations (7.3a) et (7.4b). La corrélation (7.4b) sous-estime légèrement les températures (car surestime le coefficient de transfert h) par rapport à la corrélation (7.3a).

L'erreur relative commise est tout de même assez faible puisque l'on travaille avec un courant faible. Par exemple, pour le modèle de la pénétration, on a mesuré la température du liquide à 296 K. La température de la thermistance traversée par un courant de 2 mA est environ 302 K. Le gradient de température est 6 K. Le calcul de la température a donné des valeurs proches de 301.5 K, soit un gradient de température de 5.5 K. L'erreur relative est au pire $(6-5.5)/5.5 = 9\%$. Pour la suite, nous n'utiliserons que la corrélation obtenue expérimentalement qui est l'équation (7.3a).

Il faut noter que les corrélations du Tableau 7.1 ont été développées pour une sphère et que la géométrie de la sonde que nous possédons n'est pas sphérique. Il n'est pas surprenant d'obtenir des

différences entre les corrélations de la littérature et la corrélations obtenues expérimentalement. C'est aussi pourquoi nous n'utiliserons que l'équation (7.3b) dans le reste de l'étude.

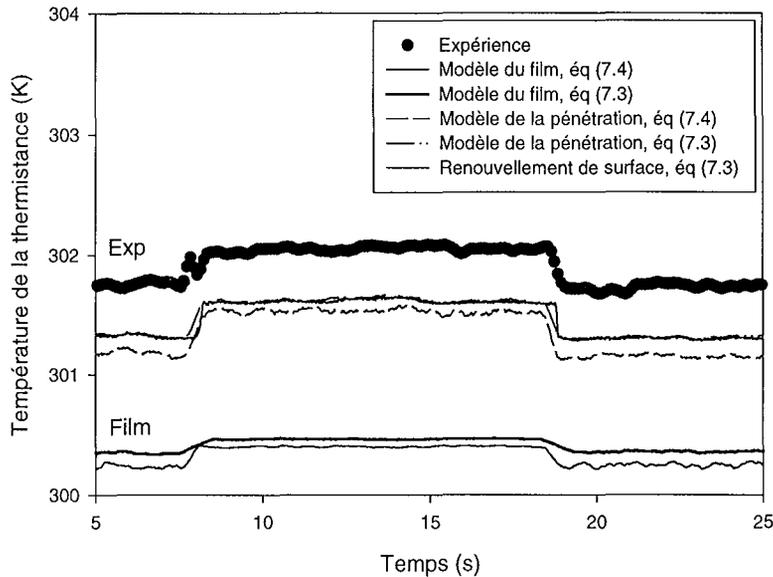


Figure 7.6a : Comparaison des températures calculées selon le modèle et l'équation choisis. Fréquence 0.045 Hz, $V_L = 13-28$ mm/s.

Le décalage de la température calculée par rapport à la température mesurée peut également provenir d'une erreur sur la mesure (voir annexe A.4), c'est à dire sur la relation d'étalonnage entre la résistance de la thermistance et la température. Nous avons observé que cette relation évolue dans le temps. En toute rigueur, il aurait fallu faire un étalonnage en début et fin de chaque journée. Il faut noter que cette corrélation intervient aussi bien dans les modèles que dans le calcul de la température mesurée expérimentalement. Dans le cas présent, il est possible de linéariser la relation dans le domaine de températures considéré et de considérer les courbes adimensionnelles pour comparer les résultats expérimentaux et calculés. Ainsi, la figure 7.6b compare la température calculée pour les trois modèles pour une vitesse variant de 0.013 à 0.028 m/s à une fréquence de 0.045 Hz. L'étude des différents modèles se fait dans la suite en utilisant les courbes de température adimensionnelles.

5.2 Comparaison des modèles.

La figure 7.6a dimensionnelle présente la température calculée pour les trois modèles. On remarque que tous les modèles sous-estiment la température, les modèles type pénétration étant plus proches. L'amplitude de la température calculée par le modèle du film est plus faible que l'amplitude expérimentale. Pour les modèles de la pénétration et du renouvellement de surface, l'amplitude de variation de la température correspond à l'amplitude mesurée. En régime permanent, les trois modèles devraient conclure aux mêmes températures. Nous discutons par la suite et en annexe A.11 du

caractère approximatif des modèles de pénétration et renouvellement de surface. Il se peut que l'approximation faite compense une autre erreur de mesure ou d'étalonnage.

Les figures 7.6b et 7.7 permettent de comparer les modèles de façon non dimensionnelle pour l'équation (7.3). La vitesse varie de 0.013 à 0.028 m/s. et la fréquence des pulsations est 0.045 Hz pour la figure 7.6b, 0.16 Hz pour la figure 7.7. Les figures adimensionnelles montrent que le modèle du film réagit plus aux fluctuations de vitesse que les deux autres modèles. L'accord adimensionnel des modèles du type pénétration est meilleur sans être parfait.

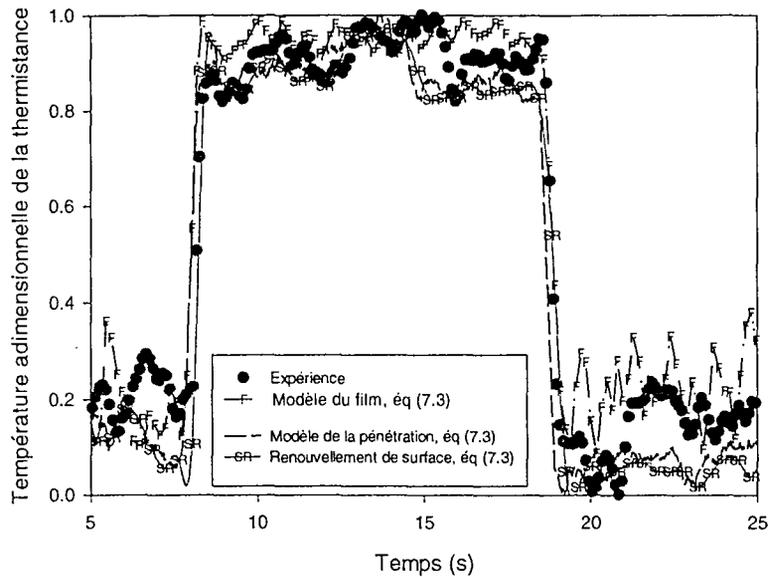


Figure 7.6b : Comparaison des températures adimensionnelles calculées selon le modèle et l'équation choisis. Fréquence 0.045 Hz, $V_L = 13-28$ mm/s.

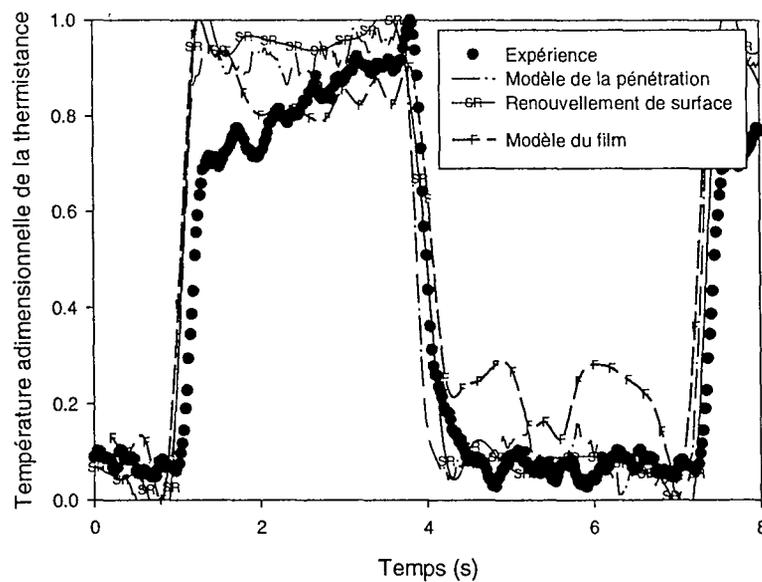


Figure 7.7 : Comparaison des températures adimensionnelles calculées selon le modèle et l'équation choisis. Fréquence 0.17 Hz, $V_L = 13-28$ mm/s.

Nous allons à présent nous pencher sur le modèle du renouvellement de surface. L'avantage majeur du modèle du renouvellement de surface est qu'il produit une solution analytique dont les calculs sont beaucoup plus rapides que la méthode de la pénétration. Nous soulevons cependant dans l'annexe A.11 le problème de l'approximation faite pour les calculs. La solution analytique est rigoureuse pour le transfert de matière où le gradient de concentration est une constante. Pour le transfert de chaleur, le gradient de température varie avec le temps. On considère que la température est uniforme à la surface de la sonde et on calcule un coefficient instantané. C'est pourquoi nous avons utilisé la solution analytique telle quelle. Cependant, nous pensons que le changement continu de la température devrait avoir un effet sur la solution du modèle de renouvellement de surface. C'est une question qui reste plus ou moins en suspens. L'accord du point de vue non dimensionnel étant correct, nous avons poursuivi l'étude avec ce modèle.

La figure 7.7 montre que le modèle ne prend pas en compte le ralentissement du temps de réponse que subit la sonde expérimentalement. Il existe donc un phénomène que le modèle tel quel ne prend pas en compte. Nous pensons que les pertes de chaleur ont un rôle à jouer sur le temps de réponse. Pour essayer de mieux représenter l'évolution de la température lors d'un changement de vitesse, nous avons introduit une fonction « pertes » dans le modèle du renouvellement de surface. Cette fonction est le rapport de la puissance qui s'échappe vers la résine à la puissance qui va vers le liquide. Cette fonction n'a aucune racine théorique, mais nous avons trouvé qu'elle représentait la température correctement. Surtout, elle permet de montrer que ce n'est pas la part de pertes qui est importante, mais leur évolution dans le temps au cours d'un échelon de vitesse.

5.3 Utilisation d'un flux de pertes de chaleur vers la résine.

Bien que nous ayons démontré au paragraphe 5.1.1 que les pertes vers la résine étaient négligeables, nous pensons que la résine a un effet sur le temps de réponse. Nous avons introduit une fonction pertes $x(t)$ qui varie en fonction des variations de la vitesse. Du point de vue théorique, nous n'avons pas pu prouver que la variation $x(t)$ a la forme que nous lui avons attribuée. Nous avons choisi cette fonction car elle fournit des résultats correspondant aux points expérimentaux. Nous allons montrer grâce à cette fonction que même des pertes très faibles peuvent avoir un effet sur le temps de réponse. La fonction $x(t)$ est visualisée de façon adimensionnelle sur la figure 7.8. Cette fonction signifie qu'à l'instant t , la puissance totale est :

$$Ri^2 = (1+x(t)) h_L A_L \Delta T. \quad (7.14)$$

Où $x(t)$ représente le rapport du flux vers la résine au flux vers le liquide.

$$x(t) = \frac{\text{puissance vers la résine}}{\text{puissance vers le liquide}} \quad (7.15)$$

La figure 7.9 représente la température adimensionnelle calculée avec le modèle du renouvellement de surface pour plusieurs fonctions $x(t)$. Dans un cas, il n'y a pas de pertes vers la résine : la réponse calculée est plus rapide que les valeurs expérimentales. Trois autres cas ont été choisis : avec des pertes allant de 0 à 5 %, de 10 à 20 % et de 40 à 45 %. Les courbes 0-5 % et 40-45 % sont superposées et s'accordent bien avec les valeurs expérimentales. La courbe 10-20 % est beaucoup plus lente que les points expérimentaux. Il semble donc que les pertes vers la résine, aussi faibles soient-elles, aient une influence sur le temps de réponse de la thermistance si la fonction $x(t)$ varie lors des pulsations. Le facteur important n'est pas la valeur absolue des pertes mais l'amplitude des variations de $x(t)$ avec les pulsations.

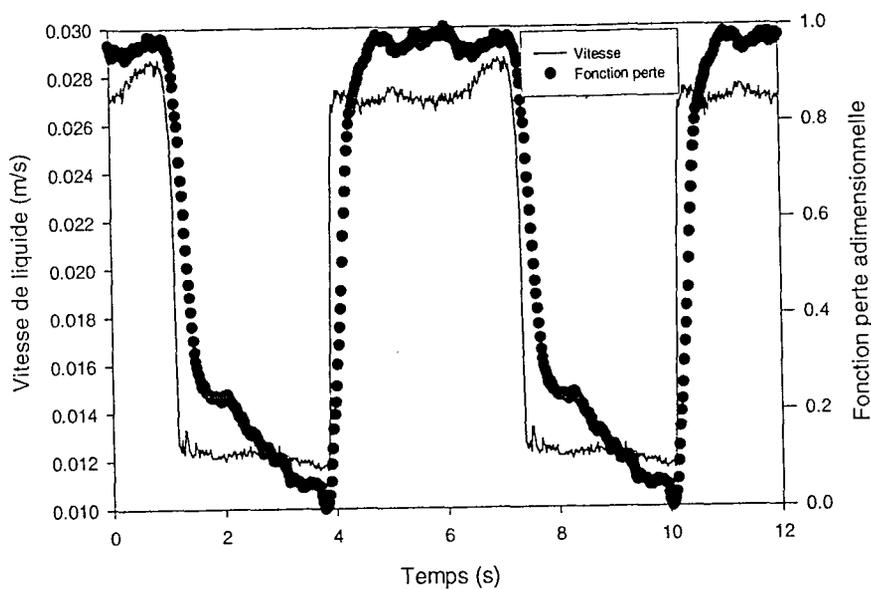


Figure 7.8 : Visualisation de la vitesse et de la fonction pertes en fonction du temps.

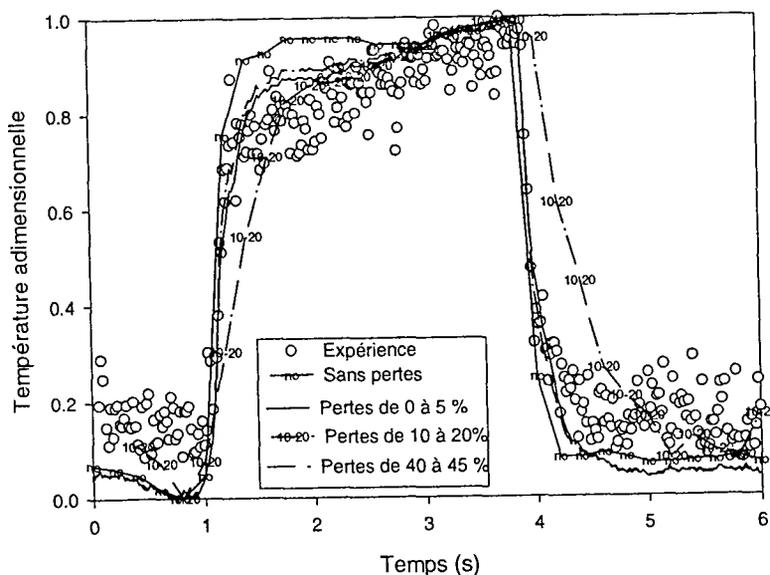


Figure 7.9 : Comparaison de la température mesurée et calculée par le modèle du renouvellement de surface sans pertes et avec plusieurs amplitudes de pertes.

5.4 Conclusion.

Il semble que, comme pour le transfert de matière, les modèles de la pénétration - renouvellement de surface s'appliquent mieux aux phénomènes de transfert de chaleur. Notre préférence va au modèle du renouvellement de surface car il permet d'obtenir une solution analytique et les calculs sont plus rapides. Cependant, nous ne pouvons pas exclure catégoriquement le modèle du film. Nous pensons que le modèle de renouvellement de surface n'est pas rigoureux (dû à une approximation qui permet de simplifier l'intégrale) et il peut exister une fonction pertes qui rende le modèle du film satisfaisant. Les quelques conclusions qui suivent sont valables quelle que soit le choix du modèle.

D'un point de vue mesure de température absolue, nous avons noté l'importance de la corrélation utilisée pour relier la température à la vitesse en régime permanent. La corrélation détermine la température calculée et l'amplitude de variation. Dans tous les cas, il faut veiller à ce que les paramètres internes de la thermistance n'évoluent pas et renouveler la procédure d'étalonnage très régulièrement (voire après chaque série d'expériences).

Nous avons montré que des pertes de chaleur vers la résine, aussi faibles sont-elles, ont une influence sur la réponse de la thermistance. La fonction pertes $x(t)$ définie comme le rapport du transfert vers la résine au transfert vers le liquide à un effet sur le temps de réponse non pas par les valeurs absolues, mais par l'amplitude des variations au cours du temps.

6 Calcul de la vitesse de liquide à partir des mesures du flux de chaleur à une thermistance.

Gardons à l'esprit que l'application désirée des mesures de transfert de chaleur est la détection de la vitesse de liquide. Nous avons vu au chapitre V que l'accord entre les vitesses calculées et mesurées sera aussi bon que l'accord entre les coefficients de transferts calculés par les modèles et mesurés par la sonde de transfert. Pour les mesures de transfert de chaleur, nous avons vu que l'accord sur les températures absolues n'est pas atteint et que seul un accord relatif existe. Le modèle du renouvellement de surface est utilisé pour calculer la vitesse à partir des mesures du flux de chaleur par la thermistance. Dans la suite des calculs, nous n'avons pas pris en compte les pertes de chaleur vers la résine.

6.1 Procédure de calcul.

La procédure de calcul est identique à celle utilisée pour le transfert de matière. L'organigramme du calcul est exprimé ci-dessous.

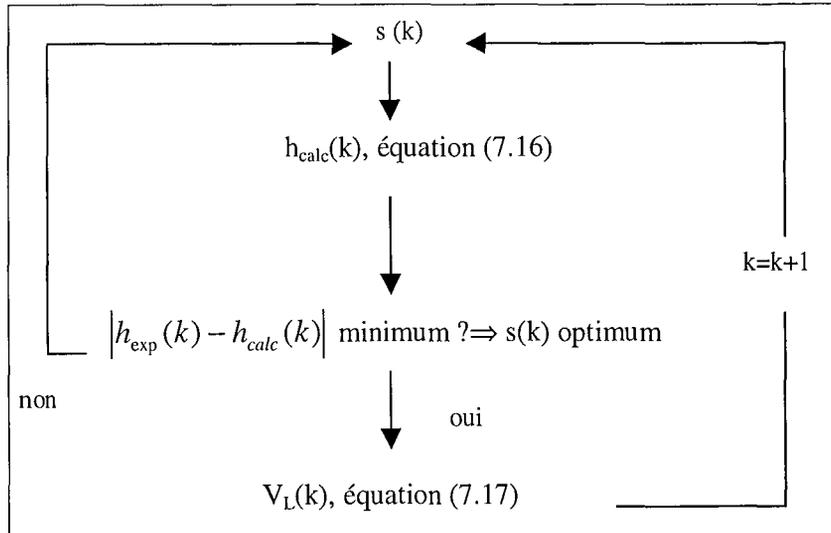
D'après la théorie du renouvellement de surface,

$$h = \rho C_p \sqrt{k s} \quad (7.16)$$

Et l'équation (7.3) donne $h = 4106.546 V_L^{0.55} + 2987.33$

La vitesse V_L correspondant au taux de renouvellement s est :

$$V_L = \left(\frac{\rho C_p \sqrt{k s} - 2987.331}{4106.546} \right)^{1/0.55} \quad (7.17)$$



6.2 Résultats.

La vitesse de liquide circulant autour d'une thermistance dont le flux de chaleur est connu peut être calculée par le modèle du renouvellement de surface. La figure 7.10a compare la vitesse mesurée et la vitesse calculée. La vitesse calculée est bien plus faible que la vitesse mesurée, ce qui signifie que le taux de renouvellement s est sous-estimé par le modèle. La figure 7.10b représente la même comparaison de façon non dimensionnelle. L'accord est satisfaisant.

Le présent modèle, même sans tenir compte des pertes thermiques, permet de calculer les fluctuations de vitesses et de les suivre en ligne. Par contre, il ne permet pas d'obtenir une valeur précise de la vitesse de liquide.

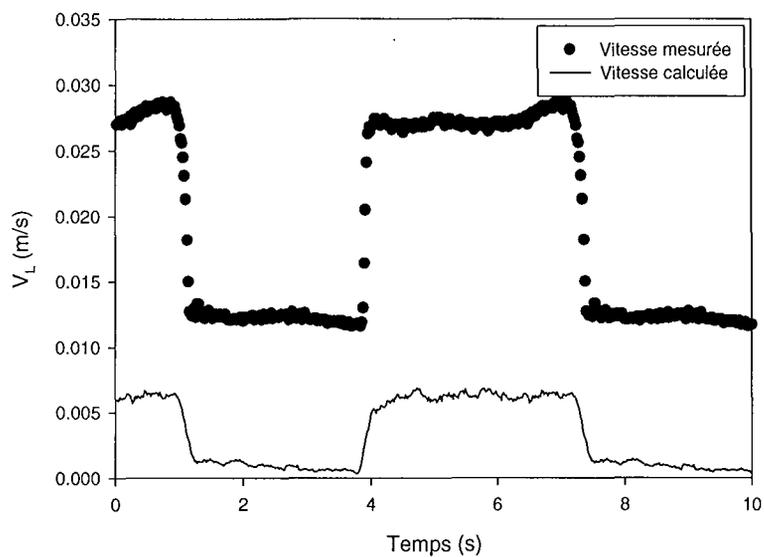


Figure 7.10a : Comparaison de la vitesse mesurée et calculée par le modèle du renouvellement de surface.

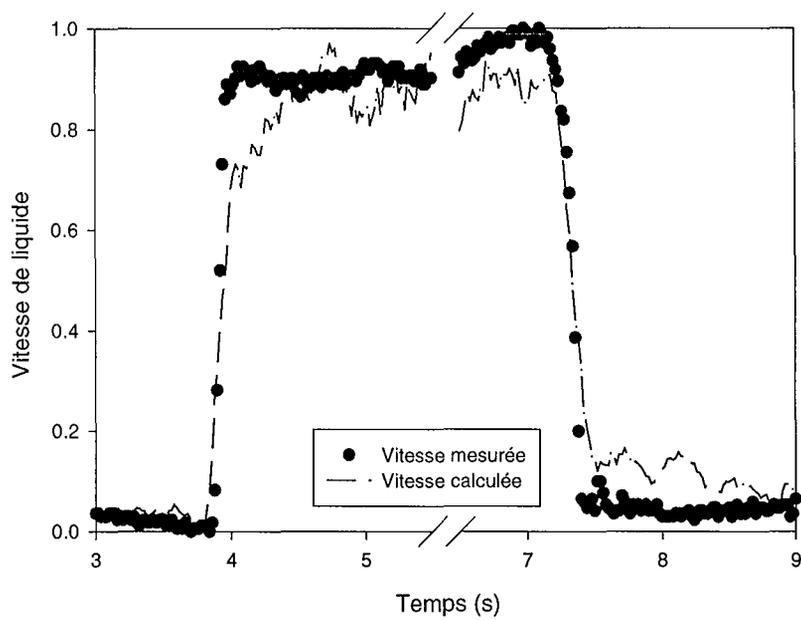


Figure 7.10b : Comparaison de la vitesse mesurée et calculée adimensionnelle par le modèle du renouvellement de surface.

7 Comparaison avec le transfert de matière.

Nous sommes à présent en mesure de comparer les deux techniques que sont les mesures de flux de chaleur par thermistance et du coefficient de transfert de matière liquide-solide par voie électrochimique. Plusieurs critères sont revus.

- La facilité de mise en oeuvre de la technique.
- Les points critiques d'application de la technique.
- Les systèmes d'applications.
- La facilité de calcul sur les modèles (nombre de paramètres requis et facilité d'obtention de ces paramètres).
- Les paramètres des modèles (épaisseur de film, taux de renouvellement).

7.1 Facilité de mise en oeuvre.

Afin de réaliser des mesures transitoires de vitesse, le temps de réponse de la sonde ne doit pas être trop long. Les thermistances de faibles temps de réponse sont de très petite taille, ce qui les rend fragiles et oblige à prendre des précautions importantes pour une utilisation en systèmes liquide-solide ou polyphasiques. De plus, le temps de réponse dépendra aussi de l'inertie thermique du support de la sonde et, dans le cas de systèmes triphasiques, le transfert de chaleur se fera aussi au solide et, éventuellement au gaz. La mise en oeuvre de la technique est plutôt simple. Un simple générateur de courant est nécessaire. Par contre, l'étalonnage doit être répété souvent afin de prendre en compte le vieillissement de la sonde.

Les sondes de transfert de matière sont solides et peuvent être utilisées dans tout type de systèmes contenant un liquide conducteur. Le système électronique permettant l'utilisation d'un système à trois électrodes (voir plus si on utilise plusieurs électrodes de travail) est complexe. La procédure d'activation augmente le temps de manipulation. Il est également nécessaire de nettoyer les sondes avant chaque série d'expériences mais cette procédure permet de limiter l'évolution des paramètres concernant les sondes.

En conclusion, les sondes électrochimiques sont plus stables et résistantes que les thermistances, mais requièrent un équipement plus évolué.

7.2 Points techniques critiques.

Le choix de l'intensité à appliquer à la thermistance « chaude » affecte les mesures. Une intensité forte permet d'avoir des mesures plus précises, mais est accompagnée de convection naturelle et surtout, accélère la dégradation de la thermistance. A faible intensité, la convection naturelle peut être négligée et la dérive de l'étalonnage est moins rapide, mais cela se fait au détriment de la précision des mesures.

Pour le transfert de matière, il faut s'assurer que la vague polarographique a une forme correcte. On a également vérifié que des mesures effectuées plusieurs mois après que l'étalonnage en régime

permanent a été réalisé sont toujours en accord avec les calculs. La dérive est donc bien moindre avec le transfert de matière.

7.3 Systèmes d'application des mesures.

Nous l'avons déjà dit : les thermistances sont très fragiles et ne peuvent être utilisées dans des systèmes polyphasiques sans changement du design de la sonde (ce qui pourrait affecter des paramètres comme le temps de réponse).

Les sondes électrochimiques ne posent pas de problèmes de fragilité. Par contre, elles sont sensibles aux systèmes inhibiteurs de la réaction d'oxydoréduction considérée (par exemple, on ne peut pas utiliser des inhibiteurs de corrosion si on considère la réduction de l'oxygène comme réaction de mesure).

7.4 Facilité d'utilisation des modèles, paramètres à considérer.

Le principal avantage de modéliser le transfert de matière est le fait d'opérer en régime diffusionnel. Ainsi, la concentration à la surface de la sonde est nulle et constante. Les seuls paramètres entrant en compte dans les calculs sont alors les paramètres de la corrélation reliant le coefficient de transfert et la vitesse en régime permanent.

Pour le transfert de chaleur, il faut non seulement connaître la corrélation reliant le coefficient de transfert et la vitesse en régime permanent (les résultats dépendent de la corrélation utilisée), mais il faut aussi connaître les paramètres de la relation entre la température et la résistance de la thermistance (relation non linéaire). En effet, la température à la surface de la thermistance n'est ni nulle ni constante. Par ailleurs, il faut connaître la fonction pertes vers la résine pour l'introduire dans les modèles. Afin de minimiser les pertes, on pourrait créer une sonde à deux thermistances, l'une étant totalement plongée dans la résine et juxtaposée à la thermistance de mesure. La première thermistance serait régulée de façon à avoir toujours la même température que la thermistance de mesure. Ce montage entraînerait bien sûr un système de réglage supplémentaire.

7.5 Comparaison des épaisseurs de film et des taux de renouvellement.

Nous avons calculé les épaisseurs de film, le temps de séjour maximum et la taux de renouvellement correspondant aux théories du film, de la pénétration et du renouvellement de surface pour le transfert de chaleur et de matière. Les formules utilisées sont résumées dans le tableau 7.3.

| | Matière | Chaleur |
|---|---------------------------|---|
| Epaisseur de film δ (m) | D/k_{LS} | λ/h |
| Temps de séjour t_e (s) | $4D/(\pi \cdot k_{LS}^2)$ | $4 \cdot k(\rho C_p)^2/(\pi \cdot h^2)$ |
| Taux de renouvellement s (s^{-1}) | k_{LS}^2/D | $(h/\rho C_p)^2/k$ |

Tableau 7.3 : Equations utilisées pour le calcul des épaisseurs de film, âge maximal et taux de renouvellement.

Les résultats sont reportés dans le tableau 7.4. Les paramètres sont très différents pour le transfert de matière et de chaleur. L'épaisseur du film est 2 à 3 fois plus importante pour le transfert de chaleur que pour le transfert de matière. Nous l'avons partiellement montré dans l'annexe A.9 lors des calculs sur la couche limite. Cela est dû au fait que le nombre de Prandtl (6) est bien plus faible que le nombre de Schmidt (500).

Les temps de séjour maxima calculés pour le modèle de la pénétration correspondent aux taux de renouvellement du modèle de renouvellement de surface. Les valeurs du transfert de matière ne correspondent toujours pas à celles du transfert de chaleur. Le taux de renouvellement pour le transfert de chaleur est 5 à 20 fois supérieur à celui pour le transfert de matière. L'hypothèse de l'égalité des épaisseurs de film et taux de renouvellement faites par Briens et coll. (1993) n'est pas réalisée dans le cas présent.

| V_L (m/s) | Épaisseur du film (m) | | Pénétration, Temps t_e (s) | | Taux de renouvellement (s^{-1}) | |
|-------------|-----------------------|---------|------------------------------|---------|-------------------------------------|---------|
| | Matière | Chaleur | Matière | Chaleur | Matière | Chaleur |
| 0.017 | 8.57e-5 | 1.72e-4 | 4.7 | 0.23 | 0.305 | 5.45 |
| 0.03 | 6.44e-5 | 1.64e-4 | 2.6 | 0.21 | 0.52 | 5.9 |
| 0.042 | 5.44e-5 | 1.59e-4 | 1.9 | 0.20 | 0.75 | 6.35 |
| 0.045 | 5.14e-5 | 1.57e-4 | 1.7 | 0.194 | 0.85 | 6.5 |
| 0.05 | 4.98e-5 | 1.56e-4 | 1.6 | 0.191 | 0.95 | 6.6 |

Tableau 7.4 : Comparaison des valeurs des paramètres des modèles.

Le choix d'un modèle peut également s'effectuer en comparant ces paramètres. Le modèle du film prédit que k_{LS} est proportionnel à D (et h à $\rho C_p k$). On aurait donc :

$$\frac{k_{LS}}{\left(\frac{h}{\rho C_p}\right)} = \frac{D}{k} = 0.0125 \quad (7.18)$$

Le modèle du renouvellement de surface prédit que k_{LS} est proportionnel à $D^{0.5}$ (et $h/(\rho C_p)$ à $k^{0.5}$), soit :

$$\frac{k_{LS}}{\left(\frac{h}{\rho C_p}\right)} = \left(\frac{D}{k}\right)^{0.5} = 0.1118 \quad (7.19)$$

Pour une vitesse de 0.042 m/s, le rapport expérimental est :

$$\frac{k_{LS}}{\left(\frac{h}{\rho C_p}\right)} = 0.0364 \quad (7.20)$$

Il semble qu'aucun modèle ne s'applique exactement. On doit se trouver dans un cas intermédiaire. Pour trouver quel modèle s'applique le mieux, il suffit de trouver l'exposant n tel que :

$$\frac{k_{LS}}{\left(\frac{h}{\rho C_p}\right)} = \left(\frac{D}{k}\right)^n \quad (7.21)$$

soit la pente n de la droite :

$$\ln \left[\frac{k_{LS}}{\left(\frac{h}{\rho C_p}\right)} \right] = n \ln \left(\frac{D}{k} \right) \quad (7.22)$$

Les valeurs calculées aux vitesses reportées dans le tableau 7.4 concluent à une valeur de n entre 0.74 et 0.84. Ces valeurs correspondent aux conclusions de King (1966). Nous avons donc montré que même dans cette étude, aucun des modèles ne peut être appliqué rigoureusement. Le modèle du renouvellement de surface s'applique correctement au transfert de matière à cause de la très faible diffusivité comme le précisent Toor et Marchello (1958). Ces auteurs concluent aussi que le modèle du film s'applique mieux pour les phénomènes à faible temps de contact. C'est le cas avec le transfert de chaleur et le modèle du film devrait être meilleur pour le transfert de chaleur.

8 Conclusion.

Cela peut sembler prétentieux de rejeter la technique du transfert de chaleur au profit d'une méthode électrochimique de mesure du transfert de matière. Après tout, les anémomètres à fil et à film chaud sont réputés pour leur précision et leur faible temps de réponse. Nous pensons que la sonde, dans son ensemble, n'est pas adaptée à de telles mesures. L'idéal aurait été d'avoir des thermistances de 5 mm de diamètre avec un temps de réponse très faible. Du point de vue modélisation, il aurait été plus judicieux de travailler avec un thermistance à température constante. L'application des modèles de pénétration et de renouvellement de surface aurait été alors totalement rigoureuse. Dans un écoulement partiellement liquide et si le système chimique le permet, l'utilisation de sondes électrochimiques est sans risque, simple et précise.

CHAPITRE VIII.

Conclusion et perspectives.

Au cours de cette étude, nous avons mis en avant l'effet des phénomènes hydrodynamiques transitoires sur le transfert de chaleur et matière dans les réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé.

Pour des systèmes monophasiques (sphère isolée dans un liquide) ou biphasiques (sphère dans un lit fixe de particules inertes), nous avons développé et validé un modèle transitoire basé sur le modèle du renouvellement de surface. Grâce à ce modèle, l'effet de pulsations de vitesse de liquide sur la réponse d'une sonde électrochimique peut être modélisé. Ce modèle n'a été validé que pour des systèmes monophasiques ou des lits fixes liquide-solide.

Les applications de ce modèle sont multiples. On peut soit calculer le coefficient instantané de transfert de matière liquide-solide à partir des fluctuations de vitesse de liquide ou au contraire, on peut déduire la vitesse instantanée de liquide à partir des mesures du transfert de matière par la méthode électrochimique. Des sondes de ce type peuvent donc être utilisées pour la mesure de la vitesse instantanée dans des réacteurs industriels. En effet, les techniques de mesure de vitesse instantanée comme les anémomètres à film chaud ou les méthodes optiques ne peuvent être utilisées facilement pour des réacteurs polyphasiques. Les sondes électrochimiques ne sont pas particulièrement fragiles et peuvent prendre toute taille et forme désirée.

Une autre application du modèle développé est l'optimisation des conditions de pulsations pour une amélioration maximale du transfert de matière en lit fixe liquide-solide. Ainsi, on a conclu que, pour des pulses carrés, une amélioration du transfert peut exister si les pulses sont asymétriques avec $RS = 2 = (\text{durée pendant laquelle la vitesse est maximale} / \text{durée pendant laquelle la vitesse est minimale})$, et ce, quelle que soit la fréquence ou la vitesse moyenne choisie. Des expériences conduites lors de pulsations permettent de confirmer les résultats du modèle. Dans la plupart des cas, la présence de pulsations induites de liquide ne conduit pas à une amélioration significative du transfert de matière liquide-solide par rapport au régime permanent à même vitesse moyenne. Les pulsations apportent une amélioration significative (facteur de 4 à 5) lorsqu'il y a inversion de vitesse. Ce type de pulsations impose une forte consommation d'énergie. Un montage à deux colonnes décalées d'une demi-période, grâce à un système de vannes, permettrait de réduire les coûts énergétiques.

Afin de vérifier l'analogie de Chilton – Colburn, on a étudié les phénomènes transitoires de transfert de chaleur avec un thermistance. Nous ne pouvons pas affirmer avec certitude que le modèle du renouvellement de surface s'applique mieux aux phénomènes transitoires de transfert de chaleur. Nous pensons d'ailleurs que le modèle du renouvellement de surface fait appel à une hypothèse

simplificatrice qui ne tient pas compte de la variation de la température dans le temps. Pour y remédier, il faudrait travailler à température constante plutôt que courant constant.

Par ailleurs, les thermistances que nous nous sommes procurées ont un temps de réponse très faible, mais sont aussi de très petite taille et très fragiles. A priori, le temps de réponse est meilleur que les sondes électrochimiques. Cependant, nous avons observé que, pour un échelon de vitesse décroissant, la réponse devient très lente lorsque la sonde atteint environ 80 % de la réponse finale. Nous pensons que la résine formant la sonde engage des pertes thermiques et un effet inertiel. Nous avons montré que les pertes thermiques vers la résine ne sont pas significatives en régime permanent, mais, que si des pertes (mêmes faibles) varient dans le temps lors des pulsations, elles peuvent être à l'origine d'un ralentissement du temps de réponse. Pour une comparaison parfaite avec les mesures de transfert de matière, il faudrait une sonde de même taille et de temps de réponse assez rapide. On pourrait aussi inclure une petite thermistance à la surface d'une sphère isolante de 5 mm de diamètre.

La comparaison des mesures de transfert de chaleur et matière nous amène à conclure que, dans les conditions présentes, pour la détection de la vitesse locale de liquide dans un lit fixe, il est préférable d'utiliser la technique électrochimique chaque fois que cela est possible.

Le second objectif de ce travail était de tester l'effet des pulsations de liquide sur les transferts de matière liquide-solide et gaz-liquide en systèmes biphasiques ou triphasiques.

Dans les systèmes contenant du gaz, le coefficient de transfert de matière liquide-solide ou gaz-liquide dépend surtout de la vitesse de gaz, et très peu de la vitesse de liquide. A priori donc, il n'y a pas de raison d'espérer une amélioration de transfert de matière. Cependant, les pulsations peuvent déstabiliser les bulles de gaz et empêcher leur coalescence, donc les rendre plus petites et augmenter la rétention de gaz. Pour le transfert liquide-solide, cela augmente la turbulence autour de la sonde et peut augmenter le transfert de matière. Pour le transfert gaz-liquide, la valeur de l'aire interfaciale peut augmenter et le transfert global est amélioré. Expérimentalement, nous n'avons pas observé d'amélioration significative du transfert de matière liquide-solide ou gaz-liquide lors de pulsations sans inversion de la vitesse de liquide.

En lits fixes triphasiques à co-courant vers le bas, il existe un régime où les phases liquide et gazeuse passent de façon intermittente à travers le lit. Ce régime pulsé permet une meilleure irrigation du lit, mais s'accompagne de fortes fluctuations de pression. En régime à co-courant vers le haut, le mélange des phases n'est pas un problème et les transferts se font de façon efficace. Un régime pulsé pourrait donc causer des problèmes en augmentant les forces sur la grille, ou en créant des zones chaudes. Dans les réacteurs à lit fluidisé à co-courant vers le haut, le régime pulsé n'est pas un régime en soit, c'est à dire qu'il n'est pas répertorié dans tous les types de réacteur. Au contraire, c'est un phénomène qui a été peu observé dans le monde académique. Le Professeur L-S Fan (1999) nous a pourtant appris qu'il n'est pas rare dans l'industrie. En général, il s'accompagne d'une procédure de démarrage

incorrecte. Nous avons montré que même avec une procédure de démarrage optimale, le phénomène piston peut se produire dans un lit triphasique. Nous avons donc développé une technique de détection et de caractérisation de ce phénomène. Basée sur des mesures de conductivité, la technique que nous avons mise au point permet de dresser la carte du « régime ». Ainsi, on apprend que le type de distributeur joue un rôle prédominant dans la formation des pistons. Un distributeur instable, comme celui que nous avons à notre disposition, est un catalyseur du phénomène. La présence de liquides inhibiteurs de coalescence augmente également fortement les risques d'être en présence du régime piston. Nous avons montré que les méthodes d'analyse des résultats comme le calcul du coefficient de variation ou l'analyse V statistique peuvent être appliquées à d'autres techniques de mesure comme les mesures électrochimiques du coefficient de transfert de matière liquide-solide. Cela nous a permis de vérifier que la valeur critique des paramètres pour la détection du régime piston varie au moins suivant le type de mesure effectuée. Afin de démontrer si les paramètres limites sont universels, on pourrait poursuivre cette étude en changeant les propriétés du système. La viscosité du liquide, la forme, la taille et les mélanges de particules peuvent être examinés ainsi que le diamètre de la colonne. Enfin, nous n'avons pas pu tirer de conclusion définitive sur les possibilités du régime piston solide à améliorer le transfert liquide-solide ou gaz-liquide. Les expériences préliminaires restent encourageantes, et nous pensons que le transfert liquide-solide peut être amélioré aux faibles vitesses de gaz, dès que le régime piston apparaît. Pour le transfert gaz-liquide, l'opération à une vitesse de gaz proche de la limite supérieure du régime semble favoriser le contact gaz-liquide, en créant des trains de petites bulles presque continus. Nous suggérons la mesure simultanée avec deux distributeurs (l'un favorisant le régime piston, l'autre pas) des coefficients de transfert aux mêmes vitesses de gaz et liquide. Il serait également judicieux d'effectuer ces mesures avec des électrodes libres et non fixes. En effet, le mouvement des particules et des bulles de gaz est cyclique et crée une ségrégation lorsque les pistons de solides montent dans le lit.

Annexe A.1.

Étalonnage du débitmètre à coudes pour la mesure du débit de liquide.

1 Introduction.

La perte de charge dans un coude est liée au débit de fluide s'écoulant. En général, la perte de pression est proportionnelle au carré du débit. On utilise donc la perte de charge entre une série de coudes placés dans le circuit de liquide pour calculer le débit de liquide. Cette technique est de faible coût et n'introduit pas de perte de charge supplémentaire dans le réseau.

2 Méthode d'étalonnage.

2.1 Méthode généralement utilisée.

La méthode utilisée jusqu'à présent à l'Université de Western Ontario consiste à enregistrer l'augmentation de la masse de liquide se déversant dans un réservoir pour une perte de charge fixée et constante. On répète l'opération pour différentes pertes de charge. On obtient ainsi le débit massique en fonction de la perte de charge. Connaissant la densité du liquide et le diamètre de la colonne dans laquelle le liquide va s'écouler, on en déduit la vitesse en colonne en fonction de la perte de charge.

Dans le cas présent, la pompe ne pourrait délivrer un débit constant. En effet, le liquide n'étant pas recyclé directement, la hauteur d'eau dans le réservoir en amont de la pompe varie avec le temps et le débit fourni par celle-ci va donc évoluer. La perte de charge dans les coudes ne sera, par conséquent, pas constante; et la méthode citée ci-dessus ne peut être utilisée.

2.2 Procédure utilisée.

La courbe caractéristique d'une pompe centrifuge montre que le débit est proportionnel à la racine carrée de la perte de charge. Nous utilisons cette hypothèse pour réaliser l'étalonnage de la mesure du débit de liquide par mesure de la perte de charge à travers des coudes.

La variation de la perte de charge dans les coudes est enregistrée lorsque le liquide remplit la colonne. Les instants t_1 et t_2 auxquels le liquide passe par les niveaux H_1 et H_2 (fixés dans la colonne) sont également enregistrés. Connaissant le diamètre de la colonne, on peut calculer par bilan de matière un débit moyen et une vitesse moyenne dans la colonne entre les deux points H_1 et H_2 .

D'autre part, la vitesse étant une fonction f de la perte de charge, on peut calculer la vitesse moyenne de liquide entre les instants t_1 et t_2 en intégrant f . En répétant cette expérience pour plusieurs vitesses de liquide, on peut en déduire une courbe d'étalonnage.

3 Procédure expérimentale.

Le liquide utilisé pour l'étalonnage est le liquide qui sera utilisé dans les expériences ultérieures. C'est une solution de chlorure de sodium NaCl de densité 1.025 à 23°C (correspondant à environ 4 % en poids). On peut se permettre d'utiliser une solution saline car il n'y a aucune perte et aucun rejet lors de l'étalonnage (contrairement à la méthode par pesée où le liquide est soit perdu, soit transvasé dans le réservoir principal après chaque expérience).

Le schéma du montage expérimental est représenté figure A1.1.

La pression est enregistrée sur une table traçante à deux stylos. Le premier sert simplement à déterminer t_1 et t_2 . Lorsque le liquide passe H_1 , un interrupteur est fermé manuellement dans un circuit contenant une pile de 1.5 V. Le calibre utilisé sur ce réseau étant 0-1 V, le curseur passe instantanément de zéro à 1 V puis à zéro. La fermeture du circuit est réalisée à nouveau lorsque le liquide passe H_2 . Le second curseur enregistre la pression en millivolts. L'échelle 0-100 mV est retenue car le transmetteur de pression est étalonné de 0 à 50 mV. On peut régler la vitesse de défilement du papier, les vitesses nous concernant se situent entre 4 et 20 cm/min.

Une comparaison a été effectuée entre la courbe de pression tracée par le curseur et la valeur lue sur le voltmètre lié au transmetteur de pression (figure A1.2). L'erreur sur la pression est inférieure à 5 %.

On utilise deux diamètres de tuyauterie avec deux séries de coudes. Le coude 1 représente un coude sur une tuyauterie de 3/8 de pouce de diamètre nominal (9.525 mm). Le coude 2 représente deux coudes en série sur une tuyauterie de 1/2 pouce de diamètre (12.7 mm).

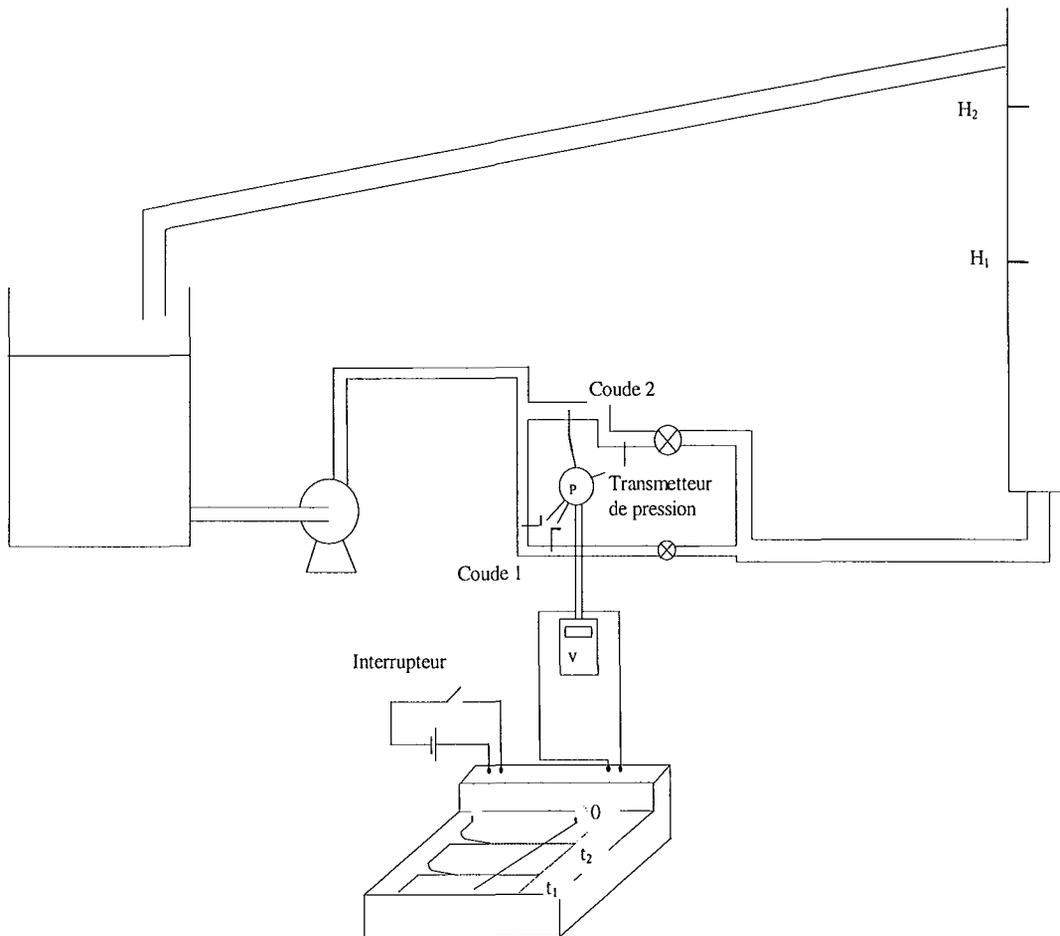


Figure A1.1: Montage expérimental d'étalonnage des débitmètre à coudes.

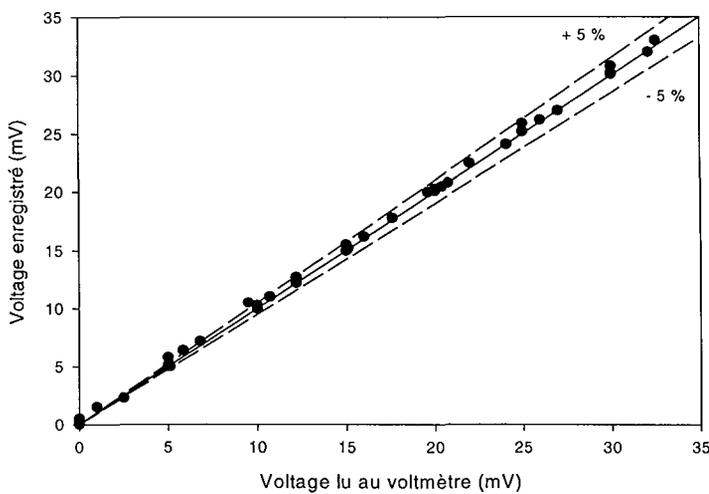


Figure A1.2 : Comparaison des potentiels enregistrés et lus au voltmètre.

4 Théorie des calculs.

4.1 Calcul de la vitesse moyenne par bilan de matière.

La vitesse moyenne du liquide entre les hauteurs H_1 et H_2 est:

$$V_{L,moy,bilan} = \frac{(H_2 - H_1)}{(t_2 - t_1)} \quad (A1.1)$$

4.2 Calcul de la vitesse par mesure de la perte de charge.

La perte de charge mesurée par le débitmètre à coudes est une fonction du temps: $\Delta P = P(t)$. Dans notre cas, toutes les courbes obtenues sur l'enregistreur entre les temps t_1 et t_2 sont des droites. Nous allons donc utiliser une fonction linéaire $P(t) = a.t + b$. Les paramètres a et b sont déterminés graphiquement.

P est la pression lue en Volts (lecture sur le voltmètre relié au transmetteur de pression).
 t est en secondes.

On suppose que la vitesse est une fonction f de la perte de charge P .

$$V_L(t) = f(\Delta P(t)) \quad (A1.2)$$

La vitesse moyenne entre les temps t_1 et t_2 est alors:

$$V_{L,moy,calcul} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} V_L(t) dt \quad (A1.3a)$$

$$V_{L,moy,calcul} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_0^{t_2-t_1} f(\Delta P(t)) dt \quad (A1.3b)$$

Dans notre cas où la perte de charge est une fonction linéaire du temps, on a:

$$V_{L,moy,calcul} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_0^{t_2-t_1} f(a.t + b) dt \quad (A1.4)$$

5 Options.

Deux possibilités pour f ont été choisies. Ce sont des fonctions linéaires de la racine carrée de la perte de charge puisque la courbe caractéristique de la pompe donne une perte de charge proportionnelle au carré du débit.

5.1 $f_1 = c_1 \cdot \sqrt{\Delta P}$

On calcule la vitesse moyenne par intégration de f_1 :

$$V_{L,moy,calcul} = \frac{c_1}{t_2 - t_1} \int_0^{t_2-t_1} \sqrt{a.t + b} dt \quad (A1.5a)$$

$$V_{L,moy,calcul} = \frac{2c_1}{3b(t_2 - t_1)} \left[(a.t + b)^{3/2} - a^{3/2} \right] \quad (A1.5b)$$

En minimisant la fonction S , on peut en déduire le paramètre c_1 de f .

$$S = \sum_{\text{nombre d'exp}} (V_{L,moy,calcul} - V_{L,moy,bilan})^2 \quad (A1.6)$$

$$\underline{5.2} \quad f_2 = c_2 \cdot \sqrt{\Delta P} + d_2$$

Dans ce cas, la vitesse moyenne calculée est:

$$V_{L,moy,calcul} = \frac{2c_2}{3b(t_2 - t_1)} \left[(a \cdot t + b)^{3/2} - a^{3/2} \right] + d_2 \quad (A1.7a)$$

Afin de trouver c_2 et d_2 , on trace pour chaque expérience No. k $V_{L,moy,bilan}$ en fonction de y_k défini par:

$$y_k = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_0^{t_2 - t_1} \sqrt{a \cdot t + b} dt = \frac{2}{3 \cdot b(t_2 - t_1)} \left[(a \cdot t + b)^{3/2} - a^{3/2} \right] \quad (A1.7b)$$

On obtient une droite de pente c_2 et d'ordonnée à l'origine d_2 .

5.3 Choix de l'option:

Afin de comparer les deux options choisies pour la fonction f , on utilise le test F (Neter. et coll. 1990, Mc Cuen 1985). L'objectif du test F est de déterminer si l'ajout d'un ou plusieurs paramètres dans le modèle améliore l'accord. Ce test se base sur la distribution F qui dépend de deux paramètres et d'une probabilité qui représente le niveau pour lequel on risque de rejeter le modèle avec peu de paramètres alors que c'est le meilleur. On choisit généralement une probabilité de 5 %.

On dispose de deux modèles avec le même nombre de points expérimentaux $n = 13$:

- Le modèle 1 à un paramètre : c'est la fonction f_1 . Le nombre de degrés de liberté est $d_1 = n-1$.
- Le modèle 2 à deux paramètres : c'est la fonction f_2 . Le nombre de degrés de liberté est $d_2 = n-2$.

Le facteur $F(5\%, d_1-d_2, d_2)$ de la distribution F est calculé.

Pour chaque modèle, $SSE = \sum (y_{exp} - y_{calc})^2$ est calculé, puis on calcule le facteur :

$$F^* = \frac{SSE_1 - SSE_2}{d_1 - d_2} \quad (A1.8)$$

Si $F^* > F$, alors on choisit le modèle à deux paramètres.

Si $F^* < F$, alors on choisit le modèle à un paramètre.

Les valeurs calculées dans le cas présent sont :

- $F = 4.844$
- $F^* = 7.960$

Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser une fonction du type:

$$f = c \cdot \sqrt{\Delta P} + d \quad (A1.9)$$

Nous n'avons pas cherché à ajouter un paramètre supplémentaire car les coefficients de corrélation sont très proches de 1.

6 Résultats.

La figure A1.3 représente les points expérimentaux, et la droite résultante.

6.1 Coude numéro 1.

Le coude numéro 1 est constitué d'un coude de diamètre interne 3/8 de pouce, il est utilisé pour de faibles débits, de 1 à 4 cm/s. L'équation ci-dessous est le résultat de la moyenne géométrique des paramètres des deux droites obtenues lors des deux étalonnages.

$$V_L (cm / s) = 0.67485 \cdot \sqrt{P(mV)} - 0.04452 \quad (A1.10)$$

Coefficient de corrélation 0.9995.

6.2 Coude numéro 2.

Le coude numéro 2 est constitué de deux coudes consécutifs de diamètre interne 0.5 pouce, il est utilisé pour des débits de 1.2 à 5.5 cm/s.

$$V_L (\text{cm/s}) = 0.89046 \cdot \sqrt{P(\text{mV})} - 0.05669 \quad (\text{A.1.11})$$

Coefficient de corrélation 0.99975.

La valeur non nulle et négative de l'ordonnée à l'origine montre un décalage de zéro du transmetteur de pression. Cette valeur est inférieure à 6 % de la valeur minimale de la vitesse.

Nous avons noté la pression P en mV car la pression est transmise électroniquement sous forme de voltage.

6.3 Calcul d'erreur.

La vitesse est une fonction linéaire de la racine carrée de la pression.

$$V_L = \alpha \sqrt{P} + \beta \quad (\text{A1.12})$$

On sait que les constantes α et β sont soumises à erreur. L'erreur reportée sur le débit par la relation de régression linéaire est une erreur systématique. On sait par exemple que la valeur non nulle et négative de l'ordonnée à l'origine montre un décalage de zéro du transmetteur de pression. Cette valeur est inférieure à 6 % de la valeur minimale de la vitesse que nous utilisons. Les intervalles de confiance à 95 % sont représentés sur la figure A1.3. L'intervalle de confiance est inférieur à 4 % (inférieure à 1 % pour des vitesses supérieures à 3 cm/s).

L'incertitude de mesure de la pression due à la lecture sur le voltmètre est de 5 %. Comme la vitesse dépend de la racine carrée de la pression, l'erreur sur la vitesse qui en résulte ne dépasse pas 2.5 %.

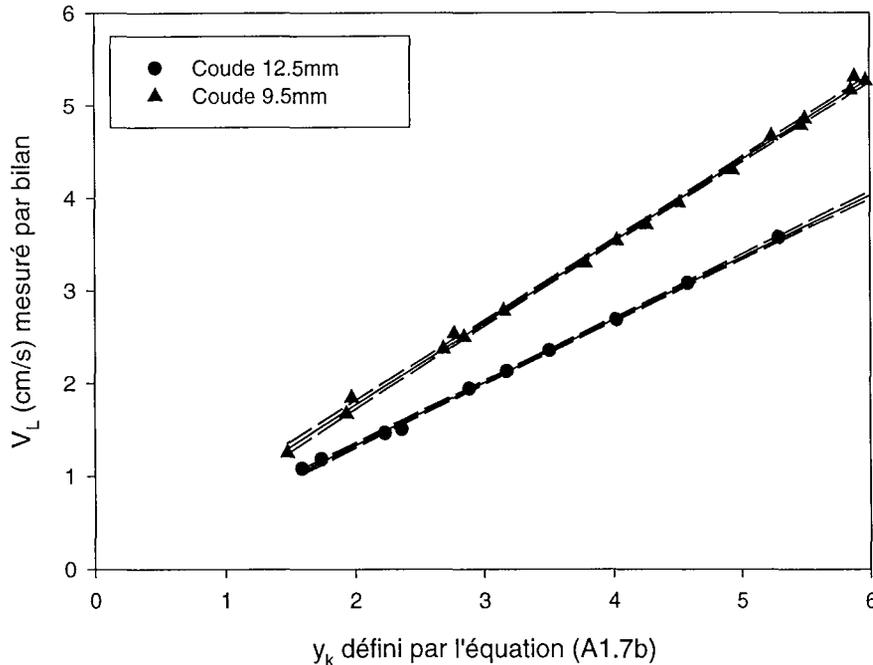


Figure A1.3 : Droites d'étalonnage pour le débitmètre à coudes et intervalles de confiance à 95 %.

Annexe A.2. Etalonnage des trous soniques pour la mesure du débit de gaz.

1 Introduction.

On peut mesurer des débits massiques de gaz grâce à la perte de charge à travers un trou sonique. Un trou est dit sonique lorsque la vitesse du gaz au col est égale à la vitesse du son dans ce gaz. Cette condition est atteinte tant que la pression en aval du trou P_2 est inférieure à une pression critique. Dans ce cas, le débit massique de gaz est fonction uniquement de la pression en amont du trou P_1 .

Les principaux avantages des trous soniques sont d'ordre opératoires:

Le débit massique ne dépend que de la pression amont. Les fluctuations de pression en aval du trou ne perturbent pas le débit. D'autre part, une seule mesure suffit pour le calcul du débit: il s'agit de la pression amont P_1 (dans tous les autres cas de mesure de débits, deux mesures sont nécessaires).

Les trous soniques ont également des inconvénients auxquels il faut prêter une attention particulière:

Les orifices ayant de faibles diamètres, ils peuvent se boucher facilement si la gaz n'est pas propre. Pour plus de sécurité, ils devraient être étalonnés régulièrement, même si le gaz est propre. D'autre part, la perte de charge à travers un orifice est très grande et doit être prise en considération.

2 Théorie des trous soniques.

Nous allons traiter les équations ne concernant que les trous en régime sonique. Le régime est sonique lorsque le rapport des pression P_T/P_1 (P_T étant la pression absolue au col du trou) est inférieur à un rapport critique r_c dont la formule est donnée pour un rapport du diamètre du col du trou au diamètre de conduite inférieur à 0.2 (respecté dans notre montage expérimental):

$$r_c = \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (\text{A2.1})$$

Cette formule fait l'hypothèse (raisonnable pour l'air à température ambiante) d'un gaz parfait et l'absence de friction dans le col.

Le débit massique au col s'exprime par (Churchill 1983):

$$w_2^2 = \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right) A_T^2 \cdot P_1 \cdot \rho_1 \left[1 - \left(\frac{P_T}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] \left(\frac{P_T}{P_1} \right)^{\frac{2}{\gamma}} \quad (\text{A2.2})$$

Lorsque le régime sonique est atteint, la pression au col P_T reste égale à $P_1 \cdot r_c$, quelle que soit la pression en aval du trou. On a donc:

$$\frac{P_T}{P_1} = r_c = \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (\text{A2.3})$$

Par conséquent,

$$w_2^2 = \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right) A_T^2 \cdot P_1 \cdot \rho_1 \left[1 - \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \right] \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)^{\frac{2}{\gamma - 1}} \quad (\text{A2.4a})$$

d'où

$$w_2^2 = \gamma \left(\frac{\gamma - 3}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} A_T^2 \cdot P_1 \cdot \rho_1 \quad (\text{A2.4b})$$

C'est pourquoi le débit massique est constant et ne dépend que des conditions amont lorsque le rapport P_T/P_1 est inférieur au rapport critique r_c . Ceci revient à imposer le rapport P_2/P_1 (P_2 est la

pression absolue en aval du trou) inférieur à une valeur critique qui est théoriquement égale à 0.528 pour l'air.

On peut encore exprimer le débit massique sous la forme:

$$w = C \cdot A_T \sqrt{\gamma \cdot P_1 \cdot \rho_1 \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}} \propto P_1 \quad (\text{A2.5})$$

où C est le coefficient de décharge. Il est en général identique au coefficient en régime subsonique et peut être trouvé dans ASME Research Committee on Fluid Meters report, 1971.

A_T est l'aire au col.

P_1 est la pression absolue en amont du trou.

ρ_1 est la masse volumique du gaz en amont du trou, $\rho_1 = (P_1 M) / (RT)$ pour un gaz parfait, donc ρ_1 est proportionnel à P_1 .

Le débit massique est donc proportionnel à la pression en amont des trous soniques.

3 Etalonnage des trous soniques.

3.1 Montage expérimental.

L'étalonnage des trous soniques est réalisé avec des plaques à orifice de différents diamètres. Le montage expérimental est proposé figure A2.1. Un régulateur de pression délivre une pression P_1 en amont des trous soniques. La vanne V_2 permet de régler la pression P_2 en aval des trous soniques et en amont de l'orifice. Grâce à des manomètres à eau, on peut mesurer la perte de charge à travers l'orifice et la pression relative en amont de l'orifice c'est à dire en aval des trous soniques (la pression est mesurée par des orifice de type "Corner Tap"). La Figure A2.2 représente le schéma des plaques à orifice.

Il est nécessaire de connaître le diamètre de la conduite ainsi que celui de l'orifice. On mesure également la pression atmosphérique dans la pièce ainsi que la température du gaz après l'orifice. On en déduit la densité du gaz à une atmosphère et à la température du gaz ainsi que la viscosité du gaz à la température appropriée.

3.2 Mode opératoire.

Pour chaque trou sonique, on utilise deux orifices différents. Les paramètres cités précédemment sont relevés pour différentes valeurs de la pression P_1 amont des trous. Pour chaque valeur de P_1 , on fait varier la valeur de la pression aval P_2 des trous afin de déterminer la pression critique ou plutôt le rapport critique.

Le débit massique W_g à travers l'orifice est alors calculé par le programme MASS_FLOW_FROM_ORIFICE_PLATE (ASME Research Committee on Fluid Meters report, 1971) dont la syntaxe se situe en fin de cette annexe. Ce programme a été mis au point par C.L. Briens.

La figure A2.3 montre une courbe théorique de débit massique de gaz en fonction du rapport P_2/P_1 . La figure A2.4 montre un exemple de courbe d'étalonnage pour un rapport des pressions inférieur au rapport critique.

Pour un même trou et deux orifices différents, on doit obtenir une seule et même droite.

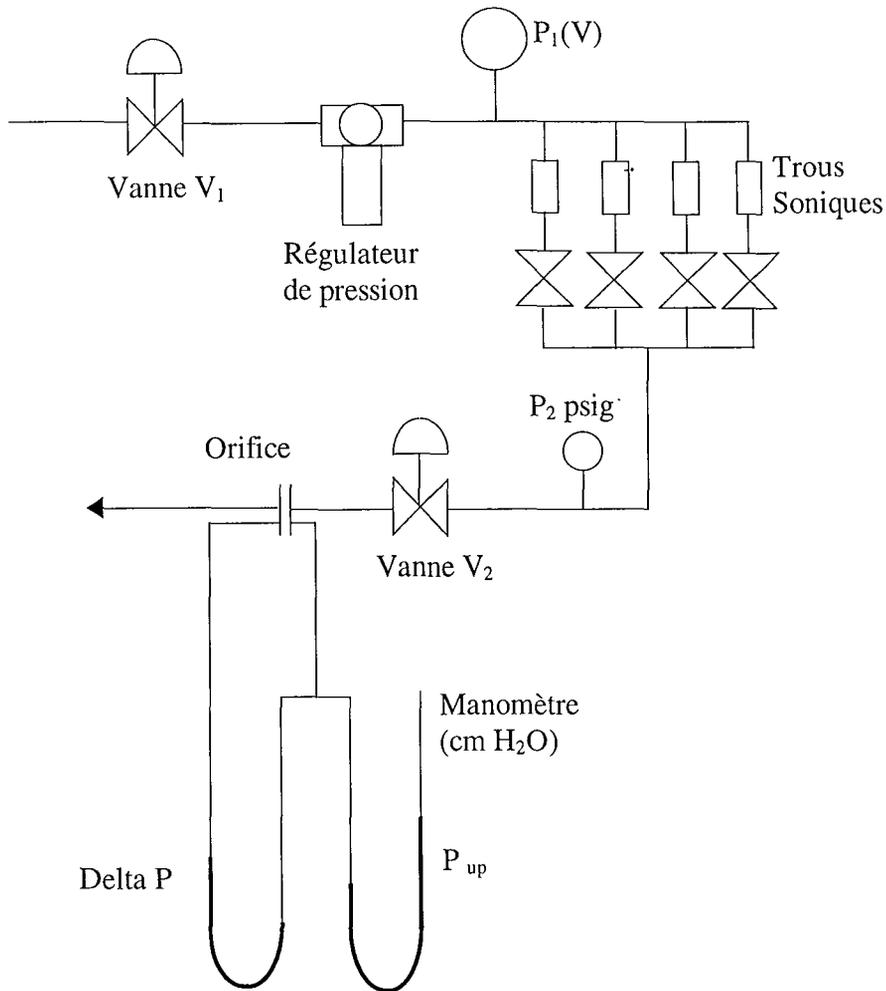


Figure A2.1: Montage expérimental d'étalonnage des trous soniques

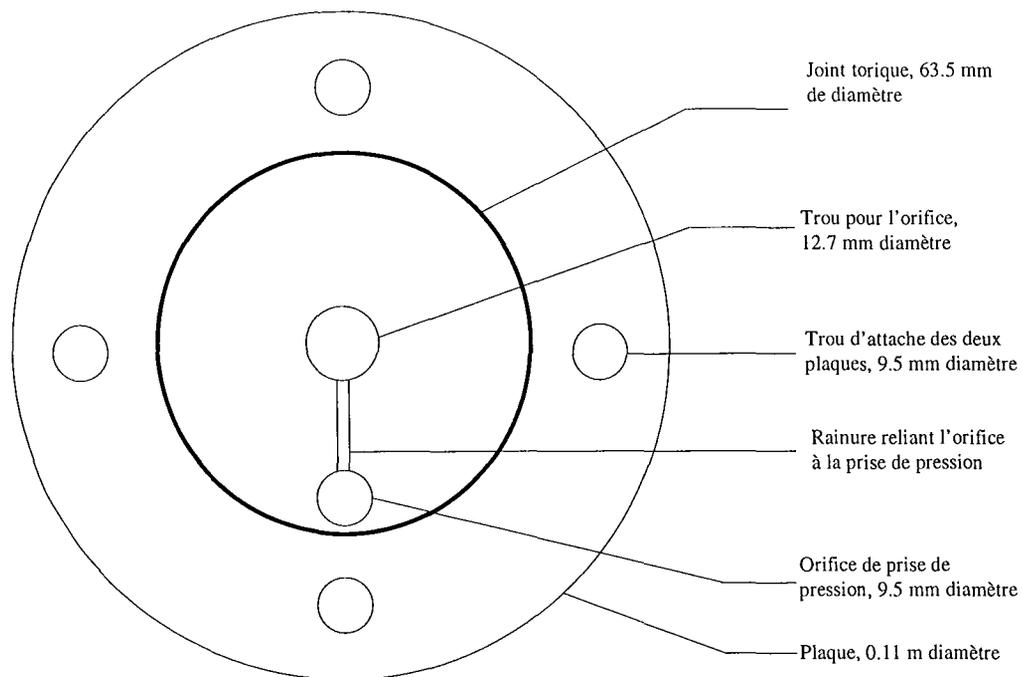


Figure A2.2: Plaque à orifice.

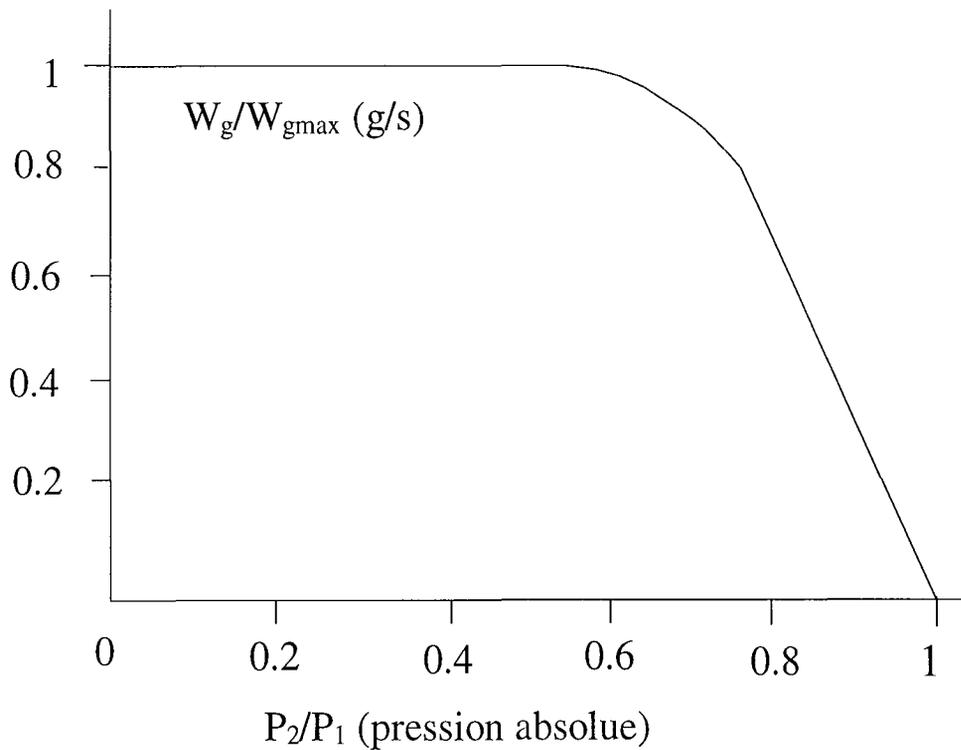


Figure A2.3: Visualisation de la pression critique.

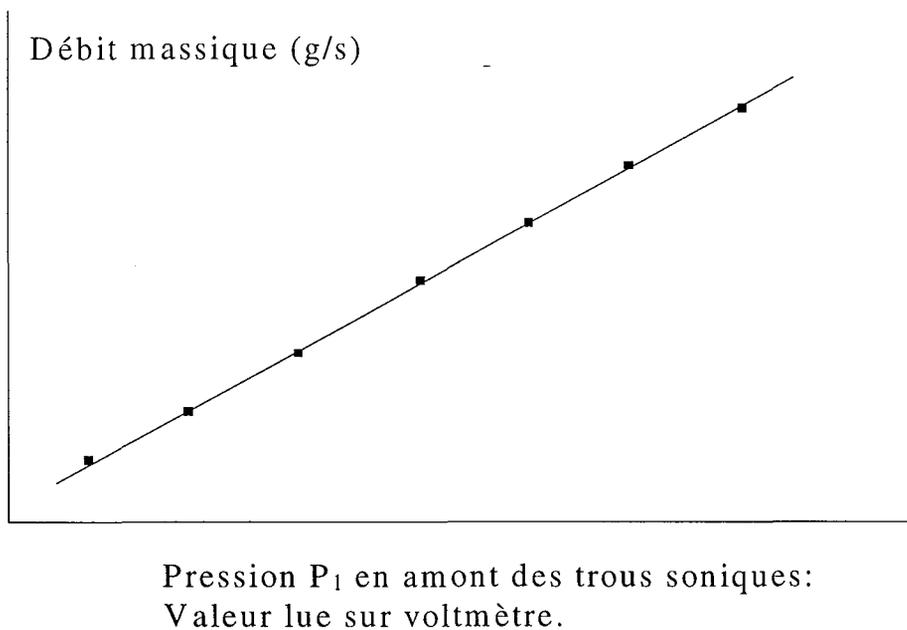


Figure A2.4: Courbe d'étalonnage typique.

4 Résultats.

4.1 Introduction.

Pour étalonner chaque trou sonique, on utilise deux orifices de diamètres différents.

Les trous soniques utilisés sont de diamètre 0.4 mm (SN1), 0.5 mm (SN2), 0.7 mm (SN3), 1.1 mm (SN5).

Les orifices utilisés sont de diamètre 2.2352 mm, 2.6162 mm, 3.048 mm, 5.1562 mm, 7.54 mm mesurés avec un pied à coulisse.

Un rotamètre a également été utilisé avec un trou sonique afin de vérifier la précision des mesures par orifice.

Les combinaisons d'orifices utilisés sont décrites dans le Tableau A2.1. La précision des résultats compare les valeurs des débits massiques obtenus par deux orifices pour un trou sonique.

| Trou numéro | Orifice | Précision des résultats |
|-------------|----------------------|-------------------------|
| SN1 | 2.2352mm et 2.6162mm | 1% |
| SN2 | 2.6162mm et 3.048mm | 1% |
| SN3 | 3.048mm et rotamètre | 5% |
| SN2+3 | 3.048mm et 5.1562mm | 5% |
| SN1+2+3 | 3.048mm et 5.1562mm | 5% |
| SN5 | 3.048mm et 5.1562mm | 5% |
| SN2+3+5 | 5.1562mm et 7.54mm | 6% |

Tableau A2.1: Orifices utilisés pour chaque trou sonique.

Les orifices utilisés ne sont pas de géométrie parfaite et leur diamètre n'est pas parfaitement connu. Les deux droites obtenues pour un même trou sonique ne sont donc pas parfaitement identiques (voir Tableau A2.1, précision des résultats). Afin de réduire l'impact de ces imperfections, nous avons développé une méthode basée sur le fait que les orifices de 3.048 et 5.1562 mm permettent le calcul du débit pour une majorité de trous soniques. Cette méthode est expliquée au paragraphe 4.4.

4.2 Pression critique.

Un trou est dit sonique tant que la pression P_2 en aval des trous est inférieure à une pression critique P_{2c} telle que théoriquement $P_{2c}/P_1=0.528$. Le rapport critique expérimental est de l'ordre de 0.6 également. Voir Figure A2.5.

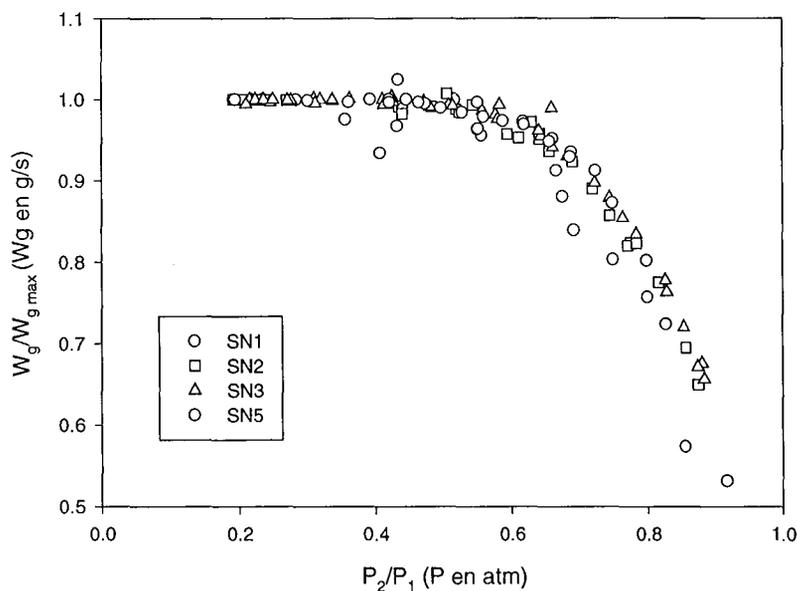


Figure A2.5 : Rapport des pressions amont et aval expérimentales pour les différents trous soniques.

4.3 Résultats bruts.

Le programme MASS_FLOW_FROM_ORIFICE_PLATE permet de calculer le débit massique W_g pour chaque pression amont. Les équations des droites W_g (g/s) = f (P_1 (V)) sont obtenues par régression linéaire sur les points expérimentaux. Le Tableau A2.2 donne les équations des droites où $y=W_g$ (g/s) et $x=P_1$ (V)

Le débit expérimental est nul pour $P_1 = 1$ V. On remarque donc que ces droites ne sont pas parfaites.

| Orifice | 2.24 mm | C 2.62 mm | A 3.05 mm | B 5.15 mm | 7.54 mm |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| SN1 | $y=0.047x-0.026$ | $y=0.045x-0.025$ | | | |
| SN2 | | $y=0.075x-0.037$ | $y=0.077x-0.046$ | | |
| SN3 | | | $y=0.134x-0.065$ | | |
| SN2+3 | | | $y=0.209x-0.098$ | $y=0.206x-0.131$ | |
| SN1+2+3 | | | $y=0.253x-0.115$ | $y=0.249x-0.150$ | |
| SN5 | | | $y=0.305x-0.139$ | $y=0.297x-0.162$ | |
| SN2+3+5 | | | | $y=0.492x-0.235$ | $y=0.452x-0.233$ |

Tableau A2.2: Données brutes d'étalonnage.

4.4 Ajustement de l'étalonnage.

4.4.1 Correction des erreurs sur la géométrie des orifices (erreurs systématiques).

Dans cette section, la pression P_1 est la pression relative. La vitesse (ou le débit massique) est une fonction linéaire de la pression P_1 en amont du trou sonique. Lorsque $P_1 = 0$ atm, le débit est nul. On doit donc avoir:

$$W_{g,k} = \Gamma_k \cdot P_1 (atm) \quad (A2.6)$$

où Γ_k dépend de la géométrie du trou sonique k.

En pratique, on mesure la pression par le voltage V_1 délivré par un capteur de pression:

$$V_1 = a + b \cdot P_1 \quad (A2.7)$$

ou encore:

$$P_1 = (V_1 - a) / b \quad (A2.8)$$

a et b sont des constantes caractéristiques du capteur de pression. Elles sont par conséquent indépendantes du trou sonique et des orifices utilisés.

L'équation (A2.6) devient:

$$W_{g,k} = \alpha_k \cdot (V_1 - a) \quad (A2.9)$$

où k est l'indice du trou sonique.

α_k ne dépend que du trou sonique.

Si l'on considère les droites d'étalonnage du Tableau A2.2, on n'a pas exactement une équation du type (A2.9). Nous allons donc déterminer le paramètre a et les paramètres α qui respectent les conditions énumérées auparavant.

La procédure de calcul est la suivante:

- On initialise une valeur pour a. Le capteur de pression étant calibré de 0 à 100 psi pour 1 à 5 V, on choisit a=1.
- Pour chaque trou sonique ou combinaison de trous soniques k et pour chaque orifice i:
 - On cherche l'équation de la droite passant par les points expérimentaux $W_{g,exp}$, et l'origine en fonction de $(V_1 - a)$. On recalcule le débit massique $W_{g,calc}$ avec les paramètres de cette droite.
 - On calcule $S_{k,i} = \sum (W_{g,exp} - W_{g,calc})^2 / N$ où N est le nombre de points expérimentaux.
 - On somme les valeurs $S_{k,i}$ pour tous les trous soniques et les orifices : $S = \sum \sum S_{k,i}$.
- On réitère sur la valeur de a pour minimiser S.

La valeur définitive de a est 0.54888. Les valeurs des pentes α sont mentionnées dans le Tableau A2.3. Elles sont très proches des valeurs brutes obtenues au paragraphe 4.3 (Tableau A2.2).

4.4.2 Résultats effectifs.

Il faut à présent déterminer une équation unique de droite par trou sonique ou combinaison de trous soniques.

Pour un trou sonique ou une combinaison k , on utilise deux orifices A et B (voir Tableau A2.2):

$$W_{g,k} = \alpha_{k,A} (V_1 - a) \text{ pour l'orifice A.} \quad (\text{A2.10})$$

$$W_{g,k} = \alpha_{k,B} (V_1 - a) \text{ pour l'orifice B.} \quad (\text{A2.11})$$

Pour le même trou sonique et le même voltage, on devrait avoir $\alpha_{k,A} = \alpha_{k,B}$. Puisque ce n'est pas exactement le cas, on calcule la moyenne géométrique:

$$\alpha_{A,B} = \sqrt{\alpha_{k,A} \cdot \alpha_{k,B}} \quad (\text{A2.12})$$

et l'on calcule l'écart de chaque paramètre par rapport à la moyenne:

$$\gamma_A = \frac{\alpha_{A,B}}{\alpha_{k,A}} \quad \text{et} \quad \gamma_B = \frac{\alpha_{A,B}}{\alpha_{k,B}} \quad (\text{A2.13})$$

Nous avons utilisé les mêmes combinaisons d'orifices ($A=3.048$ mm et $B=5.15$ mm) dans trois cas (SN 2+3, SN 1+2+3, SN 5). Nous allons prendre ces combinaisons comme référence, c'est à dire que nous faisons l'hypothèse qu'elles sont correctes. Ainsi, tous les autres étalonnages vont être alignés sur ceux-ci.

Pour ces trois trous soniques, nous calculons $\alpha_{A,B}$ que nous considérons comme la pente définitive. Puis on obtient γ_A et γ_B en faisant la moyenne des γ sur les trois trous. Les valeurs γ_A et γ_B pour chacun des trous sont très proches. Cela nous permet de dire que les erreurs de lecture sur les manomètres ou le voltmètre (erreurs aléatoires) sont minimales.

Deux autres trous (SN 3, SN 2) sont calibrés en partie avec l'orifice A et la combinaison SN 2+3+5 avec l'orifice B. Nous allons donc utiliser γ_A et γ_B pour établir les coefficients en accord avec notre hypothèse.

Pour SN 3, SN 2 et SN 2+3+5, la pente définitive est:

$$\alpha_{SN2} = \alpha_{SN2,A} \cdot \gamma_A \quad (\text{A2.14})$$

$$\alpha_{SN3} = \alpha_{SN3,A} \cdot \gamma_A \quad (\text{A2.15})$$

$$\alpha_{SN2+3+5} = \alpha_{SN2+3+5,B} \cdot \gamma_B \quad (\text{A2.16})$$

A partir du trou sonique SN 2, on peut obtenir γ_C où C représente l'orifice 2.62mm.

$$\gamma_C = \frac{\alpha_{SN2}}{\alpha_{SN2,C}} \quad (\text{A2.17})$$

Et alors, pour le trou sonique SN 1, on a:

$$\alpha_{SN1} = \alpha_{SN1,C} \cdot \gamma_C \quad (\text{A2.18})$$

Les résultats sont exprimés dans le Tableau A2.3 suivant. Les orifices A, B et C sont respectivement les orifices de 3.048 mm et 5.15 mm et 2.62 mm.

| Trou Sonique | Orifice | α =pente | γ | γ moyen ou calculé |
|--------------|---------|-----------------|----------|---------------------------|
| SN 1 | 2.24mm | 0.046925 | | |
| | C | 0.045286 | | |
| SN 2 | A | 0.0756 | | |
| | C | 0.07616 | | 0.9497 |
| SN 3 | A | 0.1381 | | |
| SN 2+3 | A | 0.21764 | 0.9611 | 0.9568 |
| | B | 0.19887 | 1.0404 | 1.0452 |
| SN 1+2+3 | A | 0.26898 | 0.9559 | |
| | B | 0.2444 | 1.0461 | |
| SN 5 | A | 0.3225 | 0.9533 | |
| | B | 0.2979 | 1.049 | |
| SN 2+3+5 | B | 0.50916 | | |
| | 7.54mm | 0.45839 | | |

Tableau A2.3: Valeur des pentes des droites d'étalonnage pour chaque trou et chaque orifice.

Le Tableau A.2.4 donne les pentes définitives pour l'équation $W_g (g/s) = \text{Pente} \cdot (V_1 - a)$, $a=0.54888$.

| Trou sonique | Pente (α) |
|--------------|--------------------|
| SN 1 | 0.0430 |
| SN 2 | 0.0723 |
| SN 3 | 0.1321 |
| SN 2+3 | 0.2080 |
| SN 1+2+3 | 0.2564 |
| SN 5 | 0.3099 |
| SN 2+3+5 | 0.5322 |

Tableau A2.4: Valeurs des pentes des droites d'étalonnage.

Nous avons comparé les droites d'étalonnage définitives avec les données brutes. La Figure A2.6 montre que l'erreur relative est inférieure à 10 %. L'accord est donc raisonnable. Par contre, pour la combinaison SN2+3+5, à partir d'un débit de 1.2 g/s, l'erreur devient importante. On ne dépassera donc pas cette valeur (13 cm/s en colonne soit $P_1 = 3V$).

Pour avoir directement la vitesse V_g du gaz dans la colonne en cm/s, on utilise l'équation:

$$V_g (cm / s) = W_g (g / s) \cdot \frac{1}{\rho_g (kg / m^3)} \cdot \frac{4}{\pi \cdot D_{col}^2 (m^2)} \cdot 0.1 \quad (A2.19)$$

ρ_g est la densité du gaz. $\rho_g = 1.18 \text{ kg/m}^3$ à 1 atm et 25°C.

D_{col} est le diamètre de la colonne. $D_{col} = 0.1 \text{ m}$.

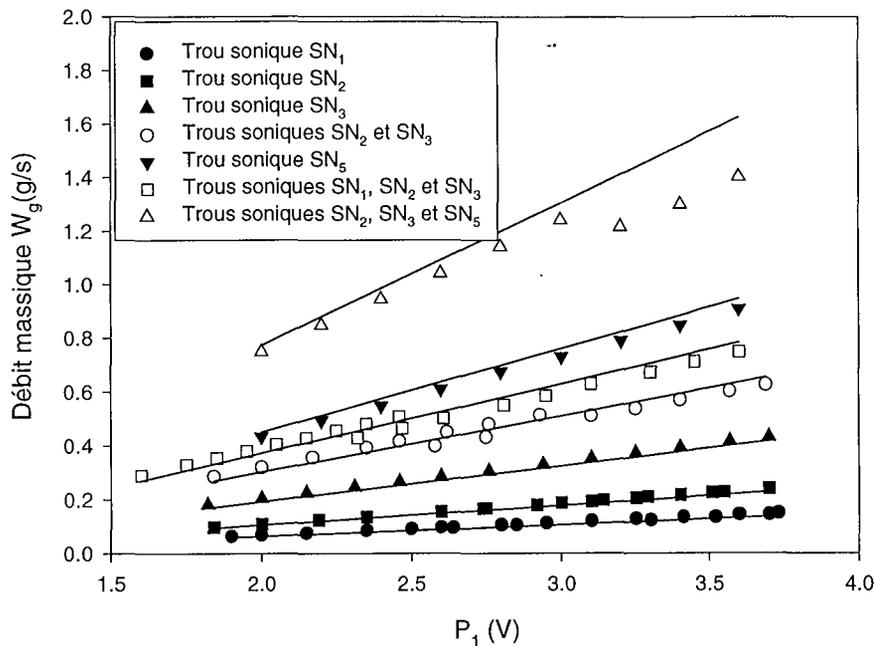


Figure A2.6 : Courbes d'étalonnage définitives et points expérimentaux.

4.4.3 Dernière considération.

La façon dont ont été étalonnés les trous soniques nous donne un recouvrement des valeurs extrêmes pour chaque trou. On peut donc obtenir une même vitesse avec deux trous différents (voir Figure A2.7a).

Le problème est de savoir s'il n'y a pas un saut de vitesse quand on passe d'un trou à un autre. En effet, la vitesse trouvée par étalonnage est une fonction linéaire de la véritable vitesse du gaz, que l'on ne connaît pas. Si cette fonction n'est pas la même pour tous les trous soniques, on peut se trouver dans le cas de la Figure A2.7b. D'après l'étalonnage, on pense que V_{g2} est supérieure à V_{g1} ; en réalité on a la même valeur V_g . Etant donné que l'on travaille en vitesse relative, toutes les valeurs seraient erronées.

Lors des corrections que nous avons apportées au paragraphe précédent, nous alignons toutes les courbes d'étalonnage sur celles déterminées par les orifices 3.05 et 5.15 mm. On force les vitesses à s'accorder et l'on évite donc les sauts de vitesse quand on passe d'un trou sonique à un autre.

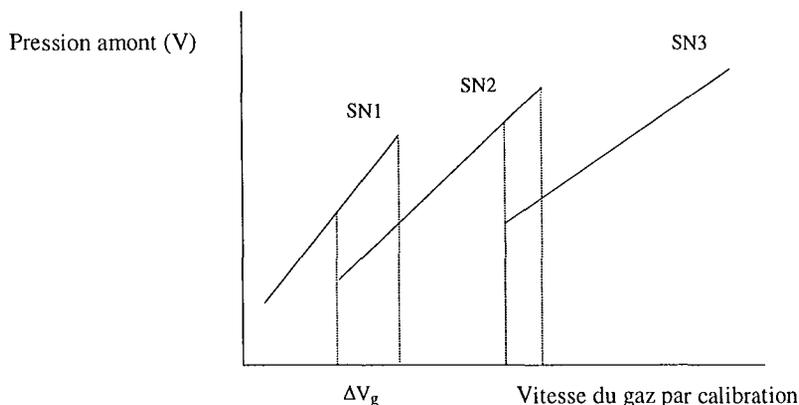


Figure A.2.7a: Recouvrement d'une même vitesse par deux trous soniques

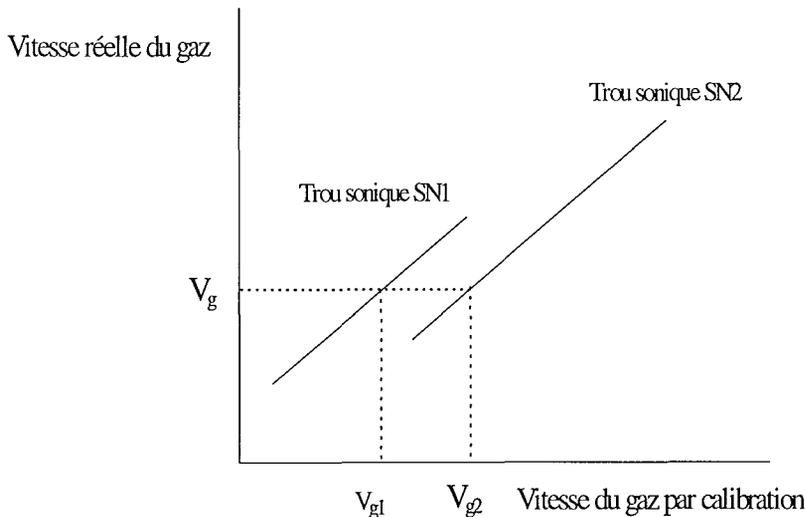


Figure A.2.7b: Correction de l'étalonnage.

4.5 Choix des trous soniques.

Le choix de l'intervalle de pression dans lequel va travailler chaque trou sonique doit être fait en fonction du rapport critique que l'on ne doit pas dépasser.

On fait l'hypothèse (vérifiée sur une autre colonne de même dimension) que la pression P_2 en aval des trous ne dépasse pas 5psig soit 20 psia. La pression P_1 minimale autorisée en amont des trous pour être dans des conditions soniques est donc P_2/r_c , où r_c est le rapport critique ($r_c = 0.4$ pour les trous SN1 et SN5 et $r_c = 0.5$ pour les autres trous), soit $P_1 = 2.4 V$ pour les trous SN1 et SN5 et $P_1 = 2 V$ pour les autres trous.

Notre régulateur de pression ne nous permet pas d'atteindre des pressions supérieures à $P_1 = 3.6 V$. L'intervalle de vitesse utilisé sera de 1 à 13 cm/s.

| Trou numéro | Pression P_1 (V) | Vitesse (cm/s) |
|-------------|--------------------|----------------|
| SN1 | 2.40 - 3.6 | 0.86 - 1.41 |
| SN2 | 2.35 - 3.6 | 1.41 - 2.38 |
| SN3 | 2.21 - 3.6 | 2.37 - 4.35 |
| SN2+3 | 2.48 - 3.6 | 4.33 - 6.85 |
| SN1+2+3 | 3.00 - 3.6 | 6.78 - 8.44 |
| SN5 | 3.05 - 3.6 | 8.36 - 10.2 |
| SN2+3+5 | 2.30 - 3.0 | 10.1 - 13 |

Table A2.5: Définition des intervalles de vitesse pour chaque trou sonique.

4.6 Calcul d'erreur.

La procédure de calcul ci-dessus a été mise au point de façon à obtenir un étalonnage des trous soniques qui ait un sens. Le débit calculé n'est pas forcément le débit réel, mais il n'y a pas de saut de débit lorsque l'on passe d'un trou sonique à l'autre. Cependant, la valeur du débit est soumise aux imprécisions de mesure et aux erreurs de manipulation.

La lecture de la pression en amont des trous soniques est faite avec une précision de 0.02 V (erreur maximale). L'erreur engendrée sur le débit massique de gaz n'est alors pas supérieure à 1 %. La vitesse superficielle de gaz dépend de la densité de l'air. Durant la durée des expériences, nous avons eu des variations de température et de pression qui engendrent une erreur relative de 2 % sur la densité de l'air. L'erreur relative sur la vitesse de gaz est alors environ 3 %.

D'après l'équation (A2.19),

$$\frac{dV_G}{V_G} = \frac{dW_G}{W_G} + \frac{d\rho_G}{\rho_G} \quad (\text{A2.20})$$

D'après l'équation (A2.9),

$$\frac{dW_G}{W_G} = \frac{dV_1}{V_1} = \frac{0.02}{2.2} \quad (\text{A2.21})$$

V_1 varie de 2.2 à 3.6 V, et l'erreur sur V_1 est 0.02 V. On calcule l'erreur maximale en utilisant $V_1=2.2$ V.

La densité du gaz est fonction de la pression et de la température.

$$\frac{d\rho_G}{\rho_G} = \frac{dP}{P} + \frac{dT}{T} = \frac{5}{760} + \frac{5}{298} \quad (\text{A2.22})$$

La pression est 760 mm de mercure \pm 5 mm, la température est 298K \pm 5 K.

L'erreur sur la vitesse superficielle de gaz est donc 3 % au maximum.

5 Conclusion.

Quatre trous soniques nous permettent d'obtenir des vitesses de gaz allant de 8.6 à 130 mm/s. L'étalonnage de ces trous est de bonne précision. Étant donné que nous travaillons en vitesse relative et du fait que nous avons rectifié les droites d'étalonnage pour obtenir une linéarité parfaite, nous considérons avoir une précision suffisante pour la suite des expériences.

Dans le chapitre III, les vitesses de gaz utilisées sont en partie plus faibles que 8.6 mm/s. Dans ce cas, un étalonnage particulier a été réalisé avec le trou sonique SN1.


```

' get first approximation of mass flowrate
  CK = 0.61

  Y = YEXPANSION(SELTAP, PUPSTREAM, DELTAP, BETA, GAMMA)
  W = CK * Y * AORIFICE * Sqr(2# * ROG * DELTAP)

' find the mass flowrate
  START = W
  STEP = START / 10#
  PREC = 0.000000000001
  NMAX = 500
  PARLAB(1) = SELTAP
  PAR(1) = PUPSTREAM
  PAR(2) = DELTAP
  PAR(3) = BETA
  PAR(4) = GAMMA
  PAR(5) = DPIPE
  PAR(6) = ROG
  PAR(7) = XMUG
  PAR(8) = AORIFICE

  Call EONOR4(START, STEP, EPS, NMAX, PAR, PARLAB)

  W = XMIN

  MASS_FLOW_FROM_ORIFICE_PLATE_xl = W

```

End Function

```

Private Function YEXPANSION(SELTAP, PUPSTREAM, DELTAP, BETA, GAMMA)
'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
' calculates the expansion factor
'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
' INPUT
' seltap
' CORNER      corner taps
' FLANGE      flange taps
' PIPE        pipe taps
' VENA        vena contracta taps
' pupstream   pressure upstream of the plate (RELATIVE TO 1 atm.)
' deltap      pressure drop through the plate
' beta        ratio of orifice diameter to pipe diameter
' gamma       ratio of specific heats (cp/cv)
'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
' OUTPUT
' yexpansion  expansion factor
'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

  PUPABS = 101325# + PUPSTREAM
  PDOWNABS = PUPABS - DELTAP
  R = PDOWNABS / PUPABS

  If (SELTAP = "PIPE ") Then
' equation # 302 page 139
    XINT = 0.333 + 1.145 * (BETA ^ 2 + 0.7 * BETA ^ 5 + 12# * BETA ^ 13)
  Else
' equation # 303
    XINT = 0.41 + 0.35 * BETA ^ 4
  End If

```



```

ElseIf (SELTAP = "PIPE") Then
  DINCH = DPIPE * 0.3048 / 12#
  CKE = 0.5925 + 0.0182 / DINCH
  XINT = 0.44 - 0.06 / DINCH
  CKE = CKE + XINT * BETA * BETA
  CKE = CKE + (0.935 + 0.225 / DINCH) * (BETA ^ 5)
  CKE = CKE + 1.35 * (BETA ^ 14)
  XINT = 0.25 - BETA
  If (XINT > 0#) Then
    CKE = CKE + 1.43 / Sqr(DINCH) * (XINT ^ 2.5)
  End If
  DORINCH = BETA * DINCH
  A = DORINCH * (905# - 5000# * BETA + 9000# * BETA * BETA - 4200# * (BETA ^ 3) + 875# / DINCH)
  CK0 = CKE * 1000000# * DORINCH / (1000000# * DORINCH + 15# * A)
  CK = CK0 * (1# + BETA * A / REPIPE)
ElseIf (SELTAP = "VENA ") Then
  DINCH = DPIPE * 0.3048 / 12#
  XINT = 1.25 * (BETA ^ 16) + (BETA ^ 4)
  XINT = XINT + 0.0006 / ((DINCH * BETA) ^ 2 + 0.01 * DINCH)
  CKE = 0.5922 + 0.4252 * XINT
  XINT = BETA + 1.75 * (BETA ^ 4) + 10# * (BETA ^ 12)
  XINT = XINT + 2# * DINCH * (BETA ^ 16)
  B = 0.00025 + 0.002325 * XINT
  CK = XLAMBDA * B + CK0
End If

CORIFICE = CK
End Function

```

```

Private Sub EONOR4(START, STEP, EPS, NMAX, PAR, PARLAB)
  NFUNEV = 0
  A1 = 1.5
  A2 = -0.25
  BIG = 1E+25
  X = START

  1  dummy = 0
     NFUNEV = NFUNEV + 1
     F = FUNCT(X, PAR, PARLAB)

  2  dummy = 0
     F1 = F
     F0 = -BIG
     STEP1 = 0#
     XMIN = X

  3  dummy = 0
     STEP2 = STEP1 + STEP
     X = XMIN + STEP2

  4  dummy = 0
     If (Abs(STEP) <= EPS) Then
       FMIN = FUNCT(XMIN, PAR, PARLAB)
       Exit Sub
     End If
     If (NFUNEV > NMAX) Then
       ' warn ("MAXIMUM NUMBER OF private function EVALUATIONS REACHED")
       Exit Sub
     End If

```

```
End If

5  dummy = 0
   NFUNEV = NFUNEV + 1
   F = FUNCT(X, PAR, PARLAB)

6  dummy = 0
   If (F < F1) Then GoTo 10

7  dummy = 0
   If (F0 >= F1) Then GoTo 11

8  dummy = 0
   F0 = F
   STEP0 = STEP2

9  dummy = 0
   STEP = A2 * STEP
   GoTo 3

10 dummy = 0
   STEP0 = STEP1
   F0 = F1
   STEP1 = STEP2
   F1 = F
   STEP = A1 * STEP
   GoTo 3

11 dummy = 0
   STEP0 = STEP0 - STEP1
   F0 = (F0 - F1) * STEP
   F = (F - F1) * STEP0

12 dummy = 0
   If (Abs(F - F0) < 1E-20) Then GoTo 18

13 dummy = 0
   STEP = 0.5 * (F * STEP0 - F0 * STEP) / (F - F0)

14 dummy = 0
   STEP2 = STEP1 + STEP
   X = XMIN + STEP2

15 dummy = 0
   If (Abs(XMIN + STEP1 - X) < 1E-25) Then GoTo 20

16 dummy = 0
   NFUNEV = NFUNEV + 1
   F = FUNCT(X, PAR, PARLAB)

17 dummy = 0
   If (F < F1) Then GoTo 19

18 dummy = 0
   X = XMIN + STEP1
   F = F1
   GoTo 20

19 dummy = 0
   STEP1 = STEP2
```

```
20 dummy = 0
STEP = STEP * A2
GoTo 2

End Sub

Private Function FUNCT(X, PAR, PARLAB)

WSAVE = X
W = WSAVE

SELTAP = PARLAB(1)
PUPSTREAM = PAR(1)
DELTAP = PAR(2)
BETA = PAR(3)
GAMMA = PAR(4)
DPIPE = PAR(5)
ROG = PAR(6)
XMUG = PAR(7)
AORIFICE = PAR(8)

Y = YEXPANSION(SELTAP, PUPSTREAM, DELTAP, BETA, GAMMA)

CK = CORIFICE(DPIPE, SELTAP, XMUG, BETA, W)

W = CK * Y * AORIFICE * Sqr(2# * ROG * DELTAP)

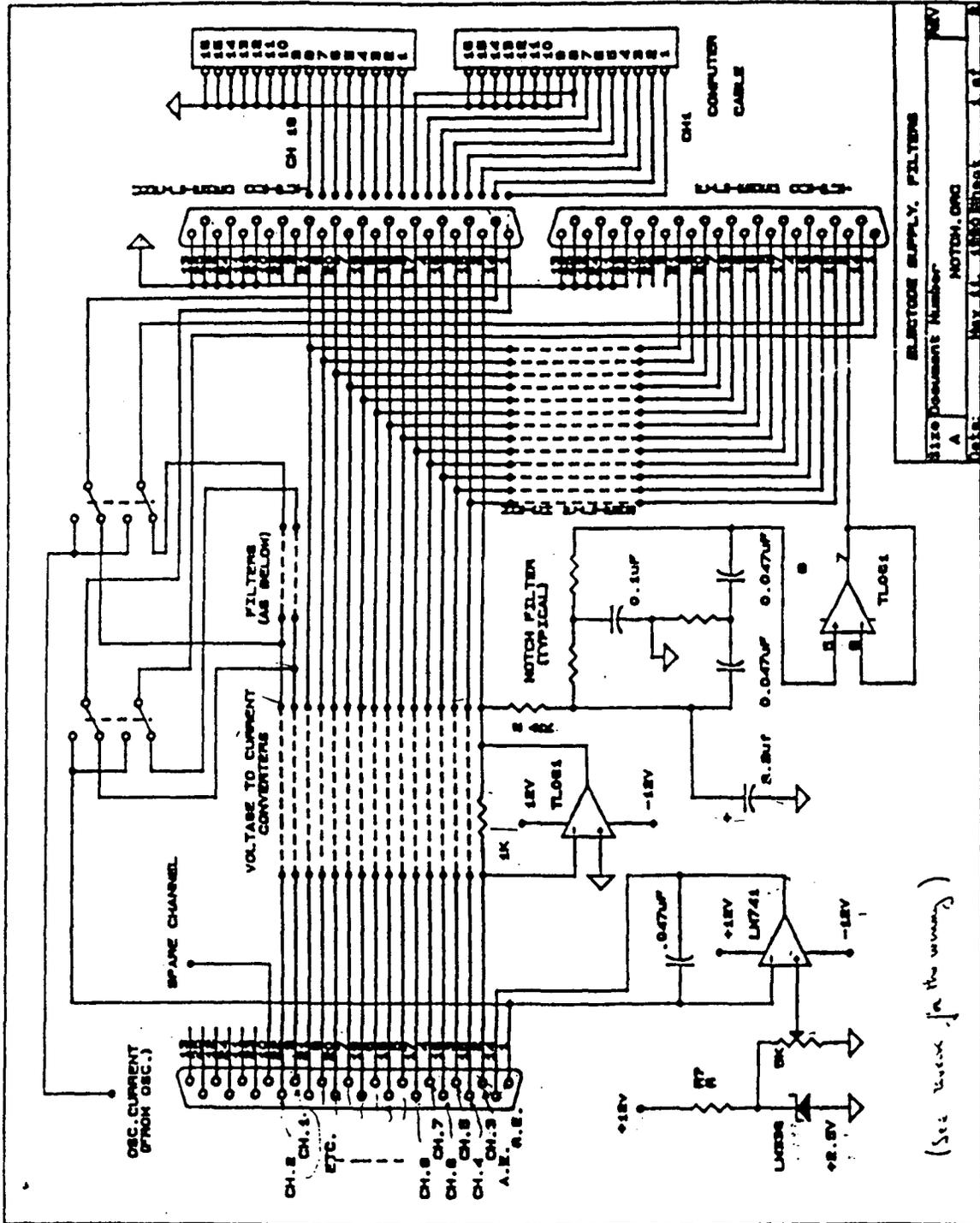
XINT = (W - WSAVE) ^ 2

If (W <= 0) Then
  FUNCT = (1 + Abs(W)) * 1000000000000#
End If

FUNCT = XINT

End Function
```


Annexe 3. Schéma du montage électronique pour la régulation du système de transfert de matière.



Annexe A.4. Calcul d'erreur sur les paramètres mesurés.

Toute valeur dérivée d'une mesure expérimentale est soumise à des erreurs qui proviennent du matériel, de la façon dont on manipule et des calculs effectués. On classe les erreurs en deux types.

- Les erreurs systématiques sont des erreurs de « décalage » qui sont identiques quelles que soient les conditions dans lesquelles on mesure. Par exemple, si l'aire d'une sonde n'est pas évaluée correctement, on fait une erreur systématique puisque l'aire utilisée sera toujours la même. Les erreurs systématiques peuvent être déterminées par comparaison avec un autre mode de mesure ou elles doivent être estimées.
- Les erreurs aléatoires proviennent des erreurs de manipulations ou des fluctuations dans les mesures. Les tests de reproductibilité permettent en partie d'évaluer les incertitudes de mesure.

On peut aborder les erreurs aléatoires par deux approches.

La première approche consiste à déterminer la durée d'acquisition minimum pour obtenir une erreur minimale. A partir d'une certaine durée, l'erreur est constante.

La seconde approche est l'approche statistique classique (Benedict et Gould, 1996). Pour un nombre N d'observations indépendantes et un intervalle de confiance de 95 %, l'incertitude sur la mesure x dont la moyenne est \bar{x} et l'écart-type est σ est :

$$\bar{x} + t \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (\text{A4.1})$$

où t est la constante de Student : $t = 1.96$ pour un intervalle de confiance de 95 % et $N > 30$.

σ est l'estimation de l'écart-type.

Combinaison des erreurs :

Abernethy et coll. (1985) proposent que l'on combine les erreurs aléatoires et systématiques de la façon suivante :

$$I_x = \sqrt{\sum_i ES_i^2 + t^2 \sum_j EA_j^2} \quad (\text{A4.2})$$

où ES_i correspond à l'erreur systématique engendrée par la source i , EA_j est l'erreur aléatoire provenant de la source j et t est la constante de Student pour v degrés de liberté et un intervalle de confiance de x %.

1 Calcul d'erreur sur le coefficient de transfert liquide – solide k_{LS} .

1.1 Introduction.

La valeur du coefficient de transfert liquide – solide k_{LS} est donné par l'équation (A4.3).

$$k_{LS} = \frac{i_{\text{lim}}}{n_e \cdot F.A.C_0} \quad (\text{A4.3})$$

Les sources d'erreur sont les suivantes.

- L'effet de la température : il est négligeable avec le système O_2/H_2O (voir chapitre II).
- L'effet de la mobilité de la sonde par rapport aux particules inertes du lit : cet effet est négligeable en lit fixe et en lit fluidisé lorsque l'entraînement est faible (Del Pozo, 1992). Lors du régime piston, le mouvement des particules est très hétérogène et la valeur du coefficient de transfert doit dépendre de la mobilité de la sonde. Nous en discutons au chapitre III.
- L'erreur sur le courant limite mesuré. C'est une erreur aléatoire qui dépend de la résolution de la carte d'acquisition, de la stabilité de la sonde et de la reproductibilité de la vague polarographique.
- L'erreur sur l'aire de la sonde. C'est une erreur systématique qui est due à l'approximation de l'aire géométrique et à la rugosité de la sonde.
- L'effet de la pression sur la concentration en oxygène dissous dans la solution. C'est une erreur systématique.

1.2 Erreur sur le courant limite mesuré.

Nous déterminons l'erreur suivant les deux approches citées en introduction. Chaque valeur de k_{LS} est déterminée par l'acquisition de 6000 points sur 2 minutes.

Pour la première approche, le signal est coupé en k intervalles de temps égaux correspondant à une durée T_k sur lesquels la moyenne m_i est calculée. La moyenne \bar{m} sur toute la durée d'acquisition est calculée par l'équation :

$$\bar{m} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k m_i \quad (\text{A4.4})$$

L'erreur pour k intervalles est :

$$E_k = \frac{\sum_{i=1}^k (m_i - \bar{m})^2}{\bar{m}} \quad (\text{A4.5})$$

Plus les intervalles de temps choisis sont longs, plus l'erreur E_k diminue. La figure A4.1 montre qu'à partir de 40 s d'acquisition l'erreur est négligeable (<0.001 soit 0.1 %).

La seconde approche consiste à calculer l'écart-type sur la série de valeurs acquises et à utiliser l'équation (A4.1). L'erreur est également négligeable. Par exemple pour le transfert d'une particule fixe à un liquide à une vitesse de 40 mm/s, on a :

$$k_{LS} = 3e-5 \pm 2.7e-8 \text{ m/s}$$

Soit une erreur de 0.087 % sur la valeur moyenne de k_{LS} .

Nous avons calculé l'erreur provenant des fluctuations. Il faut également prendre en compte l'erreur de reproductibilité, c'est à dire l'erreur sur la mesure de k_{LS} à une vitesse donnée. Nous avons en général 4 à 5 mesures à une même vitesse. On ne peut pas utiliser l'équation (A4.1) avec $t = 1.96$ qui est valable pour un grand nombre de mesures (> 30). Cependant, notons que la différence maximale entre deux valeurs de k_{LS} à la même vitesse ne dépasse pas 2 % de la valeur la plus faible ; elle est en général moins de 1 %. Ces mesures ont été faites différentes journées et, par conséquent, prennent en compte les différences dans l'activation des sondes et la « propreté » des sondes.

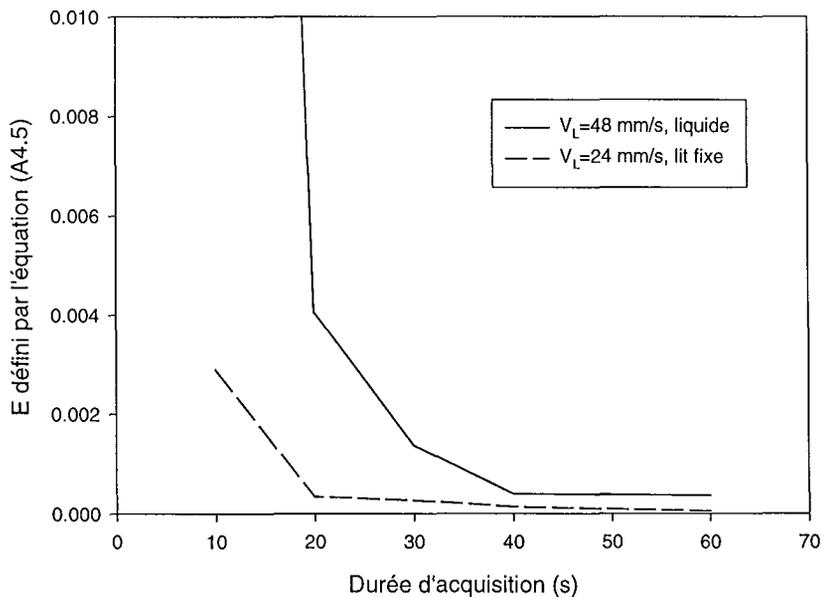


Figure A4.1 : E_k calculé par l'équation (A4.5) en fonction du temps d'acquisition pour une sonde de transfert de matière liquide – solide de 5 mm de diamètre en milieu liquide et en lit fixe.

1.3 Analyse statistique sur les courbes d'étalonnage k_{LS} vs V_L .

L'erreur de reproductibilité peut être estimée à partir des courbes d'étalonnage. Les analyses ont été réalisées sur le logiciel Table Curve pour un intervalle de confiance de 95 %. Nous supposons ici avoir choisis le bon type de corrélation : l'hypothèse que k_{LS} varie comme $V_L^{0.5}$ est raisonnable au vu des points expérimentaux et des corrélations déjà existantes.

Pour la sonde de 5 mm en liquide, l'incertitude va de 2.5 % aux faibles vitesses (4 mm/s) à moins de 1 % pour des vitesses supérieures à 10 mm/s. Pour la sonde de 5 mm en lit fixe, l'erreur est au maximum 10 % aux faibles vitesses (3 mm/s), et on passe sous 2% à partir de 10 mm/s.

La sonde de 4 mm en liquide présente une incertitude sur l'étalonnage de 2 à 4 % pour des vitesses inférieures à 10 mm/s, et pour des vitesses supérieures, l'incertitude est de 1 à 1.8 % en milieu liquide. En lit fixe et pour un intervalle de confiance de 95 %, l'incertitude est de 3 à 5 %.

Les figures A4.2 et A4.3 représentent les droites d'étalonnage et les intervalles de confiance à 95 % pour les sondes en liquide et en lit fixe.

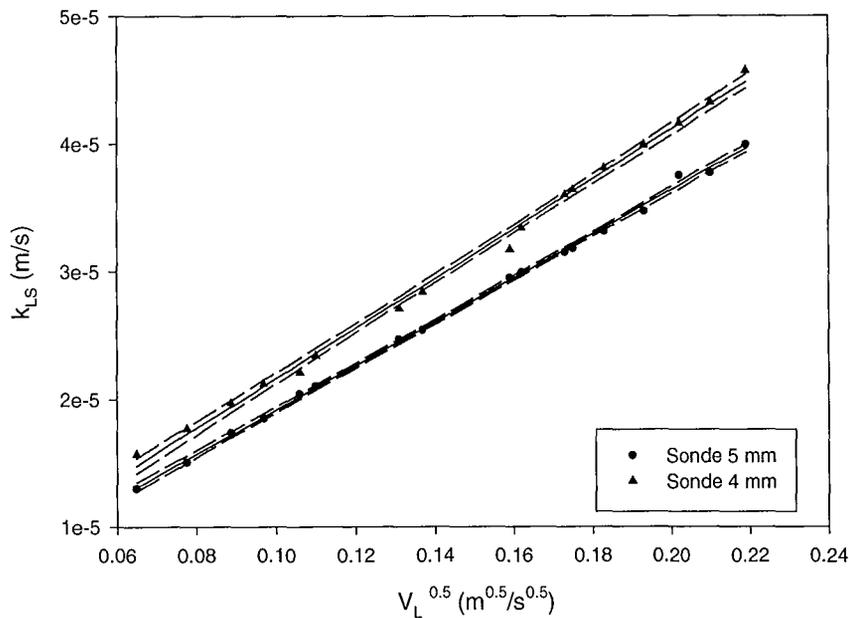


Figure A4.2 : Courbes d'étalonnage k_{LS} vs $V_L^{0.5}$ en milieu liquide et intervalle de confiance à 95 % (en pointillés).

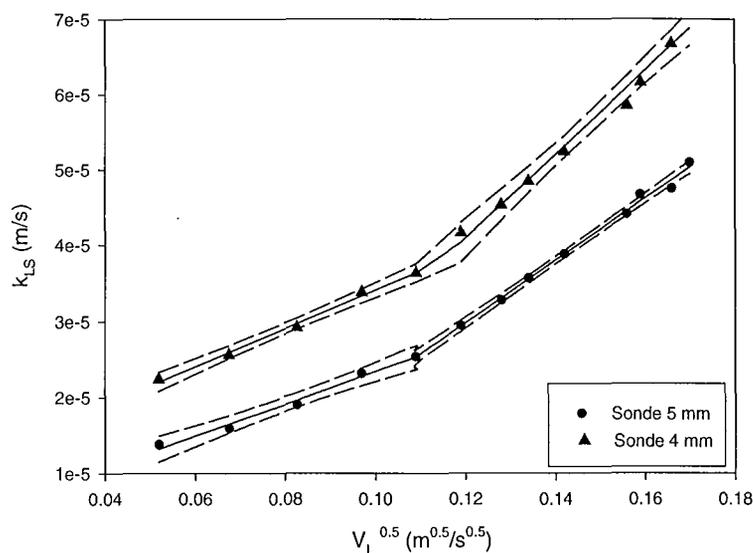


Figure A4.3 : Courbes d'étalonnage k_{LS} vs $V_L^{0.5}$ en lit fixe pour la sonde de 5 mm et intervalle de confiance à 95 % (en pointillés).

1.4 Erreur sur la surface de la sonde.

L'erreur sur l'aire de transfert peut être importante. En effet, l'aire est calculée en considérant la sonde comme étant une sphère dont une partie ne contribue pas au transfert de matière (voir Figure 2.4a au chapitre II). Par ailleurs, nous ne pouvons quantifier la rugosité de la sonde qui augmente la surface (Young et Van Vliet, 1988, Dawson et Trass, 1972). Nous pensons que l'erreur peut atteindre 25 % de la surface réelle (voir chapitre IV).

Plusieurs éléments permettent de négliger cette erreur :

- Nous utilisons toujours la même valeur de l'aire dans nos calculs y compris lors de l'étalonnage.
- Lors de l'activation, une couche d'oxyde se dépose sur la sonde. Lorsque les mesures débutent, la sonde est noire et l'état de la sonde ne varie plus ou peu après l'activation. Il serait donc inutile de connaître la surface exacte de la sonde avant activation.
- Dans toute cette étude, nous ne nous sommes jamais intéressé à la valeur absolue du coefficient de transfert k_{LS} ; nous comparons des valeurs pour différentes conditions hydrodynamiques.

L'erreur sur la surface de transfert ne nous paraît pas primordiale dans cette étude et sera omise par la suite.

1.5 Effet de la pression.

Nous avons calculé dans l'annexe A.8 du chapitre IV la solubilité de l'oxygène dans une solution de NaCl à 4 % en poids à 23°C : $C_0 = 0.22 \text{ mol/m}^3$. La température est contrôlée à deux dixièmes près. Nous utilisons cette valeur tout au long de nos calculs.

Pour être totalement rigoureux sur le calcul de C_0 , il faudrait prendre en compte la pression hydrostatique dans la colonne au point de mesure (la solubilité augmente quand la pression augmente) et le fait que la solution pénètre la colonne avec une concentration correspondant à la pression de 1 atm. Cela entraîne une erreur systématique.

Un bilan de matière permet de calculer l'erreur sur la concentration. L'équation (2.9) du chapitre II et l'annexe A.6 montrent que la concentration C_0 dépend de $k_L a$. Nous avons utilisé une vitesse de 0.03 m/s, et $k_L a = 0.036 \text{ s}^{-1}$ en lit fluidisé, $k_L a = 0.030 \text{ s}^{-1}$ dans le franc-bord ; la rétention gazeuse a été estimée par la corrélation de Razumov (in Catros, 1986) en lit triphasique et les corrélations de Wang et Heijnen (in Catros, 1986) en colonne à bulles. La rétention de gaz calculée est 1 et 3 % suivant la corrélation. Les résultats ne sont pas affectés par une telle différence. L'erreur diminue quand $k_L a$

diminue. La rétention de solide est obtenue par l'équation suivante en considérant une hauteur de lit de 0.6 m :

$$\varepsilon_s = \frac{M_s}{\rho_s H_s S} \quad (\text{A4.6})$$

Le fait de choisir des valeurs de k_{La} maximales correspondant au modèle d'écoulement piston est une façon de maximiser l'erreur.

La figure A4.4 présente la concentration d'oxygène dissous dans la solution en fonction de la hauteur quand on prend en compte la pression. L'erreur dans un lit de 0.6 m avec une colonne à bulles de 1.1 m au-dessus est inférieure à 7 %.

Encore une fois, le but de ce travail n'est pas l'obtention de valeurs précises des coefficients de transfert, mais une comparaison de valeurs dans différentes conditions hydrodynamiques. L'effet de la pression a également un effet sur les rétentions de gaz et sur k_{La} . En négligeant les variations de ces valeurs le long de la colonne, une erreur aléatoire est additionnée. Nous nous sommes affranchis de l'effet de la pression en comparant des mesures réalisées à la même hauteur dans la colonne et en réalisant l'étalonnage au niveau correspondant. Par ailleurs, on remarque que la différence des concentrations que l'on utilise 1 ou 3 % pour la rétention de gaz dans la colonne à bulles est très faible. Il est fort probable que l'effet soit aussi faible si on avait tenu compte de la variation des rétentions avec la hauteur.

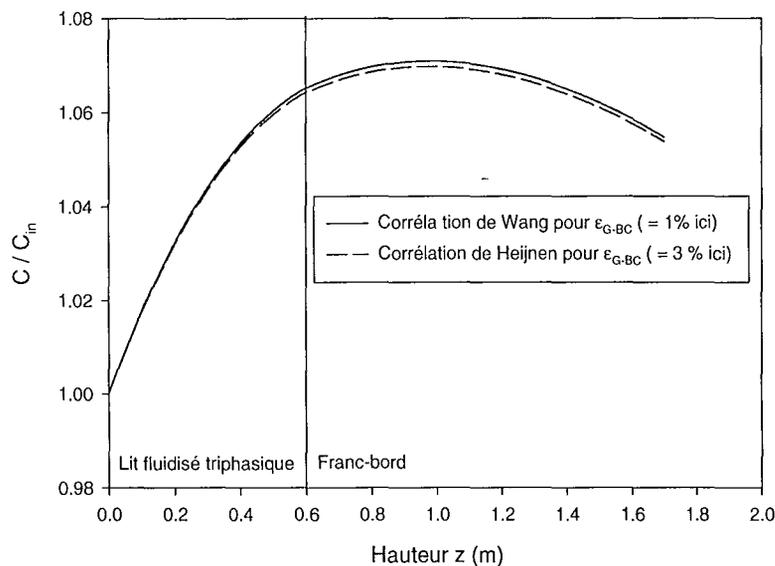


Figure A4.4 : concentration d'oxygène au passage d'air dans une colonne de 1.7 m de hauteur dont 0.6 m sont occupés par un lit triphasique et le reste par une colonne à bulles.

1.6 Conclusion.

Nous nous sommes affranchis des erreurs sur la pression en opérant toujours au même niveau et en utilisant un étalonnage réalisé à ce niveau. L'erreur sur l'aire de la sonde n'est pas prise en compte car l'on cherche à comparer les coefficients de transfert, non à obtenir des valeurs absolues de k_{LS} .

Dans ce cas, une durée d'acquisition de plus de 60 s permet de négliger les erreurs d'acquisition. Les courbes d'étalonnage ont une incertitude de 5 % aux vitesses inférieures à 10 mm/s et inférieure à 2% pour les vitesses supérieures pour un intervalle de confiance à 95 %.

2 Calcul d'erreur sur le coefficient de transfert gaz – liquide $k_{L,a}$.

Nous avons considéré un écoulement piston pour le calcul de $k_{L,a}$. Dans ce cas, $k_{L,a}$ peut être déterminé par l'équation suivante appliquée à plusieurs mesures dans le lit fluidisé.

$$\ln \left(\frac{i_{des}}{i_{abs}} \right) = - \frac{k_{L,a}}{V_L} z \quad (A4.7)$$

Les sources d'erreur sont les suivantes :

- L'erreur sur la hauteur z : on peut supposer qu'elle est nulle : les sondes sont toujours au même niveau fixé par la hauteur des orifices de passage des sondes.
- Nous avons considéré que la pression partielle d'oxygène dans l'azote au cours de la désorption est négligeable.
- L'erreur sur la vitesse est à la fois une erreur aléatoire et systématique. La vitesse intervient dans le calcul de $k_{L,a}$ à partir de la pente déterminée par l'équation (A4.7) : c'est l'erreur aléatoire. L'erreur systématique intervient parce que $k_{L,a}$ est une fonction de V_L .
- L'erreur sur la valeur du courant au passage de l'azote est une erreur aléatoire. Nous n'attendons pas un temps infini pour mesurer le courant. Un programme est utilisé pour calculer le courant limite (voir Annexe A.5).
- Le modèle d'écoulement utilisé pour le calcul introduit une erreur aléatoire. Nous avons choisi le modèle d'écoulement piston. Un modèle à dispersion axiale pourrait être plus approprié.

2.1 Pression partielle d'oxygène dans l'azote.

Par bilan de matière sur l'oxygène, on peut calculer la teneur maximale en oxygène dans l'azote au cours de la désorption.

$$V_G \Delta C_G = -V_L \Delta C_L \quad (A4.8)$$

On utilise $V_L = 0.04$ m/s et $V_G = 0.01$ m/s qui sont des vitesses moyennes utilisées.

Si tout l'oxygène dissous dans le liquide se désorbe dans l'azote, $\Delta C_L = -0.22$ mol/m³. Alors $\Delta C_G = 0.88$ mol/m³ au maximum.

A 23°C sous 1 atm, la concentration d'azote est 41.17 mol/m³. La fraction molaire d'oxygène sera donc au maximum 2 %. Etant donnée la taille de l'équipement, il est fort peu probable que tout l'oxygène se désorbe au passage de l'azote. Par conséquent, la pression partielle sera encore plus faible et on néglige le changement de la pression partielle d'oxygène dans l'azote.

2.2 Erreur sur la vitesse moyenne.

L'erreur provient de l'étalonnage du débitmètre à coude. En particulier, il s'agit d'une erreur systématique due au décalage entre les valeurs du voltmètre et du traceur. La lecture sur le voltmètre se faisait visuellement en attendant assez longtemps pour stabilisation du débit et pour pouvoir prendre une valeur moyenne.

L'erreur relative sur la vitesse moyenne est environ 3 % (voir annexe A.1).

En colonne à bulles, la plupart des corrélations montrent que $k_{L,a}$ est indépendant de V_L (Catros, 1986, V_L n'entre pas en compte dans les corrélations qu'il mentionne). Il en est de même en lit triphasique.

Lorsque V_L est mentionné dans les corrélations, la puissance est inférieure à 1.

Une faible erreur sur V_L n'a donc pas d'effet significatif sur la valeur de $k_{L,a}$.

2.3 Erreur due au calcul du courant limite de désorption.

L'erreur faite sur la valeur du courant limite lors du passage de l'azote est introduite lors du calcul par le programme "SmoothMassT2" (voir l'annexe A.5). Le programme estime la valeur du courant limite lors de la désorption de l'oxygène vers l'azote pour un temps infini à partir des valeurs du courant acquises pendant les derniers 2/3 des 4 minutes que dure le passage de l'azote. Le calcul des paramètres se fait à partir de cinq courbes ajustées sur les points expérimentaux. Les cinq fonctions ont été déterminées en ajustant plusieurs essais expérimentaux : ces cinq fonctions donnaient toujours

les meilleurs résultats. Le courant limite est la moyenne de ces cinq valeurs. Les cinq fonctions sont les suivantes :

- Courbe 1 $y^{0.5} = b + 1/x^2$
- Courbe 2 $y = b + a/x^2$
- Courbe 3 $\ln(y) = b + a/x^2$
- Courbe 4 $1/y = b + a/x^2$
- Courbe 5 $y = b + a \ln(x)/x^2$

Pour évaluer l'erreur due au choix des courbes, nous avons comparé les 5 courbes et la moyenne qui est utilisée pour les calculs. Les figure A4.5a et A4.5b présentent les points $\ln(i_{des}/i_{abs})$ en fonction de la hauteur des électrodes dans le lit pour les cinq différentes courbes utilisées et pour la valeur moyenne pour un lit fluidisé dans un cas sans pulsations et dans un cas avec pulsations. On remarque que les courbes sont très similaires, et que la courbe 3 surestime toujours les valeurs du rapport. Les pentes sont similaires ainsi que les valeurs de l'ordonnée à l'origine. On constate également qu'il n'y a pas de discontinuité au passage du lit fluidisé à la colonne à bulles. Cela nous conforte dans le fait qu'il n'y a pas ou peu de retromélange du franc-bord vers le lit. La différence de la valeur de la pente entre les valeurs calculées avec les cinq courbes et les valeurs individuelles ne dépasse pas 2 %. L'erreur sur l'ordonnée à l'origine est un peu plus importante : l'extrapolation à $z = 0$ conduit à des valeurs proches de 10 %. On peut considérer que l'écoulement est piston dans le lit triphasique.

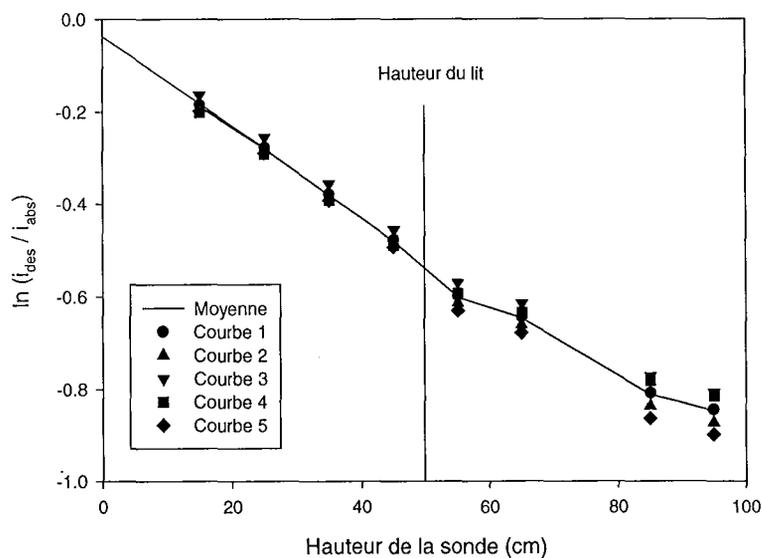


Figure A4.5a : Log du rapport des courant de désorption et absorption pour un système sans pulsations. $V_L = 27$ mm/s, $V_G = 13$ mm/s.

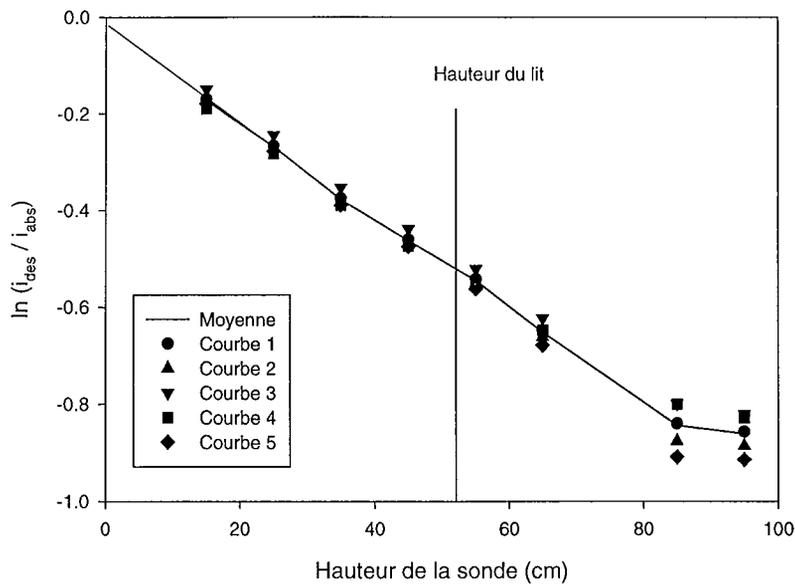


Figure A4.5b : Log du rapport des courant de désorption et absorption pour un système avec pulsations. $V_L = 35-42$ mm/s, $V_G = 13$ mm/s, $f=0.05$ Hz. On a le même type de courbe avec une fréquence plus élevée.

Les figures A4.6a et A4.6b présentent les mêmes courbes que précédemment mais dans le cas où le régime piston existe. On remarque que le calcul de i_{des} n'est pas aussi précis lors du régime piston solide. Nous avons délibérément montré les deux cas de figure où l'accord entre les valeurs de i_{des} par les trois courbes est satisfaisant et où les trois courbes donnent des valeurs très différentes pour i_{des} . Cela est dû aux fortes fluctuations du transfert qui ont lieu lors du passage successif de zones riches en gaz et particules et de zones liquides (ces pistons n'affectant pas toutes les sondes de la même façon). Tous les points obtenus dans le lit sont alignés (même si les valeurs des sondes supérieures s'éloignent de la valeur moyenne), il n'y a donc pas de changement de modèle d'écoulement ou de rétro-mélange entre la partie basse du lit où les sondes ne sont pas affectées par les pistons et la partie haute du lit où les pistons apparaissent. Pour réduire l'erreur sur le courant lors du régime piston solide, on peut lisser la courbe artificiellement ou faire une acquisition du courant de désorption pendant une durée plus importante. Pour notre part, nous avons retiré deux des cinq courbes qui donnaient des valeurs aberrantes.

Sur les trois courbes restantes, la différence de pente est plus importante qu'en lit fluidisé. Par ailleurs l'extrapolation des courbes à $z = 0$ peut atteindre des valeurs de 30 %, ce qui n'est plus négligeable. Il se peut que le modèle de l'écoulement piston ne convienne pas dans ce cas.

On remarque également que le passage du lit à la colonne à bulles est marqué par une discontinuité, ce qui nous amène à dire que les phénomènes sont plus complexes et qu'il est probable qu'il y ait du rétro-mélange lorsque le lit de particules s'effondre.

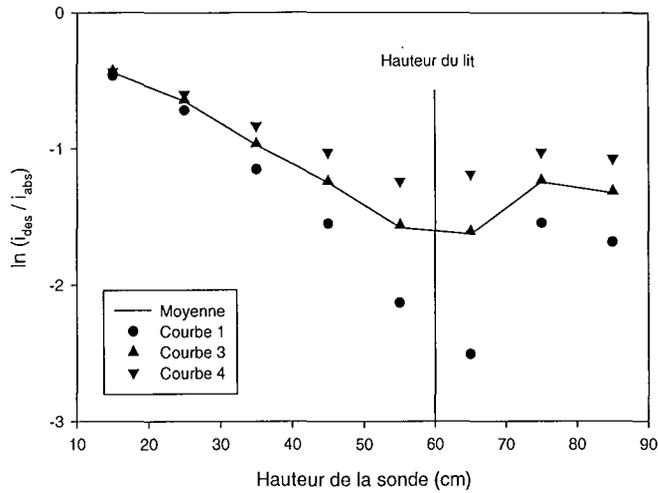


Figure A4.6a : Log du rapport des courant de désorption et absorption pour un système en régime piston solide. $V_L = 29$ mm/s, $V_G = 3.7$ mm/s. Pistons forts.

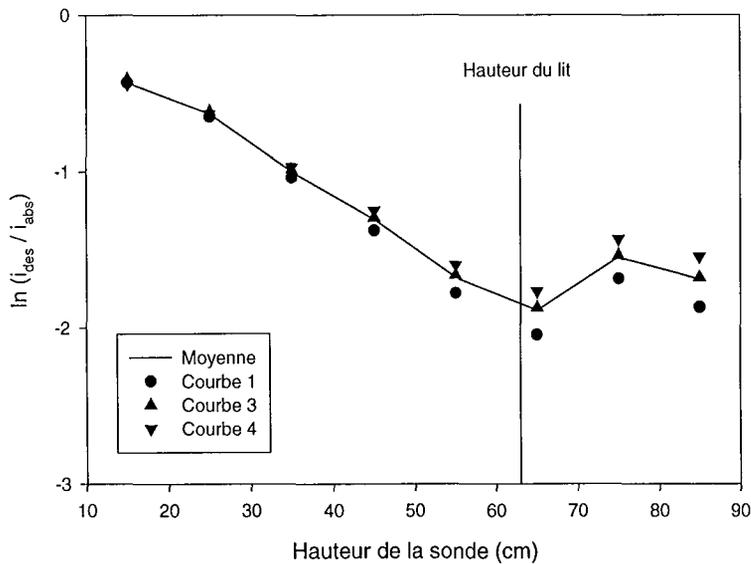


Figure A4.6b : Log du rapport des courant de désorption et absorption pour un système en régime piston solide. $V_L = 29$ mm/s, $V_G = 7.6$ mm/s. Pistons moyens.

2.4 Erreur sur l'utilisation du modèle d'écoulement.

Le bilan de matière lors du passage de l'azote en tenant compte de la dispersion axiale s'écrit :

$$D_z \frac{d^2 C}{dz^2} - V_L \frac{dC}{dz} - k_L a C = 0 \quad (\text{A4.9})$$

Les conditions aux limites sont :

$$\left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=H} = 0 \quad (\text{A4.10a})$$

$$V_L C(z = 0^-) = V_L C(z = 0^+) - D_Z \left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=0} \quad (\text{A4.10b})$$

La solution de l'équation (A4.9) est :

$$C = B_1 e^{nz} + B_2 e^{mz} \quad (\text{A4.11})$$

avec

$$n = \frac{V_L}{2D_Z} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4k_L a D_Z}{V_L^2}} \right) \quad (\text{A4.12a})$$

$$m = \frac{V_L}{2D_Z} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4k_L a D_Z}{V_L^2}} \right) \quad (\text{A4.12b})$$

$$B_1 = \frac{V_L C_0}{V_L \left(1 - \frac{n}{m} e^{(n-m)L} \right) - D_Z n (1 - e^{(n-m)L})} \quad (\text{A4.12c})$$

$$B_2 = \frac{V_L C_0}{V_L \left(1 - \frac{m}{n} e^{(m-n)L} \right) - \frac{D_Z}{m} (1 - e^{(m-n)L})} \quad (\text{A4.12d})$$

$k_{L,a}$ et D_Z sont estimés pour minimiser la fonction S définie par :

$$S = \sum \left(\ln \left(\frac{i_{des}}{i_{abs}} \right)_{mesuré} - \ln \left(\frac{C}{C_{in}} \right)_{calculé} \right)^2 \quad (\text{A4.13})$$

Pour un modèle d'écoulement piston, les valeurs de $k_{L,a}$ pour une vitesse de liquide de l'ordre de 40 mm/s et une vitesse de gaz de 15 mm/s sont environ 0.036 s^{-1} en lit triphasique et 0.03 s^{-1} en colonne à bulles.

D'après les corrélations choisies dans Catros (1986), les valeurs de D_Z sont négligeables en lit triphasique et sont de l'ordre de $5e-3 \text{ m}^2/\text{s}$ (Badura, Cova, Decwer) en colonne à bulles. Nous avons représenté sur la figure A4.7a $k_{L,a}$ et la somme S définie par l'équation (A4.13) pour diverses valeurs de D_Z en lit triphasique et en colonne à bulles.

On remarque que la valeur de $k_{L,a}$ augmente lorsque D_Z diminue, donc lorsque l'on s'approche de l'écoulement piston. $k_{L,a}$ et D_Z ne sont pas indépendants et il faudrait optimiser le calcul pour trouver les deux valeurs indépendamment. Pour le lit triphasique, S est minimum pour un D_Z minimum ($D_Z = 0.000105 \text{ m}^2/\text{s}$, $k_{L,a} = 0.0336 \text{ s}^{-1}$). Cela montre que le modèle piston est raisonnable en lit triphasique. Pour la colonne à bulles, on a les mêmes tendances et S est minimum pour $D_Z = 0.0009 \text{ m}^2/\text{s}$ et alors $k_{L,a} = 0.033 \text{ s}^{-1}$.

Nous avons pris un exemple en régime piston triphasique : pour $V_L = 29 \text{ mm/s}$ et $V_G = 7.6 \text{ mm/s}$, la valeur de $k_{L,a}$ calculée dans le lit avec le modèle de l'écoulement piston est $k_{L,a} = 0.919 \text{ s}^{-1}$. La valeur du coefficient de transfert dans la colonne à bulles au-dessus du lit est $k_{L,a} = 0.04 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur reste une estimation car on a seulement deux sondes dans la colonne à bulles. En utilisant le modèle de la dispersion axiale, $k_{L,a}$ diminue de 0.11 à 0.083 s^{-1} quand D_Z diminue de 0.005 à $0.008 \text{ m}^2/\text{s}$ (voir la figure A4.7b). La valeur de D_Z correspondant à une valeur de $k_{L,a} = 0.919 \text{ s}^{-1}$ est environ $0.0014 \text{ m}^2/\text{s}$, ce qui est plus élevée que la valeur de D_Z en colonne à bulles sans régime piston solide. Le rétro mélange est plus vif que dans un système sans pistons solides, mais il reste plus faible que les valeurs calculées par corrélations. La figure A4.7c représente aussi les valeurs de D_Z , $k_{L,a}$ et la somme S définie par l'équation (A4.13) pour la colonne à bulles. On remarque que S atteint un minimum pour $D_Z = 0.03 \text{ m}^2/\text{s}$, alors $k_{L,a} = 0.0832 \text{ s}^{-1}$. L'erreur avec la valeur calculée en ne prenant pas en compte la dispersion axiale est très importante : ce qui est normal vu le régime fortement hétérogène (trains de bulles dans le liquide).

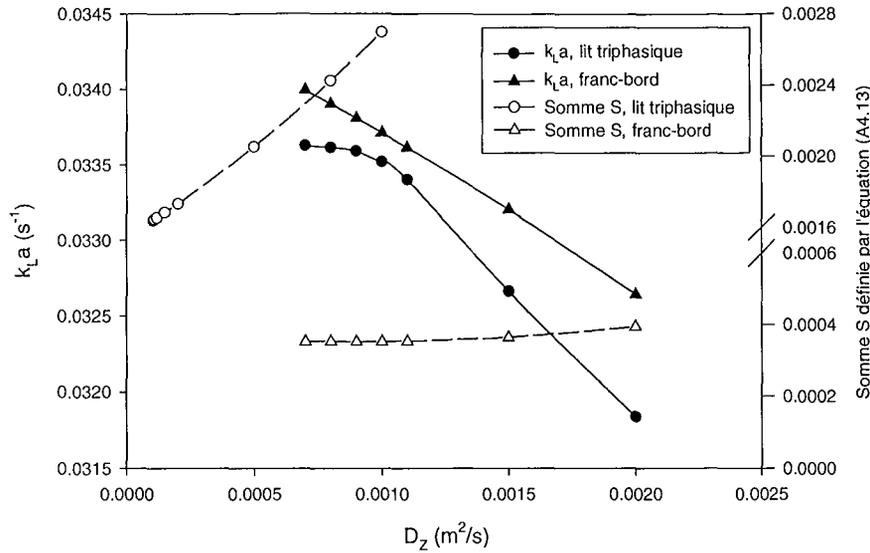


Figure A4.7a : Valeurs de $k_{L,a}$ et de la somme S définie par l'équation (A4.13) en fonction de D_z pour un lit triphasique. $V_L = 42$ mm/s, $V_G = 13$ mm/s. Sans pulsations.

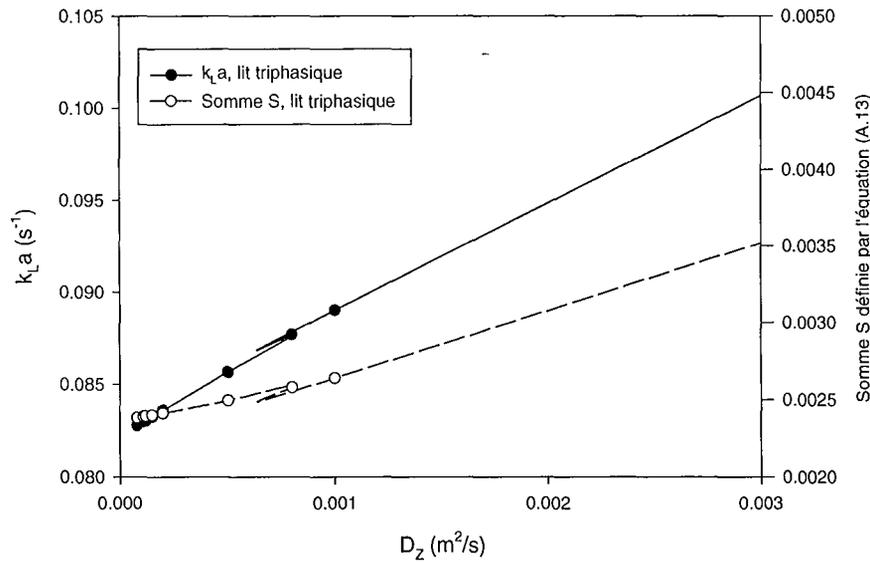


Figure A4.7b : Valeurs de $k_{L,a}$ et de la somme S définie par l'équation (A4.13) en fonction de D_z pour un lit triphasique. $V_L = 29$ mm/s, $V_G = 7.6$ mm/s. Régime piston solide.

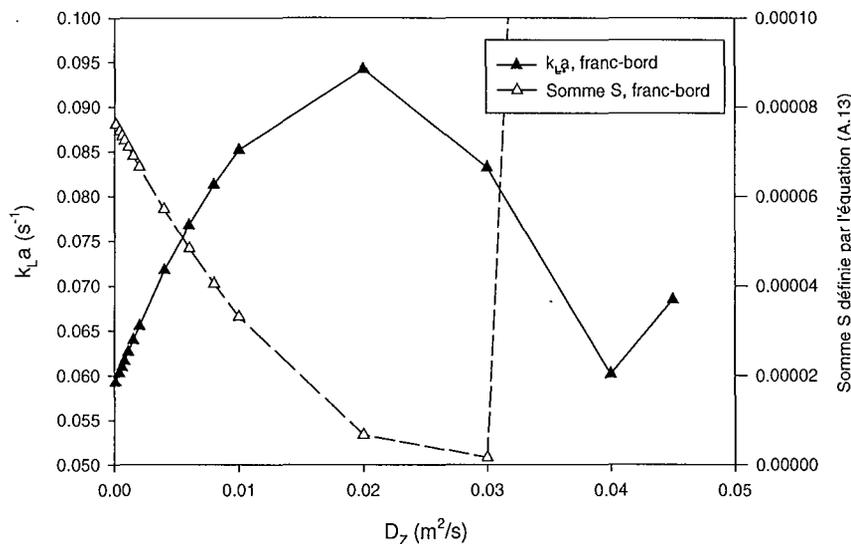


Figure A4.7c : Valeurs de k_{La} et de la somme S définie par l'équation (A4.13) en fonction de D_z pour le franc-bord. $V_L = 29$ mm/s, $V_G = 7.6$ mm/s. Régime piston solide.

Conclusion.

En lit fluidisé, en utilisant le modèle d'écoulement piston, la valeur de k_{La} est 0.036s^{-1} pour les mêmes vitesses de gaz et liquide alors que l'on a trouvé $k_{La} = 0.033\text{s}^{-1}$ lorsque le calcul est fait en tenant compte de la dispersion axiale. L'erreur sur k_{La} est 7 % quand on ne prend pas en compte la dispersion axiale. Cependant, plusieurs observations nous conduisent à penser que cette erreur devrait être plus faible.

- Lorsque nous extrapolons les courbes $\ln(i_{des}/i_{abs})$ à $z = 0$ pour le lit triphasique, l'ordonnée est très proche de 0. Cela signifie que le rétro-mélange est négligeable dans le lit fluidisé. Plusieurs références dont Catros (1986) et Nore (1992) ont également montré que, pour un lit de particules de forte densité, le modèle de l'écoulement piston s'applique.
- Dans le franc bord, on obtient $k_{La} = 0.0326\text{s}^{-1}$ en utilisant $D_z = 0.0025\text{m}^2/\text{s}$ (valeur obtenue par corrélations de Cova in Catros). L'erreur commise en ne prenant pas en compte la dispersion axiale est environ 10 %. Cependant, on remarque que le passage du lit au franc bord n'est pas marqué par un changement de pente important (voir les figures A4.5) : ce qui plaide en la faveur du modèle piston. Il est en général admis (Catros, 1986, Nore, 1992) que le modèle de dispersion axiale s'applique mieux en colonne à bulles. Nous pensons que les vitesses de gaz utilisées dans le cas de cette étude sont assez faibles pour être dans un cas intermédiaire.

2.5 Conclusion.

Les sources d'erreurs sur la valeur de k_{La} ne sont pas directement appliquées sur le coefficient de transfert, mais interviennent dans le calcul de celui-ci. Nous avons montré que les erreurs provenant de la pression partielle d'oxygène et de la vitesse de liquide sont négligeables.

Les deux erreurs susceptibles de poser problème sont le choix des courbes dans le calcul du courant limite de désorption et le choix du modèle d'écoulement. Nous avons montré qu'avec un lit fluidisé traditionnel, l'erreur due à ces deux paramètres est faible. Du moins, on peut ne pas en tenir compte lorsque l'on compare les coefficients de transfert.

Par contre, pour le régime piston solide, le calcul du courant limite et le choix du modèle d'écoulement est délicat à cause du caractère fortement fluctuant de l'hydrodynamique. Nous pensons qu'une étude beaucoup plus approfondie serait nécessaire pour la mesure du coefficient de transfert

$k_{L,a}$. En outre, il est fort probable qu'une sonde fixe ne soit pas représentative du mouvement des particules. Les résultats de l'effet du régime piston sur le transfert de matière décrits dans le chapitre III, paragraphe 10, sont, par conséquent, à prendre avec beaucoup de précautions.

3 Calcul d'erreur sur les mesures de vitesse par le LDA.

Les causes d'erreur dans la mesure de la vitesse par LDA sont multiples. Nous considérons que l'orientation de la polarisation et la réception sur la fibre optique sont correctement mises en place. Les différentes sources d'erreur sont les suivantes.

- Si les particules contenues dans le liquide ne suivent pas l'écoulement, la mesure de la vitesse des particules n'est pas représentative de celle du liquide. Les particules utilisées dans le cas présent sont des poussières naturellement présentes dans la solution ou du talc. Dans les deux cas, la taille et la densité des particules par rapport à celle de la solution liquide est très faible et l'on considère que les particules suivent l'écoulement liquide.
- L'erreur engendrée si la largeur de la bande passante est trop petite. On s'affranchit de cette erreur en s'assurant que la bande passante a une largeur au moins égale à 5σ (où σ est l'écart-type standard du signal) et en choisissant une fréquence de décalage appropriée.
- La résolution du processeur de signal. C'est une erreur aléatoire.
- La stabilité de la cellule de Bragg (erreur aléatoire).
- L'erreur d'échantillonnage.

Du fait du grand nombre de valeurs échantillonnées, on peut utiliser la méthode décrite au début de l'annexe et l'équation (A4.1).

3.1 Erreur due à la résolution du processeur.

C'est une erreur qui est causée par l'horloge interne du processeur. Elle est donnée par :

$$EA_1 = \frac{N_C}{N_C - \tau_C f_M} - 1 \quad (A4.14)$$

où N_C est le nombre de cycles utilisés pour estimer la fréquence du signal. $N_C = 8$.
 τ_C est l'intervalle de temps d'échantillonnage de l'horloge interne. $\tau_C = 2.10^{-9}$ s.
 f_M est la fréquence maximale que l'on peut atteindre lors des mesures. $f_M = 0.9$ MHz.

Alors $EA_1 = 2.25.10^{-5}$. L'erreur est négligeable.

3.2 Erreur due à la cellule de Bragg.

L'erreur est donnée par le fabricant : 0.25% de la fréquence de décalage (dans notre cas 0.4 MHz). $EA_2=0.0025$. L'erreur sur la fréquence de décalage est 0.001MHz. La vitesse est calculée à partir de la fréquence de décalage f_D et la fréquence acquise f_A : elle est égale à $V_L = (f_A - f_D) * D_f$ avec $D_f = 1.4276e-6$ m. Une erreur de 0.025 % sur la fréquence de décalage entraîne une erreur de $2*5e-7=1e-6$ m/s sur la vitesse. L'erreur maximale sur la vitesse (en considérant $V_L=1$ mm/s) est 0.1 %.

3.3 Echantillonnage.

Comme pour $k_{L,S}$, on peut calculer l'erreur due à l'échantillonnage à partir de l'équation (A4.5) . La figure A4.8 représente l'erreur E suivant la durée d'acquisition. A partir de 40s d'acquisition, l'erreur E est inférieure à $1e-5$ donc négligeable. Nous avons fait des acquisitions sur 2 minutes : l'erreur d'échantillonnage est par conséquent négligeable.

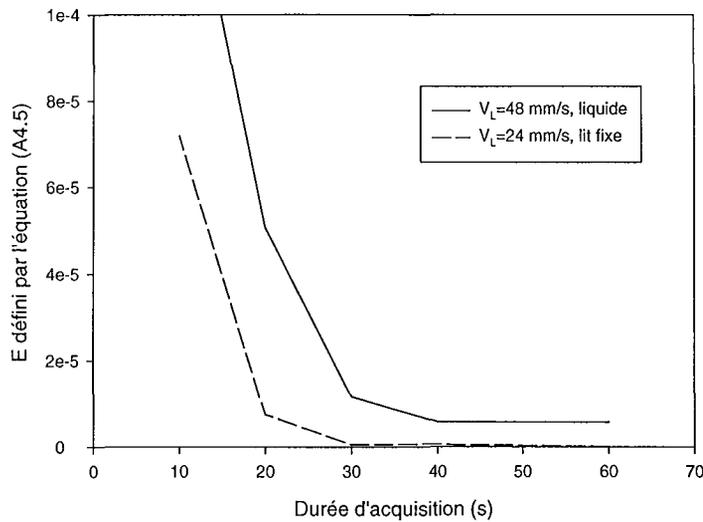


Figure A4.8 : Erreur E définie par l'équation A4.5 pour la mesure de la vitesse en fonction de la durée d'acquisition.

On peut également utiliser la méthode statistique pour calculer l'incertitude d'échantillonnage. L'erreur d'échantillonnage introduite dans l'équation (A4.1) est estimée de la façon suivante.

$$EA_3 = \sqrt{\frac{\sigma^2}{N_s}}$$

où N_s est le nombre de valeurs indépendantes acquises.

σ est la déviation standard. Elle est fournie par le processeur. σ est au maximum 0.003 m/s pour une vitesse inférieure à 0.05 m/s, soit environ 10 % pour une vitesse intermédiaire.

On distingue deux modes d'échantillonnage dans l'étude présente.

Lorsque la vitesse est mesurée sans autre but, l'échantillonnage se fait de façon aléatoire, à chaque fois qu'une particule traverse le volume de mesure.

Pour les mesures de vitesse servant à la modélisation du transfert de matière et de chaleur, la fréquence d'acquisition est forcée. Lorsqu'aucune particule ne traverse le volume de mesure pendant la période d'acquisition, la vitesse acquise est celle de la période précédente. L'échantillonnage de N_s valeurs ne correspond donc pas à N_s observations indépendantes. Nous avons essayé de minimiser l'erreur en prenant comme fréquence d'acquisition une fréquence deux fois plus faible que la fréquence d'échantillonnage mesurée quand l'échantillonnage se fait de façon aléatoire. Dans ces conditions, on obtient 6 à 20 % de points répliqués des vitesses précédentes.

L'acquisition se fait sur 6000 ou 15000 points. Le nombre d'échantillons indépendants est alors 4800 ou 12000. Nous choisissons l'échantillonnage sur 6000 points pour calculer l'erreur maximale.

$$EA_3 = \sqrt{\frac{0.003^2}{4800}} = 0.00004 \text{ m/s.}$$

On considère que cette erreur est négligeable.

3.4 Erreur d'échantillonnage se rapportant sur la valeur de la vitesse.

L'erreur sur le nombre de mesures indépendantes se rapporte également sur la valeur de la vitesse calculée. Lorsqu'aucune particule n'a traversé le volume de mesure pendant la durée de l'acquisition t_j , la vitesse précédente est utilisée. L'erreur maximale serait atteinte si la vitesse réelle de tous les

points « sans particule » était nulle. Alors si 20 % des points ne sont pas indépendants, on a surestimé la vitesse de 20 %. Cependant, il est raisonnable de supposer que la vitesse d'un point non indépendant est comprise dans l'intervalle de vitesse déjà acquis. Nous avons montré au paragraphe 3.4 que l'erreur sur la vitesse due directement à l'échantillonnage est $1.96 \cdot 4e-5$ m/s sur une vitesse minimale de 0.01 m/s, soit 0.8% de la vitesse moyenne. Pour 20 % des points non indépendants, l'erreur sur la vitesse moyenne sera $0.2 \cdot 0.008 = 0.16$ %. La vitesse maximale utilisée est 50 mm/s, l'erreur sera au maximum 0.08 mm/s (on prendra 0.1 mm/s pour l'évaluation de l'erreur).

L'erreur causée par les points non indépendants pourrait être plus importante lors des pulsations de liquide, au moment de l'échelon de vitesse. Cette erreur est négligeable pour plusieurs raisons :

- Pour visualiser la vitesse lors des pulses, celle-ci est moyennée sur une période (voir chapitre V). Par conséquent, la vitesse utilisée lors des pulsations est une moyenne sur au moins 10 périodes, donc sur 10 points.
- Lors de l'échelon si le volume de mesure ne contient pas de particules, la vitesse enregistrée sera comprise entre la mesure précédente et la mesure suivante, non entre la vitesse maximale et minimale. L'erreur sur un point est donc faible.

Pour être tout à fait rigoureux, lors du calcul de la vitesse moyenne sur une période, nous aurions pu faire un test et si deux points successifs étaient égaux, le second aurait été éliminé. Nous pensons que le fait de faire une moyenne sur au moins dix points réduit considérablement l'erreur.

3.5 Conclusion.

Les mesures de vitesse au LDA ne sont soumises qu'à des erreurs aléatoires. Les équations (A4.1) et (A4.2) résultent pour un intervalle de confiance de 95% en :

$$V_L = \overline{V}_L \pm 0.0002 \text{ m/s} \quad (\text{A4.15})$$

Si l'on considère que la vitesse minimale que l'on puisse atteindre est 5 mm/s, l'erreur est inférieure à 4 %.

Nous avons également vérifié que la vitesse mesurée par le LDA s'accorde à la vitesse moyenne mesurée avec le débitmètre à coudes à 5 % près. Des profils radiaux de vitesse ont été obtenus par LDA et la vitesse moyenne a été comparée à celle calculée par le débitmètre à coudes.

4 Calcul d'erreur sur le flux de chaleur.

4.1 Introduction.

Le flux de chaleur entre un fluide et une thermistance s'écrit :

$$R_c i^2 = h S (T_c - T_f) \quad (\text{A4.16a})$$

Le coefficient de transfert de chaleur h est :

$$h = \frac{R_c i^2}{S (T_c - T_f)} \quad (\text{A4.16b})$$

Avec

$$\ln(R_c(\Omega)) = \frac{A}{T_c(K)} + B \quad (\text{A4.17})$$

où R est la résistance de la thermistance chaude (voir chapitre II, paragraphe 3.3.4).

T_c est la température de la thermistance chaude.

T_f est la température du fluide.

S est la surface d'échange de chaleur.

Dans le domaine de mesures, la relation (A.17), qui correspond à une relation d'étalonnage, peut être linéarisée suivant l'équation (A.18).

$$R_c(\Omega) = A' T_c(K) + B' \quad (\text{A4.18})$$

La valeur mesurée lors des expériences est indirectement R (on mesure une tension et on connaît i qui est une constante). La valeur calculée est donc le coefficient de transfert h.

T_f correspond aussi à une relation du type (A4.17) pour laquelle un étalonnage est indispensable.

Les sources d'erreurs sont mentionnées ci-dessous.

- La surface d'échange. Erreur systématique.
- Les étalonnages de la résistance en fonction de la température. Erreur aléatoire.
- L'étalonnage de la résistance en fonction de la vitesse. Erreur aléatoire.
- Les pertes thermiques. Erreur systématique.

4.2 Erreur sur la surface d'échange.

La thermistance est une sphéroïde de diamètre nominal 0.36 mm. Nous avons pris comme surface d'échange la surface d'une sphère de diamètre 0.36 mm. D'autre part, la thermistance étant fixée au reste de la sonde par une couche de résine, il se peut que toute la surface ne contribue pas à l'échange. Il faudrait au moins prendre en compte une erreur de 10%. Comme pour le transfert de matière, la surface utilisée est toujours la même et contribue en tant que constante multiplicative. La même erreur est toujours répétée, et pour la comparaison de valeurs du transfert dans différentes situations, cette erreur n'entre pas en compte.

4.3 Erreurs sur la résistance (étalonnage R vs T).

La courbe d'étalonnage pour la thermistance chaude montre une erreur de 17 % sur la pente pour un intervalle de confiance de 95 %. C'est une erreur assez importante. On aurait pu réduire cette erreur en ajoutant des points. L'erreur sur cette même courbe est beaucoup plus faible si on regarde au point par point : l'erreur maximum sur un point est environ 0.5 %.

La courbe d'étalonnage pour la thermistance froide montre une erreur de 4 % sur la pente pour un intervalle de confiance de 95 %. L'erreur maximum sur un point est inférieure à 0.2 %.

La figure A4.9 présente les courbes d'étalonnage et les intervalle de confiance à 95 %.

Une cause d'erreur que nous n'avons pas encore mentionnée est la dérive des relations d'étalonnage (dû au vieillissement de la sonde traversée par une intensité « trop forte »). Nous avons par exemple comparé les valeurs de la température avec deux étalonnages réalisés au début et à la fin de la série de manipulations. L'erreur sur T_C serait de 5%. La sonde mesurant la température du fluide (thermistance froide) est traversée par une intensité beaucoup plus faible et l'on peut considérer que la dérive est faible. Afin de minimiser ce genre d'erreur, nous avons utilisé des mesures faites le même jour que les étalonnages, ou des mesures effectuées juste avant l'étalonnage.

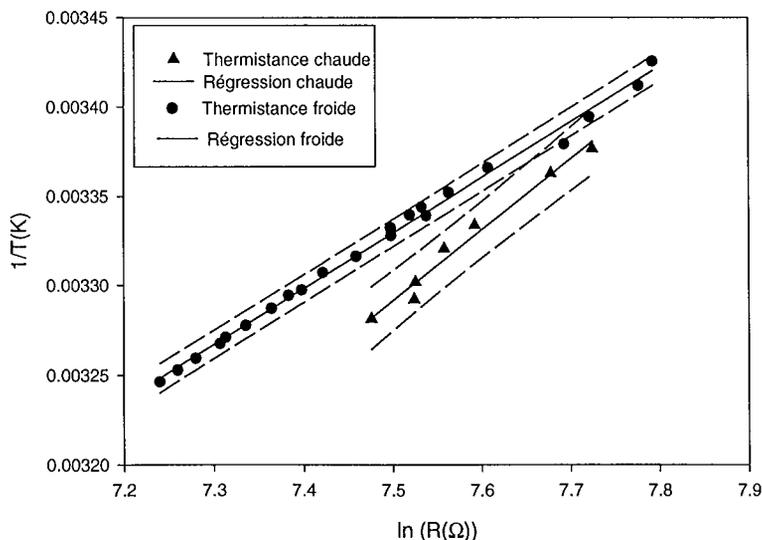


Figure A4.9 : Courbes d'étalonnage des thermistances chaudes et froides. Intervalle de confiance à 95 %.

4.4 Erreur sur la valeur du coefficient h en fonction de la vitesse de liquide.

La courbe d'étalonnage montre une erreur de 15 % sur la pente pour un intervalle de confiance de 95 %. L'équation de Drake prise en compte pour la comparaison (équation 6.10a) est comprise dans l'intervalle de confiance à 95 % pour les vitesses considérées. Les courbes de 95 % d'intervalle de confiance sur chaque point individuel montre une erreur maximale de 3 %. La figure A4.10 présente la corrélation entre le coefficient h et la vitesse pour la sonde en milieu liquide.

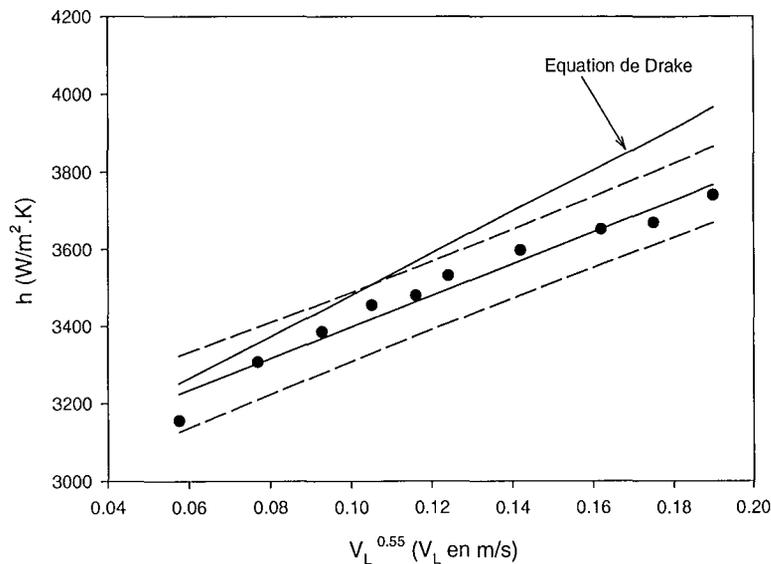


Figure A4.10 : Corrélation entre le coefficient de transfert h et la vitesse. Intervalle de confiance à 95 %.

4.5 Prise en compte de la résistance de la couche de verre recouvrant la thermistance.

Del Pozo (1992) a mis au point une technique pour calculer la résistance de la couche protectrice de la thermistance. Cette résistance devait être prise en compte pour le calcul précis du coefficient de transfert h .

Du fait du rapide temps de réponse annoncé par le fabricant (14 ms), nous avons supposé que cette résistance était négligeable. Il existe une erreur due à la couche de verre, même s'il est raisonnable de négliger la résistance de la couche. La figure A4.11 est un schéma de la thermistance. On utilise la différence de température ($T_T - T_F$) pour calculer le flux et on devrait vraiment utiliser ($T_1 - T_F$). on introduit une petite erreur supplémentaire.

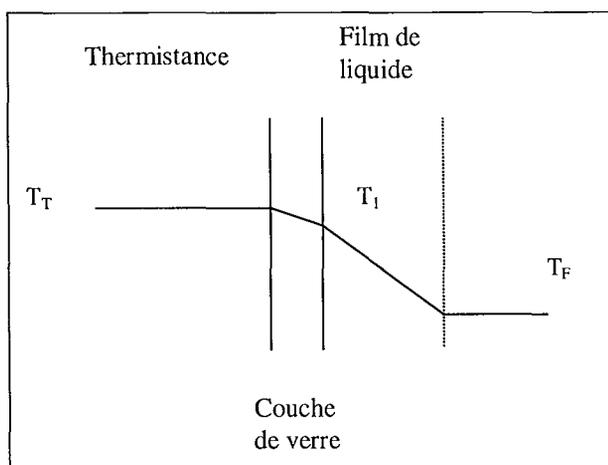


Figure A4.11 : Schéma des profils de température autour de la thermistance.

4.6 Conclusion.

Les résultats présentés dans le chapitre VII ont été réalisés avec les étalonnages correspondants aux mesures. On peut donc considérer que l'erreur sur la dérive de l'étalonnage est minimisée.

Une erreur existe qui correspondrait à l'incertitude sur les étalonnages, celle ci correspond à environ 3 %.

Annexe A.5. Programme de calcul du courant limite lors du passage de l'air et de l'azote.

```

! This programme smooths the data obtained by acquisition      !
! It calculates the average value for the air on the first 1/3  !
! part of the file and the infinite value for nitrogen by linear !
! regression on the last 1/3 part of the file                  !
! The functions used to fit the part corresponding             !
! to the addition of nitrogen has been found by fitting curves to !
! experimental data with Table Curve.                          !

! There is one summary file for each file, it is called filename.txt !
! and it gives the height of the electrode and the ratio air/nitrogen!
! and the average values for air and nitrogen
!
!
use msflib

implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
implicit character*100 (f)

character*1 ftab
integer(2) nb_of_columns, intt2
real*8, allocatable:: y(:,:)
real*8, allocatable:: y_column(:)
real*8, allocatable:: x(:)
real*8, allocatable:: xreg(:)
real*8, allocatable:: yreg(:)
real*8, allocatable:: y_smooth(:)
real*8, allocatable:: y_sum(:,:)
real*8 xnb_of_lines
real*8 coef(15), zero(15)
integer(2), allocatable:: ibuffer(:)

character*80 fdummy

dimension file_name_input_tab(500)
dimension file_name_output_tab(500)
dimension air(12)
dimension azote(12)
dimension ratio_N2_air(12)
dimension sy(12)
dimension yreg_inf(12,5)

ftab = char(9)

nb =12
f = 'c:\windows\temp\smooth.par'
intt2 = RUNQQ('c:\fortran\release\dialog2', 'smooth')
open(nb, file=f,form='formatted',blocksize=4096)
read(nb, '(a80,g14.7)') fdummy, acquisition_frequency
read(nb, '(a80,g14.7)') fdummy, xnb_average ; nb_average =nint(xnb_average)
close(nb)

nb = 12
f = 'c:\windows\temp\filesel.txt'
open(nb, file=f,form='formatted',blocksize=4096)

```

```

read(nb,*) nb_selected_files
number_of_files=nb_selected_files
  do i = 1 , number_of_files
    read(nb,'(a)') fint
    file_name_input_tab(i)= (fint)
    read(nb,'(a)') fint
    file_name_output_tab(i)=(fint)
  enddo
close(nb)

      do i_files = 1, number_of_files
if (i_files > 1) then
  deallocate(y)
  deallocate(x)
  deallocate(xreg)
  deallocate(yreg)
  deallocate(y_column)
  deallocate(y_smooth)
  deallocate(y_sum)
endif

file_name_input= file_name_input_tab(i_files)
file_name_output= file_name_output_tab(i_files)

!on change le nom des fichiers pour le résumé
ind=index(file_name_input, '.')
file_summary=file_name_input(1:ind-1)
length=len_trim(file_summary)
file_summary=file_summary(1:length)//'.txt'

nmb=12
file_name_summary=file_summary !prepare file for summary data
open(nmb, file=file_name_summary,access='append',form='formatted')
f1 = 'hauteur (cm)'
f1 = adjustl(f1)
f2 = 'ratio azote/air'
f3 = 'moyenne air'
f4 = 'moyenne azote1'
f5 = 'moyenne azote2'
f6 = 'moyenne azote3'
f7 = 'moyenne azote4'
f8 = 'moyenne azote5'

write(nmb, '(15a)') f1,ftab,f2,ftab,f3,ftab,f4,ftab,f5, &
& ftab,f6,ftab,f7,ftab,f8
Close(nmb)

!read data file
nbin = 12
Open(nbin, file=file_name_input, Form='Binary', blocksize=16384)
read(nbin) xnb_of_lines
nb_of_lines=nint(xnb_of_lines)
read(nbin) nb_of_columns
do j = 1 , nb_of_columns
  read(nbin) zero(j)
  read(nbin) coef(j)
enddo !j

allocate (ibuffer(nb_of_lines))
allocate (y(nb_of_columns,nb_of_lines))

```

```

allocate (y_column(nb_of_lines))
allocate (y_smooth(nb_of_lines))
allocate (x(nb_of_lines))
allocate (xreg(nb_of_lines))
allocate (yreg(nb_of_lines))

do k = 1, nb_of_columns
read(nbin) ibuffer
xcoef = coef(k)
xzero = zero(k)
do i = 1, nb_of_lines          ! change le signe
y(k,i) = -1*xcoef * (ibuffer(i) + xzero)
enddo !i
enddo !k
Close(nbin)
deallocate (ibuffer)

! on crée le vecteur temps x
do i=1, nb_of_lines
x(i)=i/acquisition_frequency
enddo !i

! on calcule les moyennes pour le nouveau fichier
n_summary=nb_of_lines/nb_average
allocate (y_sum(nb_of_columns+1,n_summary))
i=0

do k=1,n_summary
sy=0.
sx=0.
do j=1,nb_average
i=i+1
sx=sx+x(i)
do i_col=1,nb_of_columns
sy(i_col)=y(i_col,i)+sy(i_col)
enddo !i_col
enddo !j
x(k)=sx/dbl(nb_average)
y_sum(nb_of_columns+1,k)=sx/dbl(nb_average)
do i_col=1,nb_of_columns
y_sum(i_col,k)=sy(i_col)/dbl(nb_average)
enddo !i_col
enddo !k

nb_of_lines=n_summary
nb_of_columns=nb_of_columns+1

! on donne le nombre de lignes et le smoothing factor
npoints=nb_of_lines
smoothing_factor=1

! on enlève le bruit
do k =1, nb_of_columns-1      !process data 1 column at a time
do i = 1, nb_of_lines      ! form a single column
y_column(i) = y_sum(k,i)
enddo !i

call smooth (npoints,x,y_column,smoothing_factor, y_smooth)

do i=1, nb_of_lines
y_sum(k,i)=y_smooth(i)

```

```

        y(k,i)=y_smooth(i)
    enddo !i

! on calcule la moyenne pour l'air
    nb_air=int(nb_of_lines/3)
    s=0
    do i=1, nb_air
        s=s+y_smooth(i)
    enddo !i

    air(k)=s/nb_air

! on calcule la moyenne pour l'azote

!régression linéaire xf1:y0.5=b+a/x2
!régression linéaire xf2:y=b+a/x2
!régression linéaire xf3:lny=b+a/x2
!régression linéaire xf4:1/y=b+a/x2
!régression linéaire xf5:y=b+a(lnx)/x2

! on calcule la regression linéaire sur le dernier tiers des données
    nb_azote= int(2*nb_of_lines/3)
    nb_reg=nb_of_lines-nb_azote

! on crée le vecteur des abscisses
    do i=nb_azote,nb_of_lines
        xreg(i)=1/(x(i)*x(i))
    enddo !i

! on crée le fichier des y et on calcule les paramètres a et b
! y=ax+b, et on calcule yreg,infini
    do i=nb_azote,nb_of_lines
        yreg(i)=dsqrt(abs(y(k,i)))
    enddo !i
    call linregsh(nb_azote,nb_of_lines,xreg,yreg, a,b)
    yreg_inf(k,1)=b*b

    do i=nb_azote,nb_of_lines
        yreg(i)=y(k,i)
    enddo !i
    call linregsh(nb_azote, nb_of_lines,xreg,yreg, a,b)
    yreg_inf(k,2)=b

    do i=nb_azote,nb_of_lines
        yreg(i)=dlog(abs(y(k,i)))
    enddo !i
    call linregsh(nb_azote,nb_of_lines,xreg,yreg, a,b)
    yreg_inf(k,3)=exp(b)

    do i=nb_azote,nb_of_lines
        yreg(i)=1/(y(k,i))
    enddo !i
    call linregsh(nb_azote,nb_of_lines,xreg,yreg, a,b)
    yreg_inf(k,4)=1/b

! on crée le vecteur des abscisses
do i=nb_azote,nb_of_lines
    xreg(i)=dlog(abs(x(i)))/(x(i)*x(i))
enddo !I

```

```

! on crée le fichier des y et on calcule les paramètres a et b
! y=ax+b, et on calcule yreg,infini
do i=nb_azote,nb_of_lines
  yreg(i)=y(k,i)
enddo !i
call linregsh(nb_azote, nb_of_lines,xreg,yreg, a,b)
yreg_inf(k,5)=b

! on calcule la moyenne
y_inf=0
do i=1,5
  y_inf=y_inf+yreg_inf(k,i)
enddo
azote(k)=y_inf/5

! on calcule le rapport
ratio_N2_air(k)=azote(k)/air(k)

enddo !k

! output summary data file
nmb=12
file_name_summary=file_summary      !prepare file for summary data
open(nmb, file=file_name_summary,access='append',form='formatted')
write(nmb,'(a, 15(a,g14.7))') '5',ftab,ratio_N2_air(10),ftab,air(10),ftab, &
& yreg_inf(10,1),ftab,yreg_inf(10,2),ftab,yreg_inf(10,3),ftab,yreg_inf(10,4), &
& ftab,yreg_inf(10,5)
write(nmb,'(a, 15(a,g14.7))') '15',ftab,ratio_N2_air(9),ftab,air(9),ftab, &
& yreg_inf(9,1),ftab,yreg_inf(9,2),ftab,yreg_inf(9,3),ftab,yreg_inf(9,4), &
& ftab,yreg_inf(9,5)
write(nmb,'(a, 15(a,g14.7))') '25',ftab,ratio_N2_air(8),ftab,air(8),ftab, &
& yreg_inf(8,1),ftab,yreg_inf(8,2),ftab,yreg_inf(8,3),ftab,yreg_inf(8,4), &
& ftab,yreg_inf(8,5)
write(nmb,'(a, 15(a,g14.7))') '35',ftab,ratio_N2_air(7),ftab,air(7),ftab, &
& yreg_inf(7,1),ftab,yreg_inf(7,2),ftab,yreg_inf(7,3),ftab,yreg_inf(7,4), &
& ftab,yreg_inf(7,5)
write(nmb,'(a, 15(a,g14.7))') '45',ftab,ratio_N2_air(6),ftab,air(6),ftab, &
& yreg_inf(6,1),ftab,yreg_inf(6,2),ftab,yreg_inf(6,3),ftab,yreg_inf(6,4), &
& ftab,yreg_inf(6,5)
write(nmb,'(a, 15(a,g14.7))') '55',ftab,ratio_N2_air(5),ftab,air(5),ftab, &
& yreg_inf(5,1),ftab,yreg_inf(5,2),ftab,yreg_inf(5,3),ftab,yreg_inf(5,4), &
& ftab,yreg_inf(5,5)
write(nmb,'(a, 15(a,g14.7))') '75',ftab,ratio_N2_air(4),ftab,air(4),ftab, &
& yreg_inf(4,1),ftab,yreg_inf(4,2),ftab,yreg_inf(4,3),ftab,yreg_inf(4,4), &
& ftab,yreg_inf(4,5)
write(nmb,'(a, 15(a,g14.7))') '95',ftab,ratio_N2_air(3),ftab,air(3),ftab, &
& yreg_inf(3,1),ftab,yreg_inf(3,2),ftab,yreg_inf(3,3),ftab,yreg_inf(3,4), &
& ftab,yreg_inf(3,5)

close(nmb)

! write demodulated data, in clb format
!find maximum and minimum do each column
do j = 1 , nb_of_columns
  xmax = -1E+32
  xmin = 1E+32
  do i = 1 , nb_of_lines
    If (y_sum(j, i) > xmax) Then
      xmax = y_sum(j, i)
    endif
    If (y_sum(j, i) < xmin) Then
      xmin = y_sum(j, i)
    endif
  enddo ! i
  If (xmax == xmin) Then
    a = 1
  
```

```

        b = xmax
      Else
        a = 32764.d0 * 2.d0 / (xmax - xmin)
        b = 32764.d0 - a * xmax
      End If
      zero(j) = -b
      coef(j) = 1.d0 / a
      do i = 1 , nb_of_lines
        y_sum(j, i) = a * y_sum(j, i) + b
      enddo ! i
    enddo ! j
    allocate(ibuffer(nb_of_lines))      !write data for all columns
    nbout = 11
    Open(nbout,file=file_name_output,Form='Binary',blocksize=16384)
    xnb_of_lines = dble(nb_of_lines)
    write(nbout) xnb_of_lines
    write(nbout) int2(nb_of_columns)
    do j = 1 , nb_of_columns
      write(nbout) zero(j)
      write(nbout) coef(j)
    enddo ! j
    do j = 1 , nb_of_columns
      do i = 1 , nb_of_lines
        ibuffer(i) = nint(y_sum(j, i))
      enddo ! i
      write(nbout) ibuffer
    enddo ! j
    Close(nbout)
    deallocate (ibuffer)

                                enddo !i_files

```

END

```

Subroutine LINREGSH(N1,N2, xx, yy,  a, b)
implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
dimension xx(n2), yy(n2)

! computes the least square line y = ax + b which fits the table of x, y points
  SX = 0
  SXX = 0
  SY = 0
  SXY = 0
  XN = dble(N2-N1)
  do i = N1 , N2
    SX = SX + xx(i)
    SY = SY + yy(i)
  enddo ! i
  XM = SX / XN
  YM = SY / XN
  do i = N1 , N2
    DXM = xx(i) - XM
    DYM = yy(i) - YM
    SXX = SXX + DXM * DXM
    SXY = SXY + DXM * DYM
  enddo ! i
  If (SXX == 0) Then
    a = 0
    b = 0
  Else
    a = SXY / SXX
  End If
  b = YM - a * XM

return
End

```

```

Subroutine smooth (npoints,x,y,smoothing_factor, y_smooth)
! smooths using a cubic spline. IMSL method
!   npoints: number of points in tables x and y
!   x=table of x values      y=table of y values
!   smoothing_factor: between 0 and 1.      0: automatic
!                                           negative factor: no smoothing
!   y_smooth      table of smoothed values

use msimslmd
implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
implicit character*100 (f)
dimension x(npoints),y(npoints), y_smooth(npoints)
dimension weight(npoints)
dimension break(npoints), cscoef(4,npoints)

if (smoothing_factor < 0) then !no smoothing
  y_smooth = y
endif

call eraset(0,0,0)
if (smoothing_factor /= 0) then
  weight = 1
  call dcssmh(npoints,x,y,weight,smoothing_factor, break, cscoef)
else
  ! automatic selection of smoothing factor
  call dcsscvc(npoints,x,y,iequal, break, cscoef)
  !imsl routine generates spline coefs
endif

do i = 1 , npoints !generate npoints smoothed values
  y_smooth(i) = dcsval(x(i), npoints-1, break, cscoef)
enddo !I
return
end

```


Annexe A.6.

Calcul du coefficient de transfert $k_{L,a}$ en lit fluidisé gaz – liquide – solide et dans la colonne à bulles au-dessus du lit.

1 Calcul de la concentration en oxygène dissous lors du passage de l'air.

A cause de la hauteur d'eau dans la colonne, la pression hydrostatique n'est pas 1atm en bas de la colonne et on ne peut pas considérer que $C_{abs}(z) = C^*$. On introduit donc un facteur de correction prenant en compte la pression dans la colonne. On considère une hauteur H_S du lit fluidisé, de rétention de liquide ϵ_L , et une hauteur H_L de liquide au dessus du lit. la hauteur totale est donc $(H_S + H_L)$.

Dans les calculs qui suivent, la pression hydrostatique due au gaz est négligée devant celle due au liquide et aux particules. L'indice BC représente la colonne à bulles, l'indice FB représente le lit triphasique.

Dans le lit fluidisé, la pression au niveau z (z étant égal à 0 au bas du lit) est :

$$\begin{aligned} P_0 + \rho_L g (1 - \epsilon_{G-BC}) H_L + \epsilon_{L-FB} \cdot \rho_L g (H_S - z) + \epsilon_{S-FB} \cdot \rho_S g (H_S - z) \\ = P_0 + \rho_L g (1 - \epsilon_{G-BC}) H_L + g (H_S - z) (\epsilon_{L-FB} \cdot \rho_L + \epsilon_{S-FB} \cdot \rho_S) \end{aligned} \quad (A6.1a)$$

Dans la colonne à bulles au dessus du lit ($z > H_S$), la pression à la hauteur z est

$$P_0 + \rho_L g (1 - \epsilon_{G-BC}) \cdot (H_S + H_L - z). \quad (A6.1b)$$

Dans les deux cas, la pression peut s'écrire $P_0' + cste \cdot (H - z)$. la solubilité étant proportionnelle à la pression, la solubilité d'oxygène à la hauteur z sera :

$$C^*(z) = \frac{P(z)}{P_0} C^* = C^* \left[\frac{P_0'}{P_0} + \frac{cste}{P_0} (H - z) \right] \quad (A6.2)$$

Les constantes sont les suivantes.

En colonne à bulles.

$$\begin{aligned} P_0' &= P_0 \\ Cste &= \rho_L g (1 - \epsilon_{G-BC}) \\ H &= H_S + H_L. \end{aligned}$$

En lit fluidisé.

$$\begin{aligned} P_0' &= P_0 + \rho_L g H_L (1 - \epsilon_{G-BC}) \\ Cste &= g \cdot (\epsilon_{L-FB} \cdot \rho_L + \epsilon_{S-FB} \cdot \rho_S) \\ H &= H_S. \end{aligned}$$

On considère avoir dans la zone du lit fluidisé un écoulement piston (raisonnable, voir Catros 1986). Cependant, nous avons observé du rétromélange dans la colonne à bulles et, lors des pulsations, dans le lit fluidisé. Nous souhaitons simplement comparer les performances avec et sans pulsations de liquide. Ce modèle est donc suffisant.

L'équation à résoudre dans l'hypothèse d'un écoulement piston avec effet de la pression est la suivante.

$$V_L \frac{d C_{abs}(z)}{d z} - k_L a [C^*(z) - C_{abs}(z)] = 0 \quad (A6.3a)$$

En prenant en compte l'équation (A5.2), on obtient :

$$\frac{d C_{abs}(z)}{d z} + \frac{k_L a}{V_L} C_{abs}(z) = \frac{k_L a}{V_L} \left(\frac{P_0'}{P_0} + \frac{cste}{P_0} (H - z) \right) C^* \quad (A6.3b)$$

Cette équation doit être résolue séparément pour le lit triphasique et le franc-bord en faisant intervenir $k_{L,a_{FB}}$ pour le lit triphasique et $k_{L,a_{BC}}$ pour le franc-bord.

La solution d'une équation différentielle du type de l'équation (A6.4) :

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) \quad (\text{A6.4})$$

est

$$y \cdot \exp\left(\int P(x) dx\right) = \int Q \cdot \exp\left(\int P(x) dx\right) dx + Cste2 \quad (\text{A6.5})$$

Les conditions limites sont :

$$C_{abs} = C^* \text{ pour } z = 0 \text{ dans le lit fluidisé.}$$

$$C_{FB}(z=H_S) = C_{BC}(z=H_S) \text{ pour le franc-bord}$$

Dans le cas présent, les fonctions P et Q sont égales à :

$$P(x) = \frac{k_L a}{V_L} \quad (\text{A6.6a})$$

$$Q(x) = \frac{k_L a}{V_L} C^* \left(\frac{P'_0}{P_0} + \frac{cste}{P_0} \cdot (H - x) \right) \quad (\text{A6.6b})$$

On a donc

$$C_{abs}(z) e^{\left(\frac{k_L a}{V_L} z\right)} = \frac{C^*}{P_0} e^{\left(\frac{k_L a}{V_L} z\right)} \left(P'_0 + H \cdot cste \right) - cste \cdot \frac{C^*}{P_0} \cdot e^{\left(\frac{k_L a}{V_L} z\right)} \left(z - \frac{V_L}{k_L a} \right) + Cste2 \quad (\text{A6.7})$$

La condition limite pour le lit fluidisé est $C(z=0) = C^*$

Ce qui conduit à une constante de :

$$Cste2_{FB} = -\frac{C^*}{P_0} \left(\rho_L g H_L (1 - \varepsilon_{G-BC}) + (\rho_L g \varepsilon_{L-FB} + \rho_S g \varepsilon_{S-FB}) \cdot \left(H_S + \frac{V_L}{(k_L a)_{FB}} \right) \right) \quad (\text{A6.8})$$

Pour le franc-bord, la condition limite est $C(z=H_S, FB) = C(z=H_S, BC)$

Et la constante est :

$$Cste2_{BC} = Cste2_{FB} e^{\left(\frac{(k_L a)_{FB} H_S}{V_L}\right)} e^{\left(\frac{(k_L a)_{BC} H_S}{V_L}\right)} + \frac{C^*}{P_0} e^{\left(\frac{(k_L a)_{BC} H_S}{V_L}\right)} \left(-\rho_L g (1 - \varepsilon_{G-BC}) \frac{V_L}{(k_L a)_{BC}} + (\rho_L g \varepsilon_{L-FB} + \rho_S g \varepsilon_{S-FB}) \cdot \frac{V_L}{(k_L a)_{FB}} \right) \quad (\text{A6.9})$$

2 Calcul du rapport des courants i_{des}/i_{abs} dans la colonne à bulles au-dessus du lit.

Le calcul du coefficient de transfert $k_L a$ en colonne à bulles doit tenir compte de la concentration d'oxygène dissous dans la solution à la sortie du lit. Le point de départ n'est plus $z = 0$ mais $z = H_S$. et à la sortie du lit la concentration d'oxygène dissous n'est pas constante et égale à C^* , mais dépend du transfert dans le lit fluidisé. Alors le rapport des courants est constitué de quatre termes.

$$\frac{i_{des}}{i_{abs}} = \frac{C_{des}(z)}{C_{des}(H_S)} \times \frac{C_{des}(H_S)}{C^*} \times \frac{C^*}{C_{abs}(H_S)} \times \frac{C_{abs}(H_S)}{C_{abs}(z)} \quad (A6.10)$$

Chaque rapport du second terme de l'équation doit être calculé.

où $C_{des}(z)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur z considérée lors du passage de l'azote (désorption).

$C_{des}(H_S)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur H_S lors du passage de l'azote (désorption).

C^* est la concentration d'oxygène dissous dans la solution à l'équilibre à 1 atm.

$C_{abs}(z)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur z lors du passage de l'air (absorption).

$C_{abs}(H_S)$ est la concentration d'oxygène dissous à la hauteur H_S considérée lors du passage de l'air.

$$\frac{C_{des}(z)}{C_{des}(H_S)} = \exp\left(-\frac{(k_L a)_{BC}}{V_L}(z - H_S)\right) \quad (A6.11)$$

L'indice BC indique que la valeur utilisée est celle du coefficient de transfert pour la colonne à bulles.

$$\frac{C_{des}(H_S)}{C^*} = \exp\left(-\frac{(k_L a)_{FB}}{V_L} H_S\right) \quad (A6.12)$$

L'indice FB indique que la valeur utilisée est celle du coefficient de transfert pour le lit fluidisé.

$\frac{C^*}{C_{abs}(H_S)}$ est représenté par l'équation (A6.7) pour le lit fluidisé ($k_{La\text{ FB}}$) avec $z = H_S$.

$\frac{C_{abs}(H_S)}{C_{abs}(z)}$ est représenté par l'équation (A6.7) pour la colonne à bulles ($k_{La\text{ BC}}$) à la hauteur désirée.

Annexe A.7a.

Programme de calcul de la conductivité.

Le programme suivant est destiné au calcul de la fréquence et l'amplitude d'un signal sinusoïdal. Une sinusoïde est reconstruite sur le nombre de points spécifié par l'utilisateur.

```

! programme acdc
! prg utilisé pour l'étude de la conductimétrie
! calcule la fréquence et l'amplitude moyenne d'un signal sinusoïdal
! Le fichier summary contient les valeurs de l'amplitude,
! du coef de variation et les Cv
! le fichier output contient les valeurs rectifiées

      USE MSFLIB
      implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
      implicit character*100 (f)
      integer(2) nb_of_columns, intt2
      real*8, allocatable:: y(:, :)
      real*8, allocatable:: y_column(:)

      real*8 xnb_of_lines
      real*8 coef(15), zero(15)
      integer(2), allocatable:: ibuffer(:)

      character*1000 fout
      character*80 fdummy

      dimension file_name_input_tab(500)
      dimension file_name_output_tab(500)

      nb = 12
      f = 'c:\windows\temp\acdc.par'
      intt2 = RUNQQ('c:\fortran\release\dialog2', 'acdc')
      open(nb, file=f, form='formatted', blocksize=4096)
      read(nb, '(a80,g14.7)') fdummy, acquisition_frequency
      read(nb, '(a80,g14.7)') fdummy, xnb_points_for_each_fit ;
nb_points_for_each_fit=dbl(xnb_points_for_each_fit)
      close(nb)

      nb = 12
      f = 'c:\windows\temp\filesel.txt'
      open(nb, file=f, form='formatted', blocksize=4096)
      read(nb, *) nb_selected_files
      number_of_files=nb_selected_files
      do i = 1, number_of_files
      read(nb, '(a)') fint
      file_name_input_tab(i)= (fint)
      read(nb, '(a)') fint
      file_name_output_tab(i)=(fint)
      enddo
      close(nb)

      nnb=12
      file_name_summary='c:\exe\acdc.txt' !prepare file for summary data
      open(nnb, file=file_name_summary, access='append', form='formatted')
      fout = 'file name output'
      fout = adjustl(fout)
      f = 'column'
      call add_text_to_line(fout, f)
      f = 'calculated frequency'
      call add_text_to_line(fout, f)
      f = 'average amplitude'
      call add_text_to_line(fout, f)
      f = 'coefficient of variation of amplitude'
      call add_text_to_line(fout, f)

```

```

    l=len_trim(fout)
    write(nnb,'(a)') fout(1:l)
    Close(nnb)

                                do i_files = 1, number_of_files
    if (i_files > 1) then
        deallocate(y)
        deallocate(y_column)
    endif

    file_name_input= file_name_input_tab(i_files)
    file_name_output= file_name_output_tab(i_files)
!read data file
    nbin = 12
    Open(nbin,file=file_name_input,Form='Binary',blocksize=16384)
    read(nbin) xnb_of_lines
    nb_of_lines=nint(xnb_of_lines)
    read(nbin) nb_of_columns
    do j = 1 , nb_of_columns
        read(nbin) zero(j)
        read(nbin) coef(j)
    enddo
    allocate (ibuffer(nb_of_lines))
    allocate (y(nb_of_columns,nb_of_lines))
    allocate (y_column(nb_of_lines))
    do k = 1, nb_of_columns
        read(nbin) ibuffer
        xcoef = coef(k)
        xzero = zero(k)
        do i = 1, nb_of_lines
            y(k,i) = xcoef * (ibuffer(i) + xzero)
        enddo !i
    enddo !k
    Close(nbin)
    deallocate (ibuffer)

! ac/dc conversion
    do k =1, nb_of_columns      !process data 1 column at a time
        do i = 1, nb_of_lines  !form single column
            y_column(i) = y(k,i)
        enddo !i
        call
    ACToDC(y_column,acquisition_frequency,int4(nb_of_lines),nb_points_for_each_fit,
    average_amplitude,COEFFICIENT_VARIATION_AMPLITUDE, CALCULATED_FREQUENCY)
    new_nb_of_lines = nb_of_lines / nb_points_for_each_fit
    do i = 1, new_nb_of_lines      !put new data into matrix
        y(k,i)=y_column(i)
    enddo !I

    nnb = 12                      !save summary data
    open(nnb, file=file_name_summary,access='append',form='formatted')
    l = len_trim(file_name_output)
    fout = file_name_output(1:l)
    call add_integer_to_line(fout,k)
    call add_number_to_line(fout,CALCULATED_FREQUENCY)
    call add_number_to_line(fout,average_amplitude)
    call add_number_to_line(fout,COEFFICIENT_VARIATION_AMPLITUDE)
    ll = len_trim(fout)
    Write (nnb,'(a)') fout(1:ll)
    Close(nnb)
    enddo !k

! write demodulated data, in clb format
    nb_of_lines = new_nb_of_lines
!find maximum and minimum do each column
    do j = 1 , nb_of_columns
        xmax = -1E+32
        xmin = 1E+32

```

```

        do i = 1 , nb_of_lines
            If (y(j, i) > xmax) Then
                xmax = y(j, i)
            endif
            If (y(j, i) < xmin) Then
                xmin = y(j, i)
            endif
        enddo ! i
    If (xmax == xmin) Then
        a = 1
        b = xmax
    Else
        a = 32764.d0 * 2.d0 / (xmax - xmin)
        b = 32764.d0 - a * xmax
    End If

    zero(j) = -b
    coef(j) = 1.d0 / a
    do i = 1 , nb_of_lines
        y(j, i) = a * y(j, i) + b
    enddo ! I

enddo ! j

allocate(ibuffer(nb_of_lines))      !write data for all columns
nbout = 11
Open(nbout, file=file_name_output, Form='Binary', blocksize=16384)
    xnb_of_lines = dbple(nb_of_lines)
    write(nbout) xnb_of_lines
    write(nbout) int2(nb_of_columns)
    do j = 1 , nb_of_columns
        write(nbout) zero(j)
        write(nbout) coef(j)
    enddo ! j
    do j = 1 , nb_of_columns
        do i = 1 , nb_of_lines
            ibuffer(i) = nint(y(j, i))
        enddo ! i
        write(nbout) ibuffer
    enddo ! j
    Close(nbout)
deallocate (ibuffer)

enddo !i_files

stop
end

```

```

subroutine
ACToDC(y_column, acquisition_frequency, nb_of_lines, nb_points_do_each_fit,
average_amplitude, COEFFICIENT_VARIATION_AMPLITUDE, CALCULATED_FREQUENCY)
!-----
!-----
! to get amplitude of an AC current (e.g. 60Hz)
!-----
!-----
! INPUT
! y_column          raw data
! acquisition_frequency  frequency at which the data in the input file was
acquired
! nb_points_do_each_fit  number of points from the data file used to get each
amplitude
!-----
!-----
! OUTPUT
! y_column          processed data
! COEFFICIENT_VARIATION_AMPLITUDE  coefficient of variation of the
amplitudes do the whole file

```

```

! CALCULATED_FREQUENCY          the data acquisition frequency as
recalculated from the signal
!-----
-----
implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
dimension y_column(nb_of_lines)
dimension TIMINT(100), AMPLINT(100)

dt = 1.d0 / acquisition_frequency !interval between points
xFREQ = 60.d0                    !frequency of AC signal
NPFIT = nb_points_do_each_fit    !number of points to be fitted for each amplitude
!find zero
s = 0.d0
do i = 1, nb_of_lines
    s = s + y_column(i)
enddo !i
zzero = s / dble(nb_of_lines)

!initialize counters do number of points and number of crossings
CROSSINGS = 0.
XMEM = zzero
do i = 1, nb_of_lines
    X = y_column(i)
!    test do crossing from negative to positive
    If ((XMEM < zzero) .And. (X > zzero)) Then
        CROSSINGS = CROSSINGS + 1
    End If
!test do crossing from positive to negative
    If ((XMEM > zzero) .And. (X < zzero)) Then
        CROSSINGS = CROSSINGS + 1
    End If
    XMEM = X
enddo !I

calculated_frequency = CROSSINGS * 0.5 / (dble(nb_of_lines) * dt)
xfreq = calculated_frequency
ntotal = 0
nampli = 0
t = 0.

Do While (ntotal < (nb_of_lines - NPFIT))
    do i = 1, NPFIT
        ntotal = ntotal + 1
        X = y_column(ntotal)
        AMPLINT(i) = X - zzero
        t = t + dt
        TIMINT(i) = t
    enddo !i
    Call FITSIN(xFREQ, AMPLINT, TIMINT, NPFIT, amplitude)
    nampli = nampli + 1
    y_column(nampli) = amplitude
enddo !while

!calculate the average amplitude and its coefficient of variation
s = 0.
do i = 1, nampli
    s = s + y_column(i)
enddo !i
average_amplitude = s / dble(nampli)
s = 0.
do i = 1, nampli
    s = s + (y_column(i) - average_amplitude)** 2.d0
enddo !i
coefficient_variation_amplitude = dSqrt(s/dble(nampli)) / average_amplitude

return
End

```

```

subroutine FITSIN(xFREQ, ACDAT, TIMES, NPFIT, amplitude)
!-----
! fits a sinusoidal signal of known frequency to get its amplitude
!-----
! INPUT
! freq frequency
! acdat table of ac voltages
! times table of corresponding times
! npfit number of points to fit
!-----
! OUTPUT
! amplt amplitude
!-----

implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
dimension TIMES(100), ACDAT(100)
Pi = 3.14159265358979
xomeg = 2. * Pi * xFREQ
YSIN = 0.d0
YCOS = 0.d0
SIN2 = 0.d0
COS2 = 0.d0
COSI = 0.d0
s = 0.d0
do j = 1 , NPFIT
  s = s + TIMES(j)
  xomeg_t = xomeg * TIMES(j)
  sin_omeg_t = dSin(xomeg_t)
  cos_omeg_t = dCos(xomeg_t)
  YSIN = YSIN + ACDAT(j) * sin_omeg_t
  YCOS = YCOS + ACDAT(j) * cos_omeg_t
  SIN2 = SIN2 + sin_omeg_t * sin_omeg_t
  COS2 = COS2 + cos_omeg_t * cos_omeg_t
  COSI = COSI + cos_omeg_t * sin_omeg_t
enddo !j
xint = (COSI * COSI - SIN2 * COS2)
if (abs(xint) < 1.e-15) then
  amplitude = 0.d0
else
  BETA = (YSIN * COSI - SIN2 * YCOS) / xint
  ALFA = (YCOS * COSI - COS2 * YSIN) / xint
  amplitude = dSqrt(ALFA * ALFA + BETA * BETA)
endif
return
End

```

```

subroutine add_number_to_line(fout,x_number)
implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
implicit character*100 (f)
character*1000 fout
  write(fout,*) x_number
  fint = adjustl(fout)
  l = len_trim(fout)
  ll = len_trim(fout)
  fout = fout(1:ll) // char(9) // fint(1:l)
return
end

```

```

subroutine add_integer_to_line(fout,i_number)
implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
implicit character*100 (f)
character*1000 fout
  write(fout,*) i_number

```

```
    fint = adjustl(fint)
    l = len_trim(fint)
    ll = len_trim(fout)
    fout = fout(1:ll) // char(9) // fint(1:l)
  return
end
```

..

```
subroutine add_text_to_line(fout,f)
implicit real*8 (a-e,g-h,p-z)
implicit character*100 (f)
character*1000 fout
    fint = adjustl(f)
    l = len_trim(fint)
    ll = len_trim(fout)
    fout = fout(1:ll) // char(9) // fint(1:l)
  return
end
```

Annexe A.7b.

Définition mathématique de V_statistique.

Pour les détails, voir Briens et al. (1997b).

La procédure de calcul du V_statistique d'une série temporelle est la suivante.

- (1) on calcule la dérivée $y(t)$ de la série.
- (2) on divise la série $y(t)$ en N intervalles de temps égaux $\Delta\tau$ appelés sous – périodes.
- (3) Pour chaque sous – période k qui commence à l'instant t_k , on calcule la moyenne M_k et l'écart – type S_k du signal $y(t)$.
- (4) Le décalage accumulé par rapport à la moyenne $Z(t)$ est calculé grâce à l'équation suivante.

$$Z(t) = \int_{t_k}^{t_k + \Delta\tau} [y(u) - M_k] du$$

Pour chaque sous – période k , le maximum $Z_{k, \max}$ et le minimum $Z_{k, \min}$ de $Z(t)$ est calculé. On calcule la distance R_k pour la sous – période k par l'équation suivante:

$$R_k = Z_{k, \max} - Z_{k, \min}$$

- (5) La distance normalisée pour la sous – période k est calculée par:

$$(R/S)_k = R_k / S_k$$

On calcule la moyenne de la distance normalisée par:

$$(R/S)_{\Delta\tau} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (R/S)_k$$

- (6) V statistique est alors calculée par:

$$V_{\text{statistique}}(\Delta\tau) = \frac{(R/S)_{\Delta\tau}}{\sqrt{\Delta\tau}}$$

- (7) On répète les étapes (1) à (6) pour diverses valeurs de $\Delta\tau$. On trace alors V_statistique en fonction de $\Delta\tau$. Le maximum est appelé V_{\max} .

Annexe A.8. Calcul de la solubilité de l'oxygène dans une solution de chlorure de sodium à 4% en poids à 23°C.

On souhaite calculer la solubilité de l'oxygène dans une solution saline de chlorure de sodium connaissant la solubilité de l'oxygène dans l'eau. La solubilité dans l'eau est obtenue grâce à la loi de Henry.

La constante de Henry H est défini de la sorte.

$$P_i = H \cdot x_i \quad (\text{A8.1})$$

Où P_i est la pression partielle d'oxygène en atm.

x_i est la fraction molaire de l'oxygène dans l'eau en équilibre avec l'air ambiant à pression atmosphérique.

La solubilité de l'oxygène est la concentration d'oxygène dissout dans l'eau aux conditions données. Schumpe (1993) donne une expression qui relie la solubilité dans l'eau (S_0) et dans une solution saline (S) à 25°C.

$$\text{Log} \left(\frac{S_0}{S} \right) = \sum_i (h_i + h_G) C_i \quad (\text{A8.2})$$

où h_i est un paramètre spécifique à l'ion i contenu dans la solution (m^3/kmol).

C_i est la concentration de l'ion i (kmol/m^3)

h_G est un paramètre spécifique au gaz (m^3/kmol).

Weisenberger et Schumpe (1996) généralisent le calcul pour des températures allant de 273 à 363K en conservant l'équation (A8.2) mais ils introduisent un facteur de correction pour h_G suivant la température.

$$h_G = h_{G0} + h_T (T - 298.15)$$

La température est exprimée en Kelvin.

Le tableau A.8.1 présente les valeurs des paramètres h (m^3/kmol) et h_T ($\text{m}^3/\text{kmol.K}$) pour les deux références précitées.

| Ion ou gaz | Schumpe (1993) | Weisenberg et Schumpe (1996) | |
|---------------|----------------|------------------------------|------------------------|
| | h_i ou h_G | h_i ou h_{G0} | h_T |
| Na^+ | 0.1171 | 0.1143 | / |
| Cl^- | 0.0334 | 0.0318 | / |
| O_2 | 0 | 0 | $-0.334 \cdot 10^{-3}$ |

Tableau A8.1 : Valeur des paramètres h pour la solubilité de l'oxygène dans une solution de NaCl.

Le tableau A.8.2 donne les valeurs de H (atm) reprises de Perry (1984) et la solubilité calculée dans l'eau et la solution saline à 20 et 25°C. On utilise une interpolation linéaire pour calculer la solubilité à 23°C.

| Température (°C) | H (atm) | Solubilité S_0 (mol/m^3) | S (Schumpe, 1993) | S (Weisenberger et Schumpe, 1996) |
|------------------|-------------------|--|-------------------|-----------------------------------|
| 20 | $4.01 \cdot 10^4$ | 0.291 | 0.231 | 0.229 |
| 25 | $4.38 \cdot 10^4$ | 0.266 | 0.211 | 0.210 |
| 23 | | | 0.219 | 0.218 |

Tableau A.8.2 : Constante de Henry pour la solubilité dans l'eau et solubilité calculée dans une solution de NaCl à 23°C.

La valeur finale de la solubilité à 23°C et 1 atm est : $S = C_0 = 0.22 \text{ mol}/\text{m}^3$.

Annexe A.9. Calculs sur la couche limite.

Les considérations suivantes sont utiles pour démontrer que l'établissement de la couche limite hydrodynamique n'a pas d'influence sur le transfert de matière.

Lorsque l'on a deux couches limites en présence (la couche limite de transfert de matière et la couche limite hydrodynamique), on peut relier l'épaisseur des couches limites hydrodynamique δ_H et de transfert de matière δ_{MT} par le nombre de Schmidt (Welty, 1984, page 599).

$$\delta_H / \delta_{MT} = Sc^{1/3}.$$

Avec dans le cas présent, $Sc = 500$ environ.

La couche hydrodynamique est donc 8 fois plus épaisse que la couche de transfert de matière. On détermine un temps caractéristique d'établissement des couches comme étant :

$$\tau_H = \delta_H^2 / \nu \text{ pour l'hydrodynamique.}$$

$$\tau_{MT} = \delta_{MT}^2 / D \text{ pour le transfert de matière.}$$

On montre que le temps d'établissement de la couche hydrodynamique est bien plus faible que le temps d'établissement de la couche de transfert de matière.

$$\tau_H / \tau_{MT} = Sc^{-1/3} = 0.13.$$

La couche hydrodynamique est donc établie bien plus rapidement que la couche de transfert de matière. Par conséquent, on suppose avec raison que le profil de vitesse est établi lorsque la couche limite de transfert est établie.

Les calculs sont identiques si l'on considère le transfert de chaleur. Pour l'eau, $Pr = 6$ environ.

$$\delta_H / \delta_{HT} = Pr^{1/3} = 1.8.$$

$$\tau_H / \tau_{HT} = Pr^{-1/3} = 0.55.$$

L'établissement de la couche limite hydrodynamique est environ deux fois plus rapide que l'établissement de la couche limite de transfert de chaleur. L'hypothèse que le profil de vitesse est établi lorsque la couche limite de transfert est établie est plus discutable.

Annexe A.10. Modèles de transfert de matière.

1 Modèle du film.

L'équation à résoudre est l'équation (4.8) du chapitre IV :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{A10.1})$$

On résout l'équation (A10.1) par une méthode explicite (Geankoplis, 1982, pp. 216-224). Chaque membre de l'équation (A10.1) est discrétisé de la façon suivante.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} \quad (\text{A10.2})$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (\text{A10.3})$$

où i représente l'indice spatial est j l'indice temporel.

On considère N intervalles spatiaux (indice i) et x intervalles de temps (indice j).

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\forall j, C_{1,j} = 0 \quad (\text{A10.4a})$$

$$\forall j, C_{N,j} = C_0 \quad (\text{A10.4b})$$

Pour une diminution de vitesse, les conditions initiales sont les suivantes :

$$\text{pour } i < i_1, C_{i,j} = \frac{C_0}{\delta_1} i \cdot \Delta x \quad (\text{A10.5a})$$

$$\text{pour } i > i_1, C_{i,j} = C_0 \quad (\text{A10.6a})$$

Pour une augmentation de vitesse, l'épaisseur de film diminue soudainement et les conditions initiales deviennent :

$$\text{pour } i < i_2, C_{i,j} = \frac{C_0}{\delta_1} i \cdot \Delta x \quad (\text{A10.5b})$$

$$\text{pour } i > i_2, C_{i,j} = C_0 \quad (\text{A10.6b})$$

où i_1 correspondant à l'épaisseur du film à la vitesse V_{L1} , $\delta_1 = i_1 \cdot \Delta x$.
 i_2 correspondant à l'épaisseur du film à la vitesse V_{L2} , $\delta_2 = i_2 \cdot \Delta x$.

On pose :

$$M = \frac{\Delta x^2}{D \cdot \Delta t} \quad (\text{A10.7})$$

Et ainsi, on peut calculer la valeur de la concentration au temps $j+1$ et au point i , connaissant la concentration en tous points au temps j :

$$C_{i,j+1} = \frac{1}{M} (C_{i+1,j} + (M-2)C_{i,j} + C_{i-1,j}) \quad (\text{A10.8})$$

Attention, cette méthode ne converge que si $M \geq 2$ (Geankoplis, 1982). Un test est effectué, et si $M < 2$, on peut soit augmenter le nombre d'intervalles de temps (pour que Δt diminue) ou diminuer le nombre d'intervalles spatiaux.

L'équation (4.10) du chapitre IV est :

$$N_A(t) = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A10.9})$$

Le flux de l'équation (A10.9) s'écrit en discrétisant :

$$N_A(j) = D \left(\frac{C_{2,j} - C_{1,j}}{\Delta x} \right) \quad (\text{A10.10})$$

Pour retrouver k_{LS} , on combine les équations (A10.9) et (A10.10) :

$$k_{LS}(j) = \frac{N_A(j)}{(C_0 - C_S)} \quad (\text{A10.11})$$

2 Modèle de la pénétration.

2.1 Pour un échelon de vitesse.

Lors du passage de la vitesse V_{L1} à V_{L2} , l'âge maximum des éléments passe de t_{e1} à t_{e2} . L'âge maximum t_e des éléments pour une vitesse constante est calculé par les équations (A10.12a) et (A10.12b).

$$k_{LS} = a\sqrt{V_L} + b \quad (\text{A10.12a})$$

$$t_e = \frac{4}{k_{LS}^2} \frac{D}{\pi} \quad (\text{A10.12b})$$

La méthode de calcul est également une méthode numérique.

On considère la surface de transfert découpée en N éléments correspondant aux N éléments de fluide présents à l'interface. A l'instant initial, la distribution d'âge est aléatoire entre 0 et t_{e1} .

Dans la suite, l'indice i représente le temps et l'indice j , les éléments de fluide. On utilise comme intervalle de temps $\Delta t = (t_{e1} + t_{e2})/N$.

Le coefficient k_{LS} à l'instant $t = (i-1).\Delta t$ est calculé par l'équation (A10.13).

$$k_{LS}(i) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{\sqrt{t_R(i, j)}} \right) \quad (\text{A10.13})$$

Deux échelles de temps sont prises en compte. L'échelle t_R représente l'âge réel de l'élément, l'échelle t_S représente un âge fictif qui sert à calculer le renouvellement.

Le code de calcul est le suivant :

Pour $t = 0$, $i = 1$,

$$t_R(i, j) = \text{ran}(j).t_{e1}$$

$$t_S(i, j) = \text{ran}(j).t_{e1}$$

Pour $t > 0$, avant le changement de vitesse, à chaque incrément de temps, l'âge augmente.

$$t_R(i, j) = t_R(i, j) + \Delta t$$

$$t_S(i, j) = t_S(i, j) + \Delta t$$

Si l'âge fictif dépasse t_{e1} , alors l'élément est renouvelé.

si $t_S(i, j) > t_{e1}$, alors

$$t_R(i, j) = t_R(i, j) - t_{e1}$$

$$t_S(i, j) = t_S(i, j) - t_{e1}$$

On calcule $k_{LS}(i)$ grâce à l'équation (A10.13). Jusqu'à présent les deux échelles t_S et t_R sont identiques.

Lorsque la vitesse change, on change l'âge fictif t_S par l'équation (A10.14a) mais on conserve l'échelle t_R . t_S est alors compris entre 0 et t_{e2} .

$$t_S(i, j) = t_S(i, j).t_{e2}/t_{e1} \quad (\text{A10.14a})$$

On reprend alors les mêmes conditions que précédemment mais avec t_{e2} comme valeur critique.

$$t_R(i, j) = t_R(i, j) + \Delta t$$

$$\begin{aligned}
 t_S(i, j) &= t_S(i, j) + \Delta t \\
 \text{si } t_S(i, j) > t_{e2}, &\text{ alors} \\
 t_R(i, j) &= \Delta t. \\
 t_S(i, j) &= t_S(i, j) - t_{e2}
 \end{aligned}$$

On utilise Δt pour le nouvel âge réel de l'élément renouvelé et non $(t_R - t_{e2})$ parce que t_R peut être inférieur à t_{e2} lorsque t_S est supérieur à t_{e2} . On calcule $k_{LS}(i)$ grâce à la formule (A10.13).

2.2 Pour une vitesse acquise à la fréquence $1/\Delta t$ acq.

Le calcul est exactement le même que pour une échelon. L'intervalle de temps est fixé à la période d'acquisition. On a donc une suite de vitesses $V(i)$ qui correspond à une suite d'âges limites $t_c(i)$. A chaque changement de vitesse (donc à chaque incrément sur i), t_S est transformé par l'équation (A10.14b) à la place de l'équation (A10.14a) :

$$t_S(i, j) = t_S(i, j) \cdot t_c(i) / t_c(i-1). \quad (\text{A10.14b})$$

Δt est remplacé par Δt_{acq} .

La méthode étant numérique, il est nécessaire d'avoir une valeur assez petite de Δt ou Δt_{acq} ($\Delta t \ll t_c$). D'autre part, il faut veiller à avoir un nombre suffisant N d'éléments de fluide pour que cela soit représentatif, c'est à dire pour avoir une courbe lisse. Une fréquence d'acquisition de 50Hz et 10000 éléments de fluide produisent des résultats très satisfaisants sans que le calcul soit trop long.

3 Modèle du renouvellement de surface.

3.1 Méthode numérique.

L'équation (4.28) du chapitre IV sert de point de départ au calcul (équation (A10.15)).

$$N_A(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N N_{Ai}(t) = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{\tau_i(t)}} \right) \quad (\text{A10.15})$$

La vitesse de liquide V_{L1} correspond à un coefficient de transfert k_{LS} (A10.12a), un taux de renouvellement s_1 ($k_{LS} = (s.D)^{0.5}$) et une valeur critique r_{c1} ($r_{c1} = s_1 \cdot \Delta t$). τ_i est le temps de séjour de l'élément i à la surface de la sonde à l'instant t .

Calcul des conditions initiales :

On initialise le compteur pour un flux moyen correspondant à cette vitesse. Le flux moyen initial peut s'écrire de la forme suivante :

$$N_{Am} = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi k_m \Delta t}} = k_{LS1} C_0 \quad (\text{A10.16})$$

où $k_m \cdot \Delta t = t_m$, t_m est le temps passé par le tourbillon de liquide à la surface. alors:

$$k_m = \frac{D}{\pi \Delta t k_{LS1}^2} \quad (\text{A10.17})$$

• Si $k_m < 1$, alors, $k_{\text{initial}} = 1$ (A10.18a)

• Sinon $k_{\text{initial}} = [\text{partie entière}(k_m)] - 1$ (A10.18b)

Pour chaque intervalle de temps et chaque élément de surface, on calcule le flux moyen par la formule (A10.19) :

$$N_A(j) = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{k(j) \cdot \Delta t}} \quad (\text{A10.19})$$

Où $k(j) \cdot \Delta t$ représente le temps passé par le tourbillon de liquide j sur l'élément de surface de la sonde. A chaque incrément de temps, une valeur r est attribuée à l'élément j qui détermine son renouvellement.

Si $r < r_c$, l'élément est renouvelé, $k(j) = 1$.

Si $r > r_c$, l'élément n'est pas renouvelé, $k(j) = k(j)+1$.

Le flux est ensuite moyenné sur tous les éléments de surface pour chaque intervalle de temps. On en déduit alors la variation de flux lors d'un échelon de vitesse. Du fait du caractère aléatoire de ce mode de calcul, il est nécessaire de lisser les courbes obtenues. Un premier lissage est opéré quand on choisit un nombre suffisant d'intervalles de temps et un grand nombre d'éléments de surface.

3.2 Solution analytique pour une suite de vitesses. Méthode itérative.

Nous avons développé dans le chapitre IV, les principales équations pour le calcul de k_{LS} lors d'un échelon de vitesse.

Afin de déterminer une solution analytique pour une vitesse qui varie continuellement, on commence par des exemples. Le calcul du coefficient k_{LS} est effectué pour 1, 2 et 3 échelons de vitesse. C'est à partir de ces exemples qu'une formule générale a été développée.

Nous avons vu au paragraphe 3.4.2.2 du chapitre IV que pour $\theta > t$, la contribution des éléments étant apparus après $t = 0$ n'ont pas d'influence sur le flux car leur fraction ne dépend pas de θ . Nous allons donc omettre cette fraction dans la suite des calculs.

Pour une échelon de vitesse de V_1 à V_2 .

Les calculs ont été développés dans le chapitre IV, paragraphe 3.4.2.2.

$$\varphi_2(\theta, t) = (1 - e^{-s_2 t}) + (1 - e^{-s_1(\theta-t)})e^{-s_2 t} + (1 - e^{-s_2 \theta}) \quad (\text{A10.20a})$$

$$\psi_2(\theta, t) = s_1 e^{(s_1-s_2)t} e^{-s_1 \theta} + s_2 e^{-s_2 \theta} \quad (\text{A10.20b})$$

$$k_{LS} = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[s_1 e^{(s_1-s_2)t} \int_t^{\infty} \frac{e^{-s_1 \theta}}{\sqrt{\theta}} d\theta + s_2 \int_0^t \frac{e^{-s_2 \theta}}{\sqrt{\theta}} d\theta \right] \quad (\text{A10.21})$$

Pour trois vitesses.

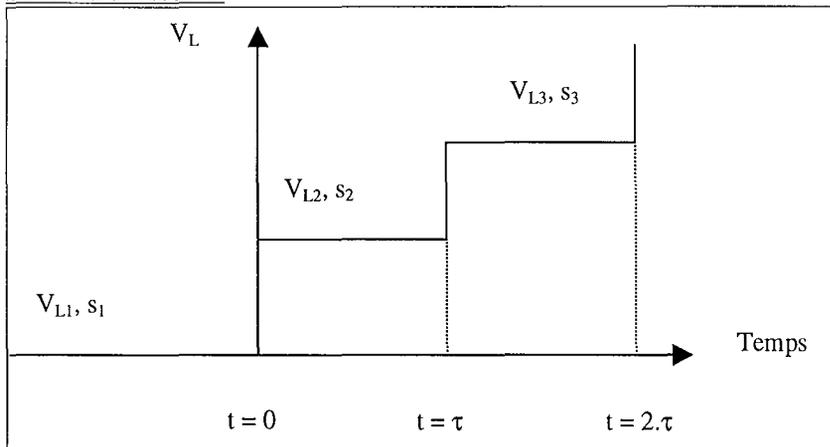


Figure A10.1 : Deux échelons de vitesse.

On cherche toujours les éléments qui ont un temps de séjour inférieur à θ à un instant $t : \tau < t < 2\tau$.

Pour $t < \theta$, on a :

Les éléments qui étaient présents à l'interface à $t < 0$,

- qui avaient à $t=0$ un temps de séjour inférieur à $(\theta-t)$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t = 0$ et $t = \tau$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t = \tau$ et t .

Leur fraction est

$$\varphi_{1,3}(\theta, t) = (1 - e^{-s_1(\theta-t)}) e^{-s_2 \tau} e^{-s_3(t-\tau)} \quad (\text{A10.22a})$$

Pour $(t-\tau) < \theta < t$, on a

Les éléments qui étaient présents à l'interface pour $0 < t < \tau$,

- qui avaient à $t=\tau$ un temps de séjour inférieur à $(\theta-(t-\tau))$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t = \tau$ et t .

Leur fraction est

$$\varphi_{2,3}(\theta, t) = \left(1 - e^{-s_2(\theta-(t-\tau))}\right) e^{-s_3(t-\tau)} \quad (\text{A10.22b})$$

Pour $\theta < (t-\tau)$, on a

Les éléments qui sont arrivés à $t > \tau$,

- qui ont un temps de séjour inférieur à θ .

Leur fraction est

$$\varphi_{3,3}(\theta, t) = \left(1 - e^{-s_3\theta}\right) \quad (\text{A10.22c})$$

$$\varphi_3(\theta, t) = \left(1 - e^{-s_1(\theta-t)}\right) e^{-s_2\tau} e^{-s_3(t-\tau)} + \left(1 - e^{-s_2(\theta-(t-\tau))}\right) e^{-s_3(t-\tau)} + \left(1 - e^{-s_3\theta}\right) \quad (\text{A10.23a})$$

$$\psi_3(\theta, t) = \left(s_1 e^{-s_1(\theta-t)}\right) e^{-s_2\tau} e^{-s_3(t-\tau)} + \left(s_2 e^{-s_2(\theta-(t-\tau))}\right) e^{-s_3(t-\tau)} + \left(s_3 e^{-s_3\theta}\right) \quad (\text{A10.23b})$$

Pour quatre vitesses.

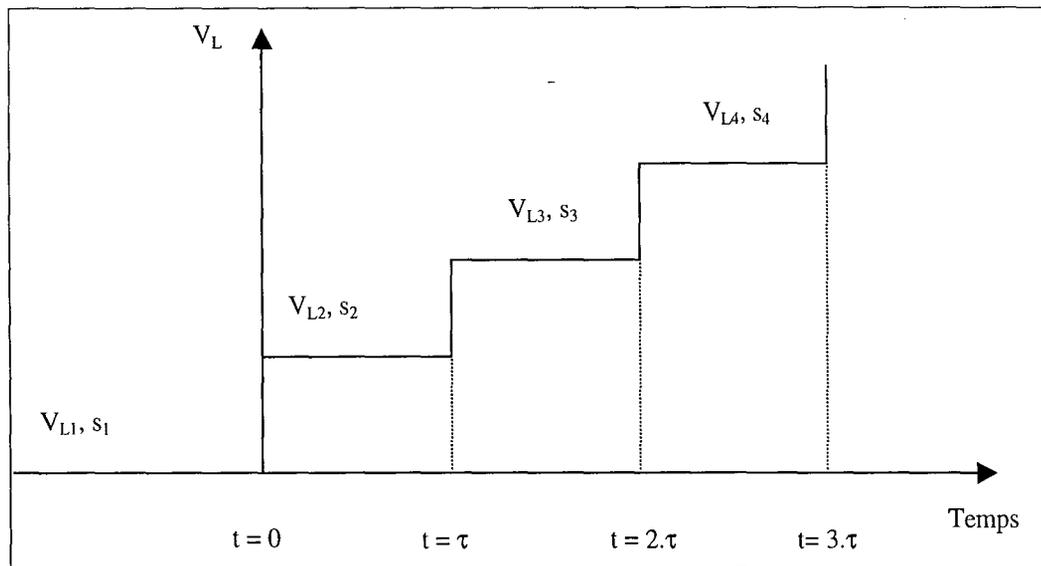


Figure A10.2 : Trois échelons de vitesse.

On cherche toujours les éléments qui ont un temps de séjour inférieur à θ à un temps $\tau < t < 3.\tau$.

Pour $t < \theta$, on a :

Les éléments qui étaient présents à l'interface à $t < 0$,

- qui avaient à $t=0$ un temps de séjour inférieur à $(\theta-t)$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t = 0$ et $t = \tau$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t = \tau$ et $t = 2\tau$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t = 2\tau$ et t .

Leur fraction est

$$\varphi_{1,4}(\theta, t) = \left(1 - e^{-s_1(\theta-t)}\right) e^{-s_2\tau} e^{-s_3\tau} e^{-s_4(t-2\tau)} \quad (\text{A10.24a})$$

Pour $(t-\tau) < \theta < t$, on a

Les éléments qui étaient présents à l'interface pour $0 < t < \tau$,

- qui avaient à $t=\tau$ un temps de séjour inférieur à $(\theta-(t-\tau))$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t = \tau$ et $t = 2\tau$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t = 2\tau$ et t .

Leur fraction est

$$\varphi_{2,4}(\theta, t) = \left(1 - e^{-s_2(\theta-(t-\tau))}\right) e^{-s_3\tau} e^{-s_4(t-2\tau)} \quad (\text{A10.24b})$$

Pour $(t-2\tau) < \theta < (t-\tau)$, on a

Les éléments qui sont arrivés à l'interface pour $(t-2\tau) > t > \tau$,

- qui avaient à $t=2\tau$ un temps de séjour inférieur à $(\theta-(t-2\tau))$.
- qui n'ont pas été renouvelés entre $t=2\tau$ et t .

Leur fraction est

$$\varphi_{3,4}(\theta, t) = \left(1 - e^{-s_3(\theta-(t-2\tau))}\right) e^{-s_4(t-2\tau)} \quad (\text{A10.24c})$$

Pour $\theta < t-2\tau$,

Les éléments qui sont arrivés à l'interface pour $t > 2\tau$,

- qui ont un temps de séjour inférieur à θ .

Leur fraction est

$$\varphi_{4,4}(\theta, t) = \left(1 - e^{-s_4\theta}\right) \quad (\text{A10.24d})$$

$$\varphi_4(\theta, t) = \left(1 - e^{-s_1(\theta-t)}\right) e^{-s_2\tau} e^{-s_3\tau} e^{-s_4(t-2\tau)} + \left(1 - e^{-s_2(\theta-(t-\tau))}\right) e^{-s_3\tau} e^{-s_4(t-2\tau)} + \left(1 - e^{-s_3(\theta-(t-2\tau))}\right) e^{-s_4(t-2\tau)} + \left(1 - e^{-s_4\theta}\right) \quad (\text{A10.25a})$$

$$\psi_4(\theta, t) = \left(s_1 e^{-s_1(\theta-t)}\right) e^{-s_2\tau} e^{-s_3\tau} e^{-s_4(t-2\tau)} + \left(s_2 e^{-s_2(\theta-(t-\tau))}\right) e^{-s_3\tau} e^{-s_4(t-2\tau)} + \left(s_3 e^{-s_3(\theta-(t-2\tau))}\right) + \left(s_4 e^{-s_4\theta}\right) \quad (\text{A10.25b})$$

Pour N populations, on incrémente la formule ci-dessus tout en gardant en tête que chaque partie de l'équation correspondant à une valeur de k_{LS} stationnaire correspond à un certain intervalle pour θ lors de l'intégration. Ainsi la partie comprenant s_1 concerne seulement $\theta > t$, la partie concernant s_k ($2 < k < N-1$) concerne seulement $[t-(k-1)\tau] < \theta < [t-(k-2)\tau]$ et la partie comprenant s_N ne concerne que $0 < \theta < [t-(N-2)\tau]$.

La solution finale pour $(N-1)$ échelons de vitesse est :

$$\begin{aligned} \psi_N(\theta, t) = & s_1 e^{-s_1(\theta-t)} e^{-\tau \sum_{i=2}^{N-1} s_i} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} \\ & + s_2 e^{-s_2(\theta-(t-\tau))} e^{-\tau \sum_{i=3}^{N-1} s_i} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} \\ & + \dots \\ & + s_k e^{-s_k(\theta-(t-(k-1)\tau))} e^{-\tau \sum_{i=k+1}^{N-1} s_i} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} \\ & + \dots \\ & + s_{N-1} e^{-s_{N-1}(\theta-(t-(N-2)\tau))} e^{-s_N(t-(N-2)\tau)} \\ & + s_N e^{-s_N\theta} \end{aligned} \quad (\text{A10.26})$$

Annexe A.11. Modèles pour le transfert de chaleur.

1 Modèle du film.

L'équation à résoudre est l'équation de diffusion (4.44) du chapitre IV :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{A11.1})$$

Avec $k = \lambda / (\rho \cdot C_p)$. k est la diffusivité thermique (m^2/s).

λ est ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)

ρ est la masse volumique du fluide (kg/m^3).

C_p est la capacité calorifique du fluide ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$).

Lorsque l'on passe d'une vitesse V_{L1} à V_{L2} , l'épaisseur du film passe de δ_1 à δ_2 (l'épaisseur la plus fine étant pour la vitesse la plus forte). Attention, ici, $\delta = \lambda / h$. La théorie du film implique que la température varie linéairement avec la distance dans le film en régime stationnaire et que la température est constante dans le reste du liquide. On considère que ρ et C_p sont constants en fonction de la température (raisonnable pour de faibles écarts de température), alors le flux de transfert de chaleur à la surface d'une sonde est (en W/m^2) :

$$q(t) = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A11.2})$$

Les conditions aux limites sont (voir Figure A11.1) :

- Pour $t = 0$, $T = T_1$ pour $x = 0$. La température à la surface est celle du thermistance à l'équilibre avec V_{L1} à l'instant $t = 0$. (A11.3a)
- Pour un temps infini, $T = T_2$ pour $x = 0$. La température à la surface est celle du thermistance à l'équilibre avec V_{L2} . (A11.3b)
- $\forall t < 0$, $T = T_b$ pour $x \geq \delta_1$. (A11.3c)
- $\forall t > 0$, $T = T_b$ pour $x \geq \delta_2$. La température à la limite du film est celle du fluide à tout temps. (continuité). (A11.3d)

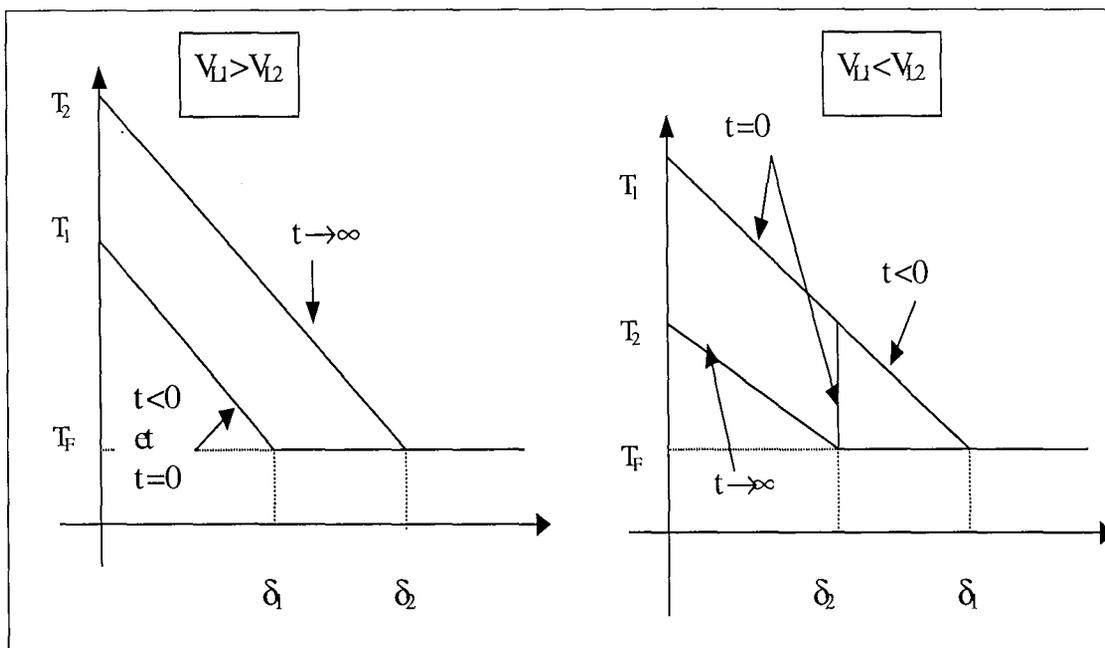


Figure A.11.1 : Conditions aux limites de la théorie du film lors d'un échelon de vitesse.

On discrétise chaque membre de l'équation (A11.1) de la façon suivante.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} \quad (\text{A11.4})$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (\text{A11.5})$$

i représente l'indice spatial est j l'indice temporel.

On pose :

$$M = \frac{\Delta x^2}{k \cdot \Delta t} \quad (\text{A11.6})$$

Et ainsi, on peut calculer la valeur de la concentration au temps $(j+1) = j \cdot \Delta t$ et au point $i = (i-1) \cdot \Delta x$, pour $1 < i < N$, connaissant la température en tous points au temps j :

$$T_{i,j+1} = \frac{1}{M} (T_{i+1,j} + (M - 2)T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (\text{A11.7})$$

On considère $(N+1)$ intervalles spatiaux (indice i) et $(x+1)$ intervalles de temps (indice j).

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\forall j, T_{N,j} = T_F. \quad (\text{A11.8})$$

Pour une diminution de vitesse, les conditions initiales sont les suivantes :

$$\text{pour } i < i_1, T_{i,j} = T_1 - \frac{T_1 - T_F}{\delta_1} i \cdot \Delta x \quad (\text{A11.9a})$$

$$\text{pour } i > i_1, T_{i,j} = T_F. \quad (\text{A11.9b})$$

Pour une augmentation de vitesse, l'épaisseur de film diminue soudainement et les conditions initiales deviennent :

$$\text{pour } i < i_2, T_{i,j} = \frac{T_1 - T_F}{\delta_1} i \cdot \Delta x \quad (\text{A11.10a})$$

$$\text{pour } i > i_2, T_{i,j} = T_F. \quad (\text{A11.10b})$$

i_1 correspondant à l'épaisseur du film à la vitesse V_{L1} , $\delta_1 = i_1 \cdot \Delta x$.

i_2 correspondant à l'épaisseur du film à la vitesse V_{L2} , $\delta_2 = i_2 \cdot \Delta x$.

On connaît la température du thermistance et le flux à la paroi au temps $t = 0$. $T(1,1) = T_1$.

Les conditions aux limites sont différentes des conditions limites en transfert de matière. En transfert de matière, la concentration à la surface de la sonde est constante et nulle quelle que soit la vitesse de liquide. Dans le cas du transfert de chaleur à un thermistance fonctionnant à courant constant i , la température à la surface du thermistance varie en fonction de la vitesse. On calcule la température T_i du thermistance à la vitesse stationnaire V_{Li} de la façon suivante.

On connaît la corrélation le flux de chaleur au temps t_k . le flux de chaleur s'exprime par la relation suivante :

$$-\lambda A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = -\lambda A \frac{T_{2,k} - T_{1,k}}{\Delta x} \quad (\text{A11.11})$$

Le flux précédent est égal à la puissance dégagée par le thermistance Ri^2 . Et R est relié à la température de la thermistance $T(1.k)$ par la courbe d'étalonnage.

$$\frac{1}{T} = a \cdot \ln(R) + b \quad (\text{A11.12})$$

L'équation à résoudre est donc la suivante :

$$i^2 \exp\left[\frac{1}{a}\left(\frac{1}{T_{1,k}} - b\right)\right] = -\lambda A \frac{T_{2,k} - T_{1,k}}{\Delta x} \quad (\text{A11.13})$$

où tous les paramètres sont connus excepté $T_{1,k}$. $T_{2,k}$ peut être calculé par la méthode explicite étant donné que l'on connaît $T_{1,k-1}$, $T_{2,k-1}$, $T_{3,k-1}$

On en déduit $T_{1,k}$ qui nous permet de calculer $T_{2,k+1}$ et en répétant cette opération, on obtient toutes les températures de la thermistance en fonction du temps.

Attention, cette méthode ne converge que si $M \geq 2$. Un test est effectué, et si $M < 2$, on peut augmenter le nombre d'intervalles de temps (pour que Δt diminue) ou diminuer le nombre d'intervalles spatiaux.

Le flux de chaleur à l'instant $t = j \cdot \Delta t$ est :

$$q(t) = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} = -\lambda \left(\frac{T_{2,j} - T_{1,j}}{\Delta x}\right) \quad (\text{A11.14})$$

Le flux de l'équation (A13.14) est aussi :

$$q(j) = h(T_{1,j} - T_F) \quad (\text{A11.15})$$

Pour retrouver le coefficient de transfert $h(t)$, on combine les équations (A11.14) et (A11.15) :

$$h(j) = \frac{q(j)}{(T_{1,j} - T_F)} \quad (\text{A11.16})$$

2 Modèle de la pénétration.

La méthode utilisée est la même méthode numérique utilisée en transfert de matière. On se base sur l'équation (A11.17) qui permet le calcul du flux de chaleur à l'instant t .

$$q(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_i(t) = \Delta T \rho C_p \sqrt{\frac{k}{\pi}} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{\tau_i(t)}} \right) \quad (\text{A11.17})$$

où $\tau_i(t)$ est l'âge de l'élément i à l'instant t . On utilise une distribution aléatoire d'âge à l'instant $t = 0$.

La corrélation entre le coefficient de transfert h et la vitesse V_L est du type :

$$h = a V_L^{0.55} + b \quad (\text{A11.18})$$

L'âge maximal t_{ei} correspondant à la vitesse V_i et donc au coefficient de transfert h_i est :

$$t_{ei} = \frac{4k}{\pi} \left(\frac{\rho C_p}{h_i} \right)^2 \quad (\text{A11.20})$$

Le principe de la théorie de la pénétration est qu'un élément qui atteint l'âge t_{ej} correspondant à la vitesse V_j est remplacé.

Comme pour le transfert de matière on utilise deux échelles de temps ; l'une, t_s , servant à calculer le remplacement des éléments. Cette échelle change à chaque fois que la vitesse V_j change par la relation suivante.

$$t_s(i) = t_s(i) \cdot t_{e,j+1} / t_{e,j} \quad (\text{A11.21})$$

La seconde échelle, t_{Ri} , représente l'âge de l'élément i et est utilisée pour le calcul du flux : $t_{Ri,j} = \tau_{i,j}$.

Pour le reste des calculs, on peut se reporter à l'annexe A.10 du chapitre IV.

3 Modèle du renouvellement de surface.

Le modèle du renouvellement de surface développé pour le transfert de matière est applicable au transfert de chaleur en remplaçant la diffusivité moléculaire D par la diffusivité thermique k et en introduisant le facteur ρC_p . C'est pourquoi nous ne présentons que les étapes principales. Le flux de chaleur transmis au temps t par les éléments présents à la surface de la sonde est:

$$q(t) = \int_0^{\infty} \rho C_p (T_T - T_L) \sqrt{\frac{k}{\pi t}} \Phi(t) dt \quad (\text{A11.22})$$

où $\Phi(\theta)$ est la fraction des éléments qui restent à l'interface pendant un temps t .

Le coefficient de transfert de chaleur moyen h est alors :

$$h = \rho C_p \sqrt{s k} \quad (\text{A11.23})$$

Et le coefficient de transfert instantané est donné par :

$$h(t) = \rho C_p \sqrt{\frac{k}{\pi}} \int_0^{\infty} \Psi(\theta, t) \frac{1}{\sqrt{\theta}} d\theta \quad (\text{A11.24})$$

où $\Psi(\theta, t).d\theta$ est la probabilité qu'un élément ait un temps de séjour compris entre θ et $\theta+d\theta$ à l'instant t .

Finalement, le coefficient de transfert de chaleur h à l'instant $t = (N-1).\tau$, pour une vitesse V_L acquise à la fréquence $1/\tau$ est :

$$\begin{aligned} h(N) = & \rho C_p \sqrt{D s_1} \left[e^{s_1(N-1)\tau} e^{-\tau \sum_{i=2}^N s_i} [1 - P(0.5, s_1(N-1)\tau)] \right] \\ & + \sum_{j=2}^{N-1} \rho C_p \sqrt{D s_j} \left[e^{s_j(N-j)\tau} e^{-\tau \sum_{i=j+1}^N s_i} [P(0.5, s_j(N-j+1)\tau) - P(0.5, s_j(N-j)\tau)] \right] \\ & + \rho C_p \sqrt{D s_N} P(0.5, s_N \tau) \end{aligned} \quad (\text{A11.25})$$

Il faut noter que seul le modèle du renouvellement de surface possède une solution analytique. Les solutions des modèles du film et de la pénétration sont des solutions numériques donc dépendantes des paramètres de calcul comme la longueur des intervalles spatiaux et temporels. Pour le film, le nombre d'intervalles spatiaux dans le film stagnant et le nombre d'intervalles de temps sont

déterminés arbitrairement et doivent satisfaire à $M = \frac{\Delta x^2}{k \cdot \Delta t} > 2$. Pour le modèle de la pénétration, on

indique le nombre d'éléments de fluide pris en compte ainsi que le nombre d'intervalles de temps. Pour l'utilisation des modèles avec une vitesse continue, l'intervalle de temps est fixé à l'intervalle d'acquisition.

4 Limitations des modèles.

4.1 Sur tous les modèles.

Nous n'avons pas mentionné les pertes de chaleur de la thermistance vers le reste de la sonde. Etant donnée la structure de la sonde (masse importante de résine pour un élément chauffant très petit), nous pensons qu'il existe des pertes thermiques. Celles-ci ne sont pas prises en compte dans les modèles développés ci-dessus.

Pour prendre en compte les pertes thermiques, le plus simple serait de développer théoriquement ou expérimentalement une fonction pertes $x(t)$ et de l'introduire dans les modèles dans le bilan de chaleur sur l'élément chauffant. Nous avons utilisé une fonction pertes au chapitre VII.

4.2 Limitations sur les modèles de la pénétration et du renouvellement de surface.

Nous avons traduits les modèles développés en transfert de matière directement pour le transfert de chaleur, sachant que la température à la surface de la sonde est uniforme mais évolue dans le temps. Le calcul du coefficient de transfert instantané $h(t)$ a été réalisé en supposant que :

- La chaleur n'atteint pas le fond de l'élément pendant son temps de séjour à la surface de la sonde.
- La température de la surface est constante pendant l'intervalle de temps considéré.

Or, $h(t)$ ne dépend pas que de l'instant, mais aussi de ce qui s'est passé auparavant. Nous pensons qu'une solution analytique comme l'équation (A11.25) n'est pas totalement rigoureuse, puisque l'on ne tient pas compte de la température de la sonde avant l'instant t .

Cependant, on verra au chapitre VII que l'accord avec les résultats expérimentaux n'est pas pire que le modèle du film, qui lui, ne fait aucune hypothèse simplificatrice au sujet de la température.

Nous apportons plus de précisions sur l'effet des pertes et de la température dans le chapitre VII.

Annexe A.12. Calcul de la période des pulsations.

On dispose du signal expérimental brut $V(i)$ acquis à la fréquence f_{acq} . La période d'acquisition est $p_{acq} = 1/f_{acq}$. Le signal brut est la vitesse acquise, le courant limite électrochimique ou le potentiel aux bornes de la thermistance.

On connaît la période approximative T_p des pulsations grâce aux indications données par la minuterie. La période exacte des pulsations est requise. Pour cela, on utilise la procédure suivante.

On utilise une période $T_n = T_p + (n \text{ points} * p_{acq})$. I_n correspond à l'indice de la longueur de la période T_n des pulsations. $I_n = T_n / p_{acq}$, n varie de -10 à +10.

Pour chaque valeur de n :

- On détermine le nombre d'intervalles N de longueur T_n . $N = \text{division entière} (\text{longueur_fichier}/T_n)$.
- On coupe le signal $V(i)$ en N signaux de longueur T_n , on obtient un tableau $V_2(k, j)$, $k=1 \dots N$, $j=1, \dots, I_n$.

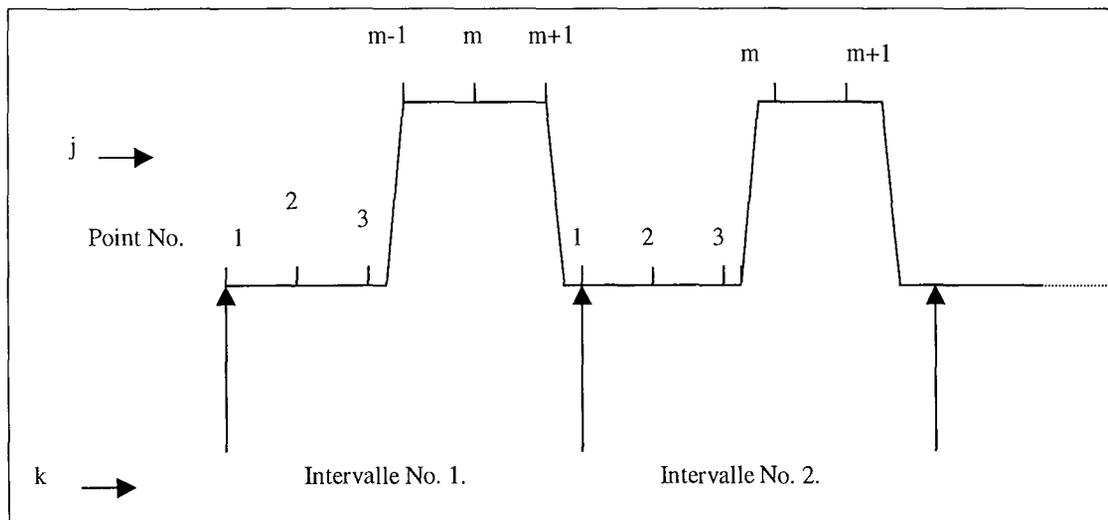


Figure A.12.1 : Représentation du signal brut.

- On calcule la moyenne $mean(j)$ des points j sur tous les intervalles.

$$mean(j) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N V_2(k, j) \text{ pour } j=1, \dots, I_n$$

- On compare cette moyenne aux points de base par :

$$S = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^{I_n} [mean(j) - V_2(k, j)]^2$$

On cherche la valeur de I_n (et donc de n) qui minimise S .

On répète le calcul pour les données de vitesse et pour celles de transfert de matière. La période T_n exacte est celle qui minimise S .

Annexe A.13.

Calculs sur la valeur de i_0^* en lit fixe.

1 Introduction.

Lorsqu'il a été noté que la valeur de i_0^* changeait de signe suivant que la sonde était présente dans le liquide ou dans le lit fixe, on a pensé que le lit fixe pouvait avoir une influence sur la forme de la vague polarographique. Lorsque la sonde est dans le lit fixe, deux paramètres varient considérablement : le milieu immédiat entourant la sonde et la distance par rapport à l'électrode de référence.

On calcule le potentiel local entre la sonde et le liquide (Figure A13.1).

$$\Delta U_{\text{local}} = U_L - U_{\text{sonde}} = (U_L - U_{\text{Ref}}) + (U_{\text{Ref}} - U_{\text{sonde}}) \quad (\text{A13.1})$$

avec

$(U_{\text{Ref}} - U_{\text{sonde}}) =$ potentiel appliqué à la sonde.

$(U_{\text{Ref}} - U_L) = i.R$ où i est le courant mesuré.

2 Calcul du courant limite mesuré.

Le courant i est calculé dans deux cas :

2.1 Si les particules entourant la sonde ont un rôle prédominant.

Le courant circule avant tout, aux abords de la sonde, dans la direction radiale.

$$i = -S \gamma \frac{\partial U}{\partial r} \quad (\text{A13.2})$$

où S est la surface de la sphère.

γ est la conductivité électrique du milieu.

$$U_2 - U_1 = \frac{i}{4\pi\gamma} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (\text{A13.3})$$

r_1 est le rayon de la sonde, si r_2 tend vers l'infini, l'équation devient

$$\Delta U = \frac{-i}{4\pi\gamma r_1} \quad (\text{A13.4})$$

2.2 Si la distance entre les sondes et l'électrode de référence est prédominante.

Le courant circule majoritairement dans la direction axiale.

$$i = -S \gamma \frac{\partial U}{\partial z} \quad (\text{A13.5})$$

où S est l'aire transversale de la colonne.

$$\Delta U = \frac{i}{S\gamma} \Delta z \quad (\text{A13.6})$$

où Δz est la distance considérée (ici, la distance de la sonde à la référence).

3 Calcul de la conductivité de la solution.

3.1 La solution seule.

Pour une solution de concentration 4 % en poids, de densité 1025 kg/m^3 et de masse molaire 58.5 g/mol , la concentration est 700 mol/m^3 soit 0.7 mol/l .

La conductivité électrique normale d'une solution de chlorure de sodium à 23°C est (Handbook of Chemistry and Physics, 74th Edition) :

$$\Lambda = 106.69 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S/mol}$$

La conductivité est :

$$\gamma = \Lambda \cdot a_0 \text{ A,}$$

où a_0 est l'activité de la solution soit ici la concentration (puisque l'électrolyte est fort).

A est la section de passage du courant.

La conductivité de la solution est donc :

$$\gamma = 7.47 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

4 Dans un lit fixe de particules non conductrices.

Turner (1976) utilise l'équation de Maxwell pour calculer la conductivité d'un milieu non homogène. Pour un lit de billes non conductrices dont la rétention est 0.6, la conductivité diminue d'un facteur 3.25. Donc pour le lit fixe, on aura $\gamma = 7.47/3.25$.

$$\gamma = 2.3 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

La conductivité k d'un milieu biphasique est donnée par les équations (A13.7) et (A13.8) :

$$k = k_1 \frac{1 + 2\beta f}{1 - \beta f} \quad (\text{A13.7})$$

avec

$$\beta = \frac{k_2 - k_1}{k_2 + 2k_1} \quad (\text{A13.8})$$

où k est la conductivité du milieu biphasique.

k_1 est la conductivité de la phase continue.

k_2 est la conductivité de la phase discontinue. Ici $k_2=0$ (billes de verre).

f est la fraction volumique de la phase dispersée. On prend $f=0.6$.

5 Effet des particules et de la distance sur le potentiel appliqué.

Pour un courant $i = 1 \text{ mA}$ (très grande valeur par rapport au courant limite mesuré), on aura :

5.1 Effet des particules majoritaire.

- $\Delta U = 4.3 \text{ mV}$ pour la sonde dans le liquide.
- $\Delta U = 13.9 \text{ mV}$ pour la sonde dans le lit fixe.

5.2 Effet de la distance prédominant.

- $\Delta U = 3.4 \text{ mV}$ pour la sonde à 20 cm de la référence en liquide.
- $\Delta U = 16.2 \text{ mV}$ pour la sonde située à 50 cm de la référence dont 20 dans le lit fixe.

6 Conclusion.

Comparé au potentiel limite qui est 900 mV, ces changements sont trop faibles pour affecter la valeur de i_0^* . La valeur de i_0^* n'est pas affectée par la position de la sonde en liquide ou en lit fixe, proche ou loin de la référence.

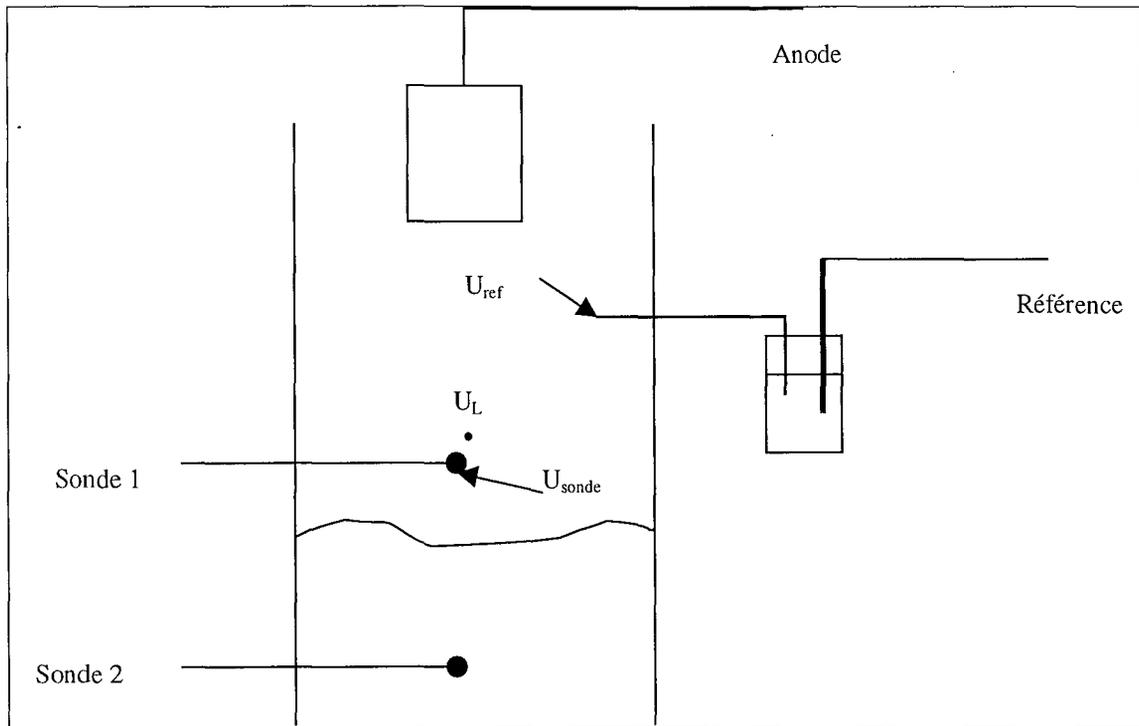


Figure A13.1 : Schéma simplifié du montage et visualisation des potentiels.

Annexe A.14.**Calcul du taux de renouvellement pour des échelons de vitesse à différentes vitesses moyennes et différentes amplitudes.**

On suppose que s_1 et s_2 sont les taux de renouvellement quand on passe d'une vitesse V_1 à V_2 de façon brusque (pulse carré). On considère à présent V'_1 et V'_2 (s'_1 et s'_2) les vitesses telles que la vitesse moyenne est multipliée par un facteur m sans changer l'amplitude (Figure 5.20 du chapitre V).

$$\begin{aligned} V'_1 + V'_2 &= m(V_1 + V_2) \\ V'_1 - V'_2 &= V_1 - V_2 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} V'_1 = \frac{m+1}{2} V_1 + \frac{m-1}{2} V_2 \\ V'_2 = \frac{m+1}{2} V_2 + \frac{m-1}{2} V_1 \end{cases} \quad (\text{A14.1})$$

$$\begin{cases} s'_1 = \frac{m+1}{2} s_1 + \frac{m-1}{2} s_2 \\ s'_2 = \frac{m+1}{2} s_2 + \frac{m-1}{2} s_1 \end{cases} \quad (\text{A14.2})$$

$$\begin{cases} s'_1 - s_1 = \frac{m-1}{2} s_1 + \frac{m-1}{2} s_2 \\ s'_2 - s_2 = \frac{m-1}{2} s_1 + \frac{m-1}{2} s_2 \end{cases} \quad (\text{A14.3})$$

On considère de même V''_1 et V''_2 (s''_1 et s''_2) les vitesses telles que l'on multiplie l'amplitude par un facteur m sans changer la vitesse moyenne (Figure 5.20 du chapitre V).

$$\begin{aligned} V''_1 + V''_2 &= V_1 + V_2 \\ V''_1 - V''_2 &= m(V_1 - V_2) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} V''_1 = \frac{m+1}{2} V_1 - \frac{m-1}{2} V_2 \\ V''_2 = \frac{m+1}{2} V_2 - \frac{m-1}{2} V_1 \end{cases} \quad (\text{A14.4})$$

$$\begin{cases} s''_1 = \frac{m+1}{2} s_1 - \frac{m-1}{2} s_2 \\ s''_2 = \frac{m+1}{2} s_2 - \frac{m-1}{2} s_1 \end{cases} \quad (\text{A14.5})$$

$$\begin{cases} s''_1 - s_1 = \frac{m-1}{2} s_1 - \frac{m-1}{2} s_2 \\ s''_2 - s_2 = -\frac{m-1}{2} s_1 + \frac{m-1}{2} s_2 \end{cases} \quad (\text{A14.6})$$

Le taux de renouvellement s est une indication du temps de réponse. Plus s est grand, plus le renouvellement est important et plus la réponse est rapide.

On remarque dans l'équation (A14.6) que $(s''_1 - s_1)$ et $(s''_2 - s_2)$ sont opposés. Lorsque l'on change l'amplitude sans changer la moyenne, l'augmentation de vitesse conduisant à une augmentation de k_{LS}

est plus lente, mais la diminution de vitesse conduisant à une diminution de k_{LS} plus rapide. Il pourrait y avoir compensation sur les temps de réponse et donc sur le gain.

Par contre, $(s'_1 - s_1)$ et $(s'_2 - s_2)$ sont égaux et positifs (équation (A14.3)). Les temps de réponse varient donc dans le même sens quand on augmente ou diminue la vitesse. L'effet d'augmenter la vitesse moyenne est donc plus fort que celui d'augmenter l'amplitude.

Annexe A.15.

Transfert de matière en présence d'une réaction chimique.

Nous avons pu faire la distinction entre les modèles du film et du renouvellement de surface (et pénétration) avec des mesures transitoires de vitesse dans un système non réactif. Serait-il possible de pouvoir utiliser des expériences de transfert de matière avec réaction chimique pour différencier entre les modèles du film, de pénétration et de renouvellement de surface ?

De nombreuses références traitent du transfert de matière avec réaction chimique (Astarita, 1967, Danckwerts, 1970) et proposent plusieurs modèles dont certains basés sur l'une des théories précitées. Les références traitent presque unanimement d'absorption d'un gaz dans un liquide. Nous proposons une brève étude bibliographique sur l'utilisation de modèles pour l'évaluation du transfert de matière avec réaction chimique qui pourrait servir de point de départ à une étude plus approfondie.

1 Réactions isothermes.

Suresh (1995) prend en compte des dispersions concentrées et la courbure de l'interface en utilisant un modèle basé sur le transfert d'un gaz à une bulle dans des conditions isothermes. On trouve le même genre de modèle dans Ramachandran et coll. (1985) et Hostomsky et Jones (1995). Naguy et coll. (1989) étudient l'effet de sphéricité pour des réactions de premier et second ordre, réversibles ou irréversibles à la surface d'une sphère solide. L'effet de la sphéricité est important.

Van Swaaij et Versteeg (1992) étendent l'étude à des réactions chimiques complexes et réversibles. Les différents modèles, dont les solutions sont numériques, sont satisfaisants et certains ont été vérifiés expérimentalement. Ils mentionnent que la validité des modèles dépend fortement des données physico-chimiques dont on dispose.

Riazi et Faghri (1985) modélisent l'absorption d'un gaz dans un film de liquide avec une réaction d'ordre zéro par la théorie de la pénétration. L'effet de la réaction sur le transfert de matière mesuré expérimentalement (avec $Ha > 2$) correspond à l'effet calculé par la théorie de pénétration avec une erreur de moins de 2 %.

2 Réactions non isothermes.

Mann et Moyes (1977) utilisent la théorie du film pour évaluer l'effet de larges variations de température lors de l'absorption avec réaction chimique. L'élévation de température réduit la solubilité mais augmente la constante de réaction. On a donc deux effets contraires dont on ne sait lequel sera prédominant sur le facteur d'amélioration du transfert. En tenant compte de la variation de solubilité avec la température, le modèle du film peut être appliqué pour calculer le facteur d'amélioration.

Clegg et Mann, (1969) utilisent la théorie de la pénétration pour modéliser une réaction du premier ordre non isotherme. La difficulté vient des hypothèses faites sur la variation de la diffusivité, la constante de réaction et des conditions à l'interface en fonction de la température ou encore sur l'apparition de courants de convection dus aux gradients de température.

Chatterjee et Altwicker (1987) comparent les deux modèles du film et de la pénétration pour la prédiction du transfert lors d'une réaction du premier ordre exothermique. Dans les deux cas, ils disposent d'une résolution numérique à partir des modèles. Les résultats sont comparés à ceux de Allan et Mann (1979) pour le film et Asai et coll. (1985) pour la pénétration.

Allan et Mann (1979) développent une solution analytique en utilisant une approximation hyperbolique pour le calcul de la solubilité (la solubilité varie de façon non linéaire avec la température). Les prédictions de Allan et Mann (1979) sous-estiment l'augmentation de température et le facteur d'amélioration dû à la réaction et surestiment la concentration à l'interface. Zarzycki et coll. (1990) utilisent le film pour calculer les facteurs d'amélioration dans le cas de réactions instantanées.

Asai et coll. (1985) développent une solution rigoureuse pour la pénétration ainsi que plusieurs solutions approximatives pour la pénétration et le film (entre autre pour une réaction du premier

ordre). Leurs conclusions sont les suivantes. Le modèle du film ne peut être utilisé que dans des conditions isothermes en remplaçant (sD) par $(sD)^{0.5}$. Alors, le facteur d'amélioration approche le facteur calculé rigoureusement. Mais on ne peut pas utiliser cette approximation dans tous les cas (Chatterjee et Altwicker 1987).

Les résultats de Chatterjee et Altwicker (1987) montrent que les théories du film et de la pénétration sont des asymptotes. L'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes est régulée par le type d'absorption et le type de réaction ayant lieu. L'accord est très satisfaisant avec les prédictions de Asai et al. (1985). Cependant, Chatterjee et Altwicker proposent qu'un modèle du type film - pénétration de Torr et Marchello (1958 pour le cas sans réaction chimique) résoudre le problème. Huang et Kuo (1963) ont développé le modèle de film - pénétration pour une réaction irréversible du premier ordre. Ils calculent que la théorie du renouvellement de surface s'applique si $(D/s\delta) < 0.46$. Si $(D/s\delta) > 3$, on peut utiliser le modèle du film. Entre ces deux valeurs, la théorie du film - pénétration doit être utilisée pour avoir des résultats précis. Ils calculent le facteur d'amélioration dû à la réaction chimique par ces trois modèles. L'erreur atteint la valeur maximale de 8.8 % (entre les différentes théories) quand $(k_r D/k_L^2) = 2.1$. Ils montrent donc que si le coefficient de transfert de matière est connu exactement, les théories du film, de la pénétration ou du renouvellement de surface et la combinaison film - pénétration prédisent le même effet de la réaction chimique sur le transfert. Par contre si le coefficient doit être prédit, le choix de la théorie devient un paramètre important dans les résultats.

3 Conclusion.

Nous avons montré que la comparaison d'un des modèles film, pénétration ou renouvellement de surface avec des données expérimentales permet de discerner le modèle qui représente le mieux la réalité. Le cas d'une réaction isotherme est bien plus pratique puisque l'on n'a pas besoin de prendre en compte la variation des différents paramètres de transfert en fonction de la température. En effet, il a été montré que la façon dont les paramètres varient est très important dans les résultats.

Annexe A.16. Calcul de pertes de chaleur dans la sonde.

1 Prise en compte de la résine comme une ailette.

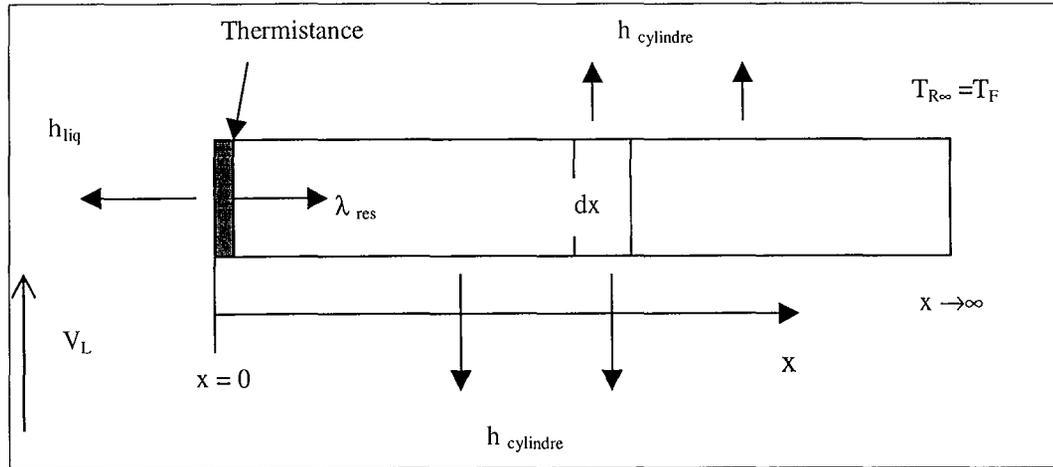


Figure A16.1 : Schéma de la sonde en tant qu'ailette.

Nous supposons que la résine formant la sonde agit comme une ailette cylindrique de longueur infinie. On considère que le flux se transmet de façon monodimensionnelle suivant la direction x . la valeur $x=0$ représente la position de la thermistance tandis que pour $x \rightarrow \infty$, la température est celle du fluide. Un bilan de chaleur dans une section dx de la résine donne l'équation à résoudre :

$$\lambda_{rés} A_{rés} \frac{d^2 T}{dx^2} - h_{cylindre} P_{cylindre} (T - T_F) = 0 \quad (A16.1)$$

- où
- $\lambda_{rés}$ est la conductivité thermique de la résine.
 - $A_{rés}$ est l'aire transversale de la résine. C'est l'aire de transfert de chaleur dans la résine.
 - $h_{cylindre}$ est le coefficient de transfert de la résine vers le liquide.
 - $P_{cylindre}$ est le périmètre du cylindre.
 - T_F est la température du fluide.
 - T est la température.

Les conditions aux limites sont :

- Pour $x=0$, la puissance produite par la thermistance est évacuée par le liquide d'un côté et la résine de l'autre.

$$Ri^2 = h_{liq} A_T (T - T_F) + \lambda_{rés} A_{rés} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (A16.2a)$$

- où
- R est la résistance de la thermistance. C'est une fonction de T (voir équation (2.15) du chapitre II).
 - h_{liq} est le coefficient de transfert de chaleur entre la thermistance et le liquide.
 - A_T est la surface de transfert de la thermistance.

- Pour $x \rightarrow \infty$, la température est finie et égale à T_F , la température du fluide. (A16.2b)

La solution de l'équation (A16.1) est :

$$T(x) = T_F + C_1 e^{(mx)} + C_2 e^{(-mx)} \quad (A16.3)$$

où

$$m^2 = \frac{h_{cylindre} P_{cylindre}}{\lambda_{rés} A_{rés}} \quad (A16.4)$$

On choisit m positif.

La condition aux limites (A16.2b) entraîne $C_1 = 0$.

On sait que la température pour $x = 0$ est T_T . Cela entraîne $C_2 = (T_T - T_F)$ où T_T est la température de la thermistance.

La solution de l'équation (A16.1) en régime permanent est donc :

$$T(x) = T_F + (T_T - T_F) e^{(-mx)} \quad (\text{A16.6})$$

L'équation (A16.2a) et l'équation (A16.6) appliquée à $x = dx$ permettent de calculer la température de la thermistance en régime permanent.

Nous souhaitons calculer la température de la thermistance à diverses vitesses de liquide. La valeur de h_{liq} est calculée à partir de l'équation (7.3a) du chapitre VII. P_{cylindre} est le périmètre d'un cylindre de 5 mm de diamètre. A_{res} est l'aire d'un disque de 5 mm de diamètre. A_T est l'aire d'échange de la thermistance (aire d'une sphère de 0.36 mm de diamètre). Dans un premier temps, on considère que $h_{\text{cylindre}} = h_{\text{liq}}$. Puis on utilise des valeurs de h_{cylindre} plus faible.

Nous présentons dans le tableau A16.1 les températures de la thermistance en régime permanent. On remarque que la température augmente quand h_{cylindre} diminue. Expérimentalement, les températures relevées sont de l'ordre de 301K. Ce calcul tend à montrer que la résine se comporte comme un isolant « parfait » et non comme une ailette. Par contre, on montre que les pertes vers la résine sont considérables, même si la résine est très fortement isolante. Cependant, nous avons exprimé les pertes sous forme de puissance et l'aire de transfert vers le fluide est beaucoup plus petite que l'aire de transfert de la résine. Lorsque les pertes sont exprimées sous la forme du rapport du flux vers la résine par rapport au flux vers le fluide, les pourcentages sont plus raisonnables (de 25 à 2 %). On pourrait donc tout a fait imaginer qu'une partie de la puissance générée par la thermistance est transmise à la résine qui, bien qu'étant un bon isolant, jouerait un rôle d'ailette.

| | | | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| V_L (m/s) | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| h_{liq} (W/m ² .K) | 3313.5 | 3313.5 | 3313.5 | 3313.5 | 3584 | 3584 | 3584 | 3584 | 3584 |
| h_{cylindre} (W/m ² .K) | 3313.5 | 100 | 10 | 0 | 3584 | 1000 | 100 | 10 | 0 |
| T_T (K) | 296.46 | 297.8 | 299.3 | 301.6 | 296.5 | 296.7 | 297.7 | 299.2 | 301.3 |
| Puissance _{res} / Puissance _{totale} (%) | 93 | 72 | 45 | 0 | 92 | 87 | 70 | 43 | 0 |
| Flux _{res} / Flux _{liquide} (%) | 27 | 5.2 | 1.7 | 0 | 26 | 14.6 | 4.8 | 1.6 | 0 |

Tableau A16.1 : Valeurs de la température de la thermistance pour différentes conditions de vitesse et de transfert au cylindre en régime permanent.

2 Prise en compte des fils conducteurs comme des ailettes.

Le principe est le même que celui présenté ci-dessus. On considère que les deux fils conducteurs sont des ailettes plongées dans un milieu qui n'est plus le liquide mais la résine. Dans les fils, la température est unidimensionnelle. Dans la résine, la température dépend est une fonction de x et y avec symétrie cylindrique. Le fil ayant un diamètre très faible (0.03 mm), on considère que les parois du fil correspondent à $y = 0$.

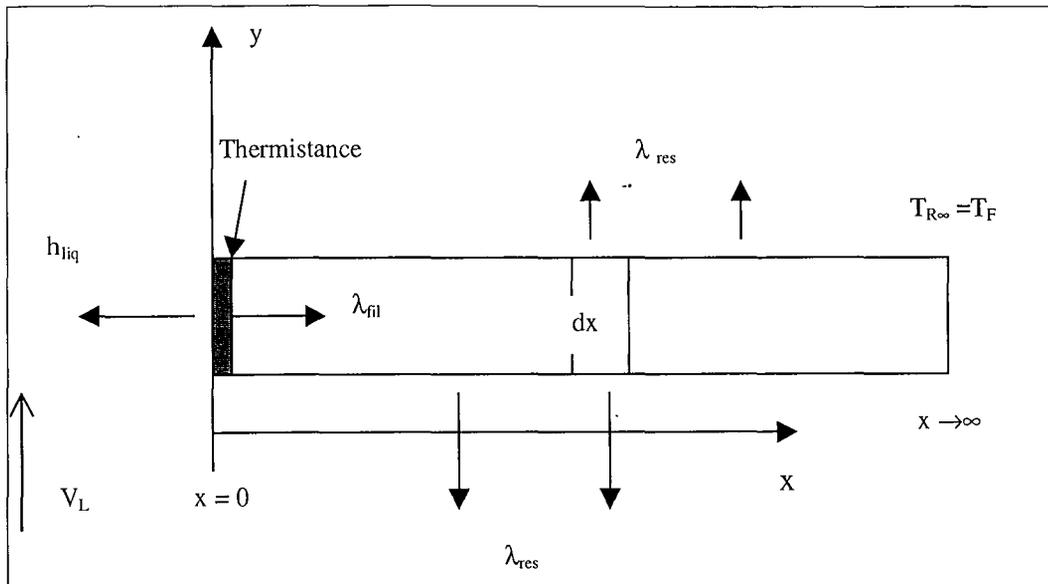


Figure A16.2 : Schéma des fils conducteurs en tant qu'ailette.

Les équations de bilan sont les suivantes :

Pour $y = 0$:

$$\lambda_{Fil} A_{Fil} \frac{d^2 T}{dx^2} - \lambda_{rés} P_{rés} \left(\frac{dT}{dy} \right)_{y=0} = 0 \quad (A16.7)$$

où λ_{Fil} est la conductivité thermique des fils conducteurs.

$\lambda_{rés}$ est la conductivité thermique de la résine.

A_{Fil} est l'aire transversale des fils.

$P_{rés}$ est le périmètre de transfert vers la résine, c'est le périmètre des fils.

Les conditions limites sont :

- Pour $x = 0$ et $y = 0$:

$$Ri^2 = h_{liq} A_T (T - T_F) + \lambda_{Fil} A_{Fil} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (A16.8a)$$

- Pour $y = 0$ et $x \rightarrow \infty$, la température est finie et égale à T_F , la température du fluide. (A16.8b)

Comme nous ne sommes intéressés que par la température de la thermistance, les autres conditions aux limites et équations ne sont pas nécessaires.

La solution de l'équation (A16.1) est :

$$T(x, y = 0) = T_F + (T_T - T_F) e^{-mx} \quad (A16.9)$$

où

$$m^2 = \frac{\lambda_{rés} P_{rés}}{\lambda_{Fils} A_{Fil}} \quad (A16.10)$$

Alors la température pour $V_L = 0.01$ m/s est $T_T = 301.6$ K et pour $V_L = 0.03$ m/s, $T_T = 301.3$ K. Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs obtenues expérimentalement. On note aussi que les températures ne varient pas si la conductivité thermique des fils conducteurs passe à 400 W/m.K. La conductivité thermique des fils n'a pas d'effet sur ce phénomène. Par contre, les pertes de chaleur vers les fils sont négligeables par rapport à la puissance totale. Cela est dû au fait que l'aire de transfert dans les fils est très faible devant l'aire de la thermistance. Les pertes restent négligeables si les flux de chaleur sont considérés.

3 Combinaison des deux hypothèses.

Nous pensons qu'un modèle combinant les deux effets d'ailette (celui des fils de platine et celui de la résine vers le fluide) conduirait à des résultats plus rigoureux et peut être à des informations plus précises sur les pertes dans la sonde. On travaillerait alors en bidimensionnel en géométrie cylindrique.

Nous voulons simplement avoir une idée des pertes dans la sonde et nous ne pensons pas qu'un approfondissement du modèle de l'ailette puisse apporter beaucoup. Nous pensons que les pertes thermiques seraient inférieures si l'on considérait un cas bidimensionnel. Par ailleurs, il est possible que la façon dont la sonde a été construite n'est pas adaptée à l'application de mesure de vitesse. Nous cherchons simplement des points d'explication.

Nomenclature

Nombres adimensionnels.

$$Re = \frac{\rho V_L d}{\mu} \quad \text{Nombre de Reynolds.}$$

$$Sh = \frac{k_{LS} d}{D} \quad \text{Nombre de Sherwood.}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{Nombre de Schmidt.}$$

$$Nu = \frac{h d}{\lambda} \quad \text{Nombre de Nusselt.}$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} = \frac{\nu}{k} \quad \text{Nombre de Prandtl.}$$

$$Gr = \frac{d^3 \rho_L^2 g \beta \Delta T}{\mu_L^2} \quad \text{Nombre de Grashof.}$$

$$Ra = Gr.Pr \quad \text{Nombre de Rayleigh.}$$

$$Ha = \sqrt{\frac{k_1}{D}} \delta \quad \text{Nombre de Hatta.}$$

Symboles.

| | |
|----------------------|---|
| a | Aire spécifique interfaciale (m ² /m ³). |
| A | Aire (m ²). |
| A _e | Aire (m ²). |
| A _T | Aire (m ²). |
| C ₀ | Concentration dans le liquide (mol/m ³). |
| C _{des} (z) | Concentration d'oxygène dissous dans la solution à la hauteur z lors du passage de l'azote (mol/m ³). |
| C _{abs} (z) | Concentration d'oxygène dissous dans la solution à la hauteur z lors du passage de l'air (mol/m ³). |
| C* | Solubilité de l'oxygène dans la solution à 1 atm (mol/m ³) = C _{in} . |
| C _{in} | Concentration d'oxygène dissous dans la solution à l'entrée du réacteur (mol/m ³) = C*. |
| C _i | Concentration à l'interface (mol/m ³). |
| C _{i0} | Concentration de l'espèce i en solution (mol/m ³). |
| C _{iS} | Concentration de l'espèce i à la surface de l'électrode (mol/m ³). |
| C _p | Capacité calorifique du fluide (J/kg.K). |
| C _v | Coefficient de variation (= écart-type / moyenne). |

| | |
|-----------------------|--|
| C | Concentration (mol/m^3). |
| d_f | Distance inter-franges (m). |
| d | Diamètre de sonde (m). |
| d_p | Diamètre des particules (m). |
| d_e | Diamètre de la particule considérée (m). |
| D | Diffusivité (m^2/s). |
| D_{col} ou D | Diamètre de la colonne (m). |
| f_d | Fréquence du signal reçu (Hz). |
| F | Constante de Faraday = 96500C. |
| g | Accélération gravitationnelle (m/s^2). |
| G | Gain. |
| h | Coefficient de transfert de chaleur ($\text{W/m}^2.\text{K}$). |
| H | Hauteur (m). |
| H_S | Hauteur du lit de solides (m). |
| H_L | Hauteur de liquide au-dessus du lit (m). |
| i | Courant induit (A). |
| i | Indice spatial. |
| i_{lim} | Courant limite (A). |
| i^* | Représente le courant induit dans la méthode électrochimique (m^3/s). |
| i^*_0 | Coefficient dans l'équation $i^* = A.k_{LS} + i^*_0$. |
| i_{abs} | Courant limite lors du passage de l'air. |
| i_{des} | Courant limite lors du passage de l'azote. |
| j | Indice temporel. |
| k | Indice spatial. |
| k | $k = \lambda / (\rho.C_p)$, diffusivité thermique (m^2/s). |
| k_l | Constante cinétique (m/s). |
| k_{LS} | Coefficient de transfert de matière liquide – solide (m/s). |
| k_{La} | Coefficient de transfert de matière gaz – liquide (m/s). |
| n | Indice de réfraction (-). |
| n_e | Nombre d'électrons transférés pendant la réaction électrochimique. |
| N | Nombre d'intervalles de surface. |
| N_c | Nombre de points de contact entre une particule et les particules voisines, celles-ci ayant un diamètre différent de celui de la particule considérée. |
| N_{cm} | Nombre de points de contact entre une particule et les particules voisines de même taille. |
| N_{tps} | Nombre d'intervalles de temps. |
| N_A ou N | Flux moyen de transfert de matière de l'espèce A sur un temps t ($\text{mol/m}^2.\text{s}$). |
| P | Pression (Pa). |
| Psi | Unité de pression, « pound per square inch », 14.7psi = 1 atm. |
| P_0 | Pression atmosphérique (Pa). |
| q | Flux de chaleur (W/m^2) |
| Q | Puissance (W). |
| r_c | Rapport de pression critique pour les trous soniques (-). |
| R | Résistance (Ω). |
| RS | Rapport du temps pendant lequel la vitesse est maximum au temps pendant lequel la vitesse est minimum. |
| s | Taux de remplacement des tourbillons de fluide dans la théorie du renouvellement de surface (s^{-1}). |
| S | Somme définie dans chaque cas précis. |
| S | Surface (m^2). |
| t | Temps (s). |
| t_{chunk} | Intervalle de temps (s). |
| T | Tortuosité (-). |
| T | Température (K). |
| T_p | Période (s). |

| | |
|-------------|--|
| V_L | Vitesse superficielle de liquide (m/s). |
| V_G | Vitesse superficielle de gaz (m/s). |
| V_{\perp} | Vitesse perpendiculaire aux franges (m/s). |
| V_{\max} | Maximum de la fonction V statistique ($s^{-0.5}$). |
| W_g | Débit massique de gaz (g/s). |
| x | Variable spatiale (m). |
| z | Variable spatiale (m). |

Lettres grecques.

| | |
|----------------------|---|
| α | Demi-angle d'intersection des deux faisceaux lumineux émis par le laser. |
| α | Paramètre du modèle de renouvellement de surface. |
| β | Coefficient d'expansion thermique (K^{-1}). Voir Nombre de Grashof. |
| δ | Épaisseur de la couche limite (m). |
| ε | Rétention de phase (-). |
| γ | Constante thermodynamique d'expansion des gaz. (a verifier)=1.4 pour l'air. |
| γ | Conductivité électrique (S/m). |
| η | Facteur d'augmentation du coefficient de transfert de matière k_{LS} en lit fixe par rapport au coefficient en liquide à la même vitesse effective. |
| λ | Longueur d'onde de la lumière dans le milieu considéré. |
| λ | Conductivité thermique (W/m.K). |
| μ | Viscosité (Pa.s). |
| ν | Viscosité dynamique (m^2/s). |
| θ | Variable temporelle. |
| ρ | Densité (kg/m^3). |
| σ | Ecart-type d'une série. |
| τ | Variable temporelle. |
| $\Phi(\theta)$ | Fraction des éléments qui restent à l'interface pendant une durée θ . |
| $\varphi(\theta, t)$ | Fraction des éléments qui ont un âge inférieur à θ à l'instant t. |
| $\psi(\theta, t)$ | Probabilité qu'un élément ait un âge compris entre θ et $(\theta + d\theta)$ à l'instant t. |

Indices.

| | |
|----|-------------------|
| L | Liquide. |
| G | Gaz. |
| S | Solide. |
| BC | Colonne à bulles. |
| FB | Lit Fluidisé. |

Références

- Abernethy R.B., Benedict R.P., Dowdell R.B., "ASME Measurement uncertainty." *J. of Fluids Engng*, **107**, pp. 161-164, 1985.
- Acosta R.E., Muller R.H., Tobias C.W., "Transport processes in narrow (capillary) channels." *AIChE J.*, **31**, No. 3, pp. 473-482, 1985.
- Alden J.A., Compton R.G., Dryfe R.A.W., "Modelling electrode transients: the strongly implicit procedure." *J. of Applied Electrochemistry*, **26**, pp. 865-872, 1996.
- Al-Haddad A., Al-Binally N., "Prediction of heat transfer coefficient in pulsating flow." *Int. J. of Heat and Fluid Flow*, **10**, pp. 131-133, 1989.
- Allan J.C., Mann R., "Reactive exothermic gas absorption—improved analytical predictions from a hyperbolic solubility approximation." *Chem. Eng. Sci.*, **34**, pp. 413-415, 1979.
- Alvarez-Cuenca M., Nerenberg M.A., "The plug flow model for mass transfer in three-phase fluidized beds and bubble columns." *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, pp. 739-745, 1981.
- Arters D.C., Fan L.S., "Solid – liquid mass transfer in gas – liquid – solid fluidized bed." *Chem. Eng. Sci.*, **41**, pp. 107-115, 1986.
- Arters D.C., Fan L-S., Kim BC, "Mass transfer and bed expansion of solid-slurry fluidized beds." *AIChE J.*, **34**, pp.1221-1224, 1988.
- Arters D.C., Fan L-S., "Experimental Methods and correlation of solid-liquid mass transfer in fluidized beds." *Chem. Eng. Sci.*, **45**, pp. 965-975, 1990.
- Asai S., Potter O.E., Hikita H., "Nonisothermal gas absorption with chemical reaction." *AIChE J.*, **31**, No. 8, pp. 1304-1312, 1985.
- ASME, Report of ASME Committee of Fluid Meters. "Fluid Meters. Their theory and application." 5th Edition, 1959. Published by ASME, New-York.
- Astarita G., Mass transfer with chemical reaction, Edition Elsevier, 1967.
- Bachalo W.D., "Experimental methods in multiphase flows." *Int. J. Multiphase flow*, **20**, Suppl., pp. 261-295, 1994.
- Baeyens J., Geldart D., "An investigation into slugging fluidized beds." *Chem. Eng. Sci.*, **29**, pp.255-265, 1974.
- Bai, D., Bi, H.T., Grace, J.R., "Chaotic behavior of fluidized beds based on pressure and voidage fluctuations." *AIChE J.*, **43**, pp. 1357-1361, 1997.
- Baird, M.H.I., "Sonic resonance of bubble dispersions." *Chem. Eng. Sci.*, **18**, pp.685-687, 1963a.
- Baird, M.H.I., "Resonant bubbles in a vertically vibrating liquid column." *The Can. J. Chem. Eng.*, **41**, pp.52-55, 1963b.
- Baird M.H.I., "Vibrations and pulsations: bane or blessing?" *British Chem. Eng.*, **11**, pp.20-25, 1966.
- Baird, M.H.I., Garstang, J.H., "Gas absorption in a pulsed bubble column." *Chem. Eng. Sci.*, **27**, pp.823-833, 1972.
- Baird M.H.I., "Power dissipation in a vibrating disc column." *Chem. Eng. J.*, **20**, pp. 167, 1980.

- Baird M.H.I., Vijayan S., Rama Rao N.V., Rohatgi A.**, "Extraction and absorption with a vibrating perforated plate." *Can. J. Chem. Eng.*, **67**, pp. 787-800, 1989.
- Baker C.G.J., Geldart D.**, "An investigation into the slugging characteristics of large particles." *Powder Tech.*, **19**, pp.177-187, 1978.
- Bavarian F., Fan L.S.**, "Mechanism of hydraulic transport of a packed bed at the start-up of a three-phase fluidized bed." *Chem. Eng. Sci.*, **46**, pp. 3081-3087, 1991a.
- Bavarian F., Fan L.S.**, "Hydraulic transport of a packed bed during the start-up of a three-phase fluidized bed with large gas holdups." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, pp. 408-414, 1991b.
- Begovich J.M., Watson J.S.**, "An electroconductivity technique for the measurements of axial variation of holdup in three-phase fluidized beds." *AIChE J.*, **24**, pp. 351-354, Mar 1978.
- Benedict L.H., Gould R.D.**, "Towards better uncertainty estimates for turbulence statistics." *Experiments in fluids*, **22**, pp. 129-136, 1996.
- Berger F.P., Ziai A.**, "Optimisation of experimental conditions for electrochemical mass transfer measurements." *Chem. Eng. Res. Des.*, **61**, pp. 377-382, 1983.
- Bergles A.E., Webb R.L.**, "Bibliography on augmentation of convective heat and mass transfer." Presented at: The winter annual meeting of the ASME, New York, Dec 2nd 1970.
- Bernard J.M., Wang C.P., Lee R.H.C.**, "Measurements of fluid velocities in the interior of a transparent fluidized bed with a Laser-Doppler Anemometer." *AIChE Symposium Series*, No. 205, Vol. 77, pp. 37-50, 1981.
- Bharathi B., Kiran Appaji S., Sanyasi rao B., Jagannadha Raju G.J.V., Venkateswarlu P.**, "Ionic mass transfer for vibrating and rotating spheres." *Chem. Engng. & Processing*, **36**, pp. 59-65, 1997.
- Bhattacharya A., Ramachandran P.A.**, "Comparison of enhancement factor for reversible and irreversible instantaneous reactions." *Chem. Eng. Sci.*, **38**, pp. 472-473, 1983.
- Blok J.B., Varkevisser J., Drinkenburg A.A.H.**, "Transition to pulsing flow, holdup and pressure drop in packed columns with cocurrent gas-liquid downflow." *Chem. Eng. Sci.*, **38**, pp. 687-699, 1983.
- Blok J.B., Koning C.E., Drinkenburg A.A.H.**, "Gas – liquid mass transfer in fixed-bed reactors with cocurrent downflow operating in the pulsing regime." *AIChE J.*, **30**, pp.393-401, 1984.
- Boerefijn R., Poletto M., Salatino P.**, "A study of the dynamic behaviour of fluidized beds based on a hot wire anemometry technique." .", in C. Laguérie and J.F. Large (Eds), FLUIDIZATION VIII, Engineering Foundation, New York, pp.22-30, 1996.
- Boerefijn R., Poletto M., Salatino P.**, "Analysis of the dynamics of heat transfer between a hot wire probe and gas fluidized beds." *Powder Tech.*, **102**, pp. 53-63, 1999.
- Boydzhiev L., Spassov M.**, "On the size of drops in pulsed and vibrating plate extraction columns.", *Chem. Eng. Sci.*, **37**, No.2, pp. 337-340, 1982.
- Brauer H.**, "Stoffaustausch-Maschinen : Chancen für den Gerätebau und die stoffwandelnde Industrie." *Chem. Ing. Technik*, **58**, No. 2, pp 97-107, 1986.
- Bretsznajder, S., Pasiuk, W.**, "Absorption in a pulse column." *Int. Chem. Eng.*, **4**, pp. 61-66, 1964.
- Briens C.L., Del Pozo M., Chiu K., Wild G.**, "Modeling of particle – liquid heat and mass transfer in multiphase systems with the film-penetration model." *Chem. Eng. Sci.*, **48**, pp. 973-979, 1993.

- Briens C.L., Hudson C., Brien, L.A.**, "Rapid characterization of flow regimes in multiphase reactors through box counting dimensions with an embedding dimension of two." *Chem. Eng. J.*, **64**, pp.169-178, 1996.
- Briens L.A., Briens C.L., Margaritis A., Hay J.**, "Minimum liquid fluidization velocity in gas-liquid-solid fluidized beds of low-density particles." *Chem. Eng. Sci.*, **52**, pp. 4231-4238, 1997a.
- Briens L.A., Briens C.L., Margaritis A., Hay J.**, "Minimum liquid fluidization velocity in gas-liquid-solid fluidized beds." *AIChE J.*, **43**, pp. 1180-1189, 1997b.
- Briens C.L., Mirgain, C., Bergougnou, M.A., Del Pozo M., Loutaty R.**, "Evaluation of gas-solids mixing chamber through cross-correlation and Hurst's analysis." *AIChE J.*, **43**, pp. 1469-1479, 1997c.
- Briens C.L., Briens A.L., Hay J., Hudson C.**, "Hurst's analysis to detect minimum fluidization and gas maldistribution in fluidized beds." *AIChE J.*, **43**, pp. 1904-1908, 1997d.
- Briens C.L., Del Pozo M., Trudell C., Wild G.**, "Measurement and modelling of particle-liquid heat transfer in liquid-solid and gas-liquid-solid fluidized beds." *Chem. Eng. Sci.*, **54**, pp. 731-739, 1999.
- Brunn H.H.**, Hot-wire anemometry, Principles and signal analysis, Oxford University Press, 1995.
- Buchanan R.H., Jameson G., Oedjoe D.**, "Cyclic migration of bubbles in vertically vibrating liquid columns." *Ind. & Eng. Chem. Fundamentals*, **1**, pp. 82-86, 1962.
- Buchanan R.H., Teplitzky D.R., Oedjoe D.**, "Oxygen absorption in low-frequency vertically vibrating liquid columns." *Ind. & Eng. Chem Process Des. and Dev.*, **42**, pp. 173-177, 1963.
- Buchholz R., Tsepetonides J., Steinemann J., Onken U.**, "Influence of gas distribution on interfacial area and mass transfer in bubble columns." *Ger. Chem. Eng.*, **6**, pp; 105-113, 1983.
- Campbell J.A., Hanratty T.J.**, "Turbulent velocity fluctuations that control mass transfer to a solid boundary. Mechanism of turbulent mass transfer at a solid boundary." *AIChE J.*, **29**, pp. 215-229, 1983.
- Campbell J.A., Hanratty T.J.**, "Mass transfer between a turbulent fluid and a solid boundary: linear theory." *AIChE J.*, **28**, pp. 988-993, 1982.
- Carberry J.J.**, "A boundary layer model of fluid particle mass transfer in fixed beds." *AIChE J.* **6**, pp. 460-463, 1960.
- Catros A., Bernard J.R., Briens C.L., Bergougnou M.A.**, "Generalized model for gas-liquid mass transfer in three -phase fluidized beds with and without horizontal baffles." *Pow. Tech.*, **44**, pp. 159-168, 1985.
- Catros A.**, "Hydrodynamics and mass transfer in bubble and three-phase fluidized column with and without baffles", PhD Thesis, University of Western Ontario, 1986.
- Chandhok A., Voorhies N., McCready M.J., Leighton D.T.Jr.**, "Measurements of transport enhancement in oscillatory liquid membranes." *AIChE. J.*, **36**, pp. 1259-1262, 1990.
- Chang S.K., Kang Y., Kim S.D.**, "Mass transfer in two- and three-phase fluidized beds." *J. Chem. Eng. of Japan*, **19**, pp. 524-530, 1986.
- Chantry W.A., Von Berg R.L., Wiegandt H.F.**, "Application of pulsation to liquid – liquid extraction." *Indus. and Engng Chem.*, **47**, pp. 1153-1159, 1955.
- Chaouki J., Larachi F., Dudukovic M.P.**, Non-invasive monitoring of multiphase flows. Elsevier, 1997.
- Chapman A.J.**, Fundamentals of Heat Transfer, Macmillan Publishing Company, 1987.

- Chatterjee S.G., Altwickler E.R.**, "Film and penetration theories for a first-order reaction in exothermic gas absorption." *Can. J. Chem. Eng.*, **65**, pp. 454-461, 1987.
- Chen R.C., Fan L.-S.**, "Particle Image Velocimetry for Characterizing the Flow Structure in Three-Dimensional Gas-Liquid-Solid Fluidized Beds." *Chem. Eng. Sci.*, **47**, pp.3615-3622, 1992.
- Chen R.C., Reese J., Fan L.-S.**, "Flow Structure in a Three-dimensional Bubble Column and Three-Phase Fluidized bed." *AIChE Journal*, **40**, pp.1093-1104, 1994.
- Chen Z., Gibilaro L.G., Foscolo P.U.**, "Fluid pressure loss in slugging fluidised beds." *Chem. Eng. Sci.*, **52**, pp.55-62, 1997.
- Churchill S.W.**, "A comprehensive correlating equation for laminar, assisting, forced and free convection." *AICHE. J.*, **10**, pp. 10-16, 1977.
- Churchill S.W.** in Handbook of fluids in motion. Chap.8: Compressible Flows, p.221, édité par Chermesinoff N.P. et Gupta R., 1983.
- Clegg G.T., Mann R.**, "A penetration model for gas absorption with first order chemical reaction accompanied by large heat effects." *Chem. Eng. Sci.*, **24**, pp. 321-329, 1969.
- Coeuret F., Paulin M.**, "Experiments on copper recovery in a pulsed granular fixed bed electrode." *J. Appl. Electrochem.*, **18**, pp. 162-165, 1988.
- Condoret J.S., Riba J.P., Angelino H.**, "Mass transfer in a particle bed with oscillating flow." *Chem. Eng. Sci.*, **44**, pp.2107-2111, 1989.
- Cussler E.L.**, Diffusion mass transfer in fluid systems, page337. 2nd Edition, Cambridge University Press, 1997.
- Danckwerts P. V.**, "Significance of liquid-film coefficients in gas absorption." *Ind. & Engng. Chem.*, **43**, pp. 1460-1467, 1951.
- Dawson A. D., Trass O.**, "Mass transfer at rough surfaces." *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **15**, pp. 1317-1336, 1972.
- Dec J.E., Keller J.O., Arpaci V.S.**, "Heat transfer enhancement in the oscillating turbulent flow of a pulse combustor tail pipe." *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **35**, pp. 2311-2325, 1992.
- Deckwer W.D., Schumpe A.**, "Transport phenomena in three phase reactors with fluidized bed." *Ger. Chem. Eng.*, **7**, pp. 168-177, 1984.
- Del Pozo M.**, "Transfert de matière et chaleur particule-liquide en lit fluidisé gaz-liquide-solide." Thèse de Doctorat, INPL, 1992.
- Del Pozo M., Briens C.L., Wild G.**, "Transferts de matière et chaleur entre les particules et le liquide dans un lit fluidisé à trois phases." Récents progrès en Génie des Procédés, No.10, published in "Les réacteurs gaz-liquide et gaz-liquide-solide", Editeurs A.Storck et G.Wild, Lavoisier, Techniques et Documentation, Paris, France, pp. 311-317, 1990.
- Del Pozo M., Briens C.L., Wild G.**, "Effect of liquid coalescing properties on mass transfer, heat transfer and hydrodynamics in a three-phase fluidized bed." *Chem. Eng. Journal.*, **55**, pp. 1-14, 1994.
- Deslouis C., Huet F., Robin S., Tribollet B.**, "Spectral analysis of wall turbulence with photolithography devised electrochemical probes." *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **36**, pp. 823-829, 1993.
- Deslouis C., Gil O., Tribollet B.**, "Frequency response of electrochemical sensors to hydrodynamic fluctuations." *J. Fluid Mech.*, **215**, pp. 85-100, 1990a.

- Deslouis C., Gil O., Tribollet B.**, "Frequency response of electrochemical sensors in a cone-and-plate modulated flow." *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **33**, pp. 2525-2532, 1990b.
- Dhanuka V.R., Stepanek J.B.**, "Gas-liquid mass transfer in a three-phase fluidized bed.", Fluidization 1980, Ed by J.R. Grace and J.M. Matsen, pp 261-269, 1980a.
- Dhanuka V.R., Stepanek J.B.**, "Simultaneous measurement of interfacial area and mass transfer coefficient in three-phase fluidized beds", *AIChE J.*, **26**, No6, pp.1029-1038, 1980b.
- Dickens A.W., Mackley M.R., Williams H.R.**, "Experimental residence time distribution measurements for unsteady flow in baffled tubes." *Chem. Eng. Sci.*, **44**, pp.1471-1479, 1989.
- Dudukovic M.P., Degaleesan S., Gupta P., Kumar S.B.**, "Fluid dynamics in churn turbulent bubble columns: measurements and modeling.", 1997 ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting, FEDSM '97, June 22-26 1997, No. 3517.
- Dullien F.A.L.**, in Handbook of powder Science and Technology, chap4: Structural properties of packings of particles, page 66, edited by M.E. Fayed and L Otten, 2nd Edition, 1997.
- Durst F., Melling A., Whitelaw J.H.**, "Principles and Practice of Laser-Doppler Anemometry", Academic Press, 2nd Edition, 1981.
- Durst F., Zare M.**, "Laser-Doppler measurements in two-phase flow" Proceedings LDA symposium, pp. 403-429, Copenhagen, 1975.
- Durst F.**, "Studies of particle motion by Laser-Doppler techniques." Proceedings of the Dynamic flow conference, pp. 345-372, Marseilles et Baltimore, 1978.
- Edwards D.K., Denny V.E., Mills A.F.**, Transfer processes: an introduction to diffusion, convection and radiation. Holt, Rinehart and Winston Inc. page 142, 1973.
- Edwards R.V.**, "Report of the special panel on Statistical particle bias problems in Laser anemometry.", *J. Fluid Engineering*, **109**, pp. 89-93, 1987.
- Eklund A., Simonsson D.**, "Enhanced mass transfer to a rotating cylinder electrode with axial flow." *J. Appl. Electrochem.*, **18**, pp. 710-714, 1988.
- Ellingsen K., Riso F., Roig V., Suzanne C.**, "Improvements of velocity measurements in bubbly flows by comparison of simultaneous hot-film and Laser-Doppler Anemometry signals." 1997 ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting, FEDSM '97, June 22-26 1997, No. 3529.
- El-Temtamy S.A., Epstein N.**, "Effect of low velocity liquid pulsations on some hydrodynamic characteristics of liquid and gas-liquid fluidized beds." *AIChE J.*, **32**, pp.509-512, 1986.
- Emrich R.J.**, in "Methods of experimental physics: Fluid dynamics", Vol 18, part A, chap 1.2: Probe methods for velocity measurements, pp. 240-340, Edited by Marton L., Marton C., 1981.
- Essadki H., Delmas H., Svendsen H.F.**, "Friction on a solid sphere exposed to gas – liquid – solid flow in bubble column and fluidized bed reactors." *J. Chem. Tech. Biotech.*, **62**, pp.301-309, 1995.
- Fan L.S., Bavarian F., Gorowara R.L., Kreischer B.E., Buttke R.D., Peck L.E.**, "Hydrodynamics of gas-liquid-solid fluidization under high gas holdup conditions." *Powder Tech.*, **53**, pp. 285-293, 1987.
- Fan L-S.**, Gas – liquid – solid fluidization Engineering, Ed Butterworths, 1989.
- Fan L-S.**, communication personnelle, 1999.
- Fan L.T., Shen B.C., Chou S.T.**, "The surface renewal theory of interphase transport: a stochastic treatment." *Chem. Eng. Sci.*, **48**, pp. 3971-3982, 1993.

- Farag I.H., Tsai K-Y.** "Fluidized bed freeboard measurements of heat transfer." *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, pp.664-673, 1992.
- Fortuin J.M.H., Klijjn P-J,** "Drag reduction and random surface renewal in turbulent pipe flow." *Chem. Eng. Sci.*, **37**, pp.611-623, 1981.
- Fortuin J.M.H., Musschenga E.E., Hamersma J.,** "Transfer Processes in turbulent pipe flow described by the ERSR Model." *AIChE J.*, **38**, pp.343-362, 1992.
- Gabarain L., Castellari A.T., Cechini J., Tobolski A., Havre P.,** "Analysis of rate enhancement in a periodically operated trickle-bed reactor." *AIChE J.*, **43**, pp.166-172, 1997.
- Garcia-Anton J., Perez-Herranz V., Guinon J-L.,** "Mass transfer in an annular electro dialysis cell in pulsating flow." *J. Appl. Electrochemistry*, **27**, pp. 469-476, 1997.
- Garner H.F., Suckling R.D.,** "Mass Transfer from a soluble Solid Sphere." *AIChE J.*, **4**, pp.114-124, 1958.
- Geankoplis C. J.,** Mass Transport Phenomena, page 291, 5th Edition, 1982.
- Gervais A.,** "Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière gaz – liquide dans les lits fluidisés triphasiques. Application aux lits tétraphasiques." Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993.
- Gervais A., Briens C.L., André J-C, Wild G.,** "A modified axial dispersion model applied to three-phase fluidized bed reactors with a transition zone." *Trans. IChemE*, **73**, part A, pp. 745-749, 1995.
- Gibert H., Angelino H.,** "Influence de la pulsation sur les transferts de matière entre une sphère et un liquide." *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, pp. 319-325, 1973.
- Gibert H., Angelino H.,** "Transferts de matière entre une sphère soumise à des vibrations et un liquide en mouvement." *Int. J. Heat Mass Transfer*, **17**, pp. 625-632, 1974.
- Gnielinski V.,** "Wärmeübergang bei erzwungener einphasiger Strömung", Page Gh-1 et Ge in E-U. Schlünder, VDI-Wärmeatlas, 7^{ème} Edition, Ed. VDI-Verlag Düsseldorf, 1994. Aussi dans HEDH, Vol. 2, 1983.
- Goren S.L., Mani R.V.S.,** "Mass transfer through horizontal liquid films in wavy motions." *AIChE J.*, **14**, pp. 57-61, 1968.
- Groen J.S., Oldeman R.G.C., Mudde R.F., Van Den Akker H.E.A.,** "Coherent structure and axial dispersion in bubble column reactors." *Chem. Eng. Sci.*, **51**, No.10, pp. 2511-2520, 1996.
- Guinon, J.L., Perez-Herranz, V., Garcia-Anton, J., Lacoste, G.,** "Enhancement of mass transfer at a spherical electrode in pulsating flow." *J. Appl. Electrochemistry*, **25**, pp.267-272, 1995.
- Gupta A.S., Thodos G.,** "Direct Analogy between mass and heat transfer to beds of spheres." *AIChE J.*, **9**, pp.751-754, 1963.
- Gupta A.S., Thodos G.,** "Transitional behavior for the simultaneous mass and heat transfer of gases flowing through packed and distended beds of sphere." *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**, pp. 218-220, 1964.
- Gupta S.K., Patel R.D., Ackerberg R.C.,** "Wall heat/mass transfer in pulsatile flow." *Chem. Eng. Sci.*, **37**, pp. 1727-1739, 1982.
- Ha M.Y., Yavuzkurt S.,** "A theoretical investigation of acoustic enhancement of heat and mass transfer: 1. Pure oscillating flow." *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **36**, pp. 2183-2192, 1993a.

- Ha M.Y., Yavuzkurt S.**, "A theoretical investigation of acoustic enhancement of heat and mass transfer: 2. Oscillating flow with a steady velocity component." *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **36**, pp. 2193-2202, 1993b.
- Harbaum K.L., Houghton G.**, "Effect of sonic vibrations on the rate of absorption of gases from bubble beds." *Chem. Eng. Sci.*, **13**, pp.90-92, 1960.
- Harbaum K.L., Houghton G.**, "Effect of sonic vibrations on the rate of absorption of carbon dioxide in gas bubble beds." *J. Appl. Chem.*, **12**, pp. 234-240, 1962.
- Harriott P.**, "A random eddy modification of the penetration theory." *Chem. Eng. Sci.*, **17**, pp. 149-154, 1962.
- Harrison S.T.L., Mackley M.R.**, "A pulsatile flow bioreactor." *Chem. Eng. Sci.*, **47**, pp. 490-493, 1992.
- Hassanien S., Delmas H., Riba J.P.**, "Transfert de matière liquide – particules en fluidisation à trois phases." *Entropie*, 119, pp17-26, 1984.
- Hatanaka J.**, "On unsteady surface renewal." *Chem. Eng. J.*, **23**, pp. 227-229, 1982.
- He W., J.S. Chang, M.H.I. Baird**, "Enhancement of interphase mass transfer by a pulsed electric field." *J. Electrostatics*, **40&41**, pp.259-264, 1997.
- Hewgill M.R., Mackley M.R., Pandit A.B., Pannu S.S.**, "Enhancement of gas-liquid mass transfer using oscillatory flow in a baffled tube." *Chem. Eng. Sci.*, **48**, No. 4, pp.799-809, 1993.
- Heya N., Takeuchi M., Fujii T.**, "Influence of surface roughness on free-convective heat transfer from a horizontal cylinder." *Chem. Eng. J.*, **23**, pp. 185-192, 1982.
- Higbie R.**, "The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure." *Trans. AIChE*, **31**, pp. 365-387, 1935.
- Hinsch K.D.**, "Three-dimensional particle velocimetry." *Meas. Sci. Technol.*, **6**, pp. 742-753, 1995.
- Hinze J.**, *Turbulence*, Mc Graw-Hill, 1975.
- Hogenes J.A., Hanratty T.J.**, "The use of multiple wall probes to identify coherent flow patterns in the viscous wall region." *J. Fluid Mech.*, **124**, pp. 363-390, 1982.
- Holman J.P.**, *Heat Transfer*, 5th Edition, 1981, McGraw-Hill.
- Hostomsky J., Jones A.G.**, "A penetration model of gas-liquid reactive precipitation of calcium carbonate crystals." *Chem. Eng. Res. & Design*, **73**, Part A, pp. 241-245, 1995. Aussi sous le nom *Trans. I. Chem. E.*
- Huang C-J., Kuo C-H.**, "General mathematical model for mass transfer accompanied by chemical reaction." *AIChE J.*, **9**, pp. 161-167, 1963.
- Hurst H.E.**, "Long term storage capacity of reservoirs." *Trans. ASCivile*, **116**, pp. 770-808, 1951.
- Iguchi M., T. Kondoh, T. Uemura**, "Simultaneous measurement of liquid and bubble velocities in a cylindrical bath subject to centric bottom gas injection." *Int. J. Multiphase Flow*, **20**, pp. 753-762, 1994.
- Jameson G.J.**, "Mass (or heat) transfer from an oscillating cylinder." *Chem. Eng. Sci.*, **19**, pp. 793-800, 1964.
- Jaworski Z., Nienow A.W., Dyster K.N.**, "An LDA study of the turbulent flow field in a baffled vessel agitated by an axial, down pumping hydrofoil impeller." *Can. J. Chem. Eng.*, **74**, pp. 3-15, 1996.

- Johansen S.T., Robertson D.G.C., Woje K., Engh T.A.**, "Fluid dynamics in bubbles stirred ladles: Part I, Experiments." *Metallurgical Transactions B*, **19B**, pp. 745-754, 1988.
- Jolls K.R., Hanratty T.J.**, "Use of electrochemical techniques to study mass transfer rates and local skin friction to a sphere in a dumped bed." *AIChE J.*, **15**, pp. 199-205, 1969.
- Juhasz N.M., Deen W.M.**, "Electrochemical measurements of mass transfer at surfaces with discrete reactive areas." *AIChE J.*, **39**, pp. 1708-1715, 1993.
- Kast W., Kaln H.**, "Wärmeübergang durch frei Konvektion an umströmten Körpern." chapitre Fa., In E-U Schlünder, VDI-Wärmeatlas, 7^{ème} Edition, 1994, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Kast W., Krisher O., Reinicke H., Wintermantel K.**, Konvektive Wärme- und Stoffübertragung. Berlin, Heidelberg, New-York, Springer Verlag, 1974.
- Kataoka K., Okada Y., Morikawa Y., Iwata A.**, "Mass transfer across an interface of stagnant liquid layer with periodical vortex motion." *J. Chem. Eng. of Japan*, **20**, pp.363-368, 1987.
- Kaviany M.**, "Some aspects of enhanced heat diffusion in fluids by oscillation." *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **29**, pp. 2002-2006, 1986.
- Kim S.D., Kang Y.**, "Heat and mass transfer in three-phase fluidized-bed reactors: an overview." *Chem. Eng. Sci.*, **52**, pp. 3660-3426, 1997.
- Kim S.D., Kim H.S., Han J.H.**, "Axial dispersion characteristics in three-phase fluidized beds." *Chem. Eng. Sci.*, **47**, pp. 3419-3426, 1992.
- King C.J.**, "Turbulent liquid phase mass transfer at a free gas-liquid interface." *Ind. & Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, pp.1-8, 1966.
- Koppel L.B., Patel R.D., Holmes J.T.**, "Statistical models for surface renewal in heat and mass transfer: Part I and II." *AIChE J.*, **12**, pp. 941-955, September 1966.
- Kottke V.**, "Effects of turbulence on heat and mass transfer in stagnation flows." *Chem. Eng. Tech.*, **12**, pp. 176-187, 1989.
- Krasuk J.H., Smith J.M.**, "Mass transfer in a pulsed column." *Chem. Eng. Sci.*, **18**, pp.591-598, 1963.
- Krasuk J.H., Smith J.M.**, "Mass transfer in a packed, pulsed column." *AIChE J.*, **10**, pp. 759-763, 1964.
- Kumar S., Kusakabe K., Raghunathan K., Fan L-S.**, "Mechanism of heat transfer in bubbly liquid and liquid – solid systems: single bubble injection." *AIChE J.*, **38**, pp. 733-741, 1992.
- Kumar S., Kusakabe K., Fan L-S.**, "Heat transfer in three-phase fluidized beds containing low-density particles." *Chem. Eng. Sci.*, **48**, pp.2407-2418, 1993.
- Kurosaki Y., Satoh I., Ishize T.**, "Mechanisms of heat transfer enhancement of gas – solid fluidized bed: Estimation of direct contact heat exchange from heat transfer surface to fluidized particles using an optical visualization technique." *J. Heat Transfer*, **117**, pp. 104-112, 1995.
- Lamine A.S., Colli Serrano M.T., Wild G.**, "Hydrodynamics and heat transfer in packed bed with cocurrent upflow." *Chem. Eng. Sci.*, **47**, pp. 3493-3500, 1992.
- Lamine A.S., Colli Serrano M.T., Wild G.**, "Influence of viscosity and foaming properties on heat transfer in packed bed with cocurrent upflow of gas and liquid." *Trans. I. Chem. E.*, **73**, Part A, pp.280-285, 1995.
- Lamine A.S., Gerth L., Le Gall H., Wild G.**, "Heat transfer in a packed bed reactor with cocurrent downflow of a gas and a liquid." *Chem. Eng. Sci.*, **51**, No. 15, pp. 3813-3827, 1996.

- Latifi, M.A., Midoux N., Storck A., Gence J.N.**, "The use of micro-electrodes in the study of the flow regimes in a packed bed reactor with single phase liquid flow." *Chem. Eng. Sci.*, **44**, pp. 2501-2508, 1989.
- Latifi, M.A., Rode S., Midoux N., Storck A.**, "The use of micro_electrodes in the study of the flow regimes in trickle bed reactor." *Chem. Eng. Sci.*, **47**, pp. 1955-1961, 1992a.
- Latifi, M.A., Rode S., Midoux N., Storck A.**, "Hydrodynamic study of a trickle bed reactor by means of microelectrodes : analysis of the probability densities." *Chem. Eng. Sci.*, **47**, pp. 2331-2336, 1992b.
- Latifi, M.A., Naderifar A., Midoux N., Le Méhauté A.**, "Fractal behaviour of local liquid-solid mass transfer fluctuations at the wall of a trickle bed reactor." *Chem. Eng. Sci.*, **49**, pp. 3823-3829, 1994a.
- Latifi, M.A., Naderifar A., Midoux N.**, "Stochastic analysis of the local velocity gradient in a trickle bed reactor." *Chem. Eng. Sci.*, **49**, pp. 5281-5289, 1994b.
- Latifi, M.A., Naderifar A., Midoux N.**, "Velocity gradient at the wall of a packed bed reactor with single phase liquid flow : measurements and modelling." *Chem. Eng. Proc.*, **36**, pp. 251-254, 1997.
- Lara Marquez A., Wild G., Midoux N.**, "A review of recent chemical techniques for the determination of the volumetric mass-transfer coefficient k_{La} in gas-liquid reactors." *Chem. Eng. and Proc.*, **33**, pp. 247-260, 1994.
- Le Bolay, N., Guiland, J.F., Ricard, A.**, "Mass transfer study in a pulsed bed electrode - Application to the electrodeposition of a poly(dibenzo-18-crown-6) film." *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, pp.153-159, 1994.
- Lee S.L., Srinivasan J.**, "An LDA technique for in-situ simultaneous velocity and size measurement of large spherical particles in a two-phase suspension flow." *Int. J. Multiphase Flow*, **8**, pp. 47-57, 1982.
- Lemcoff, N.O., Jameson, G.J.**, "Solid-liquid mass transfer in a resonant bubble contactor." *Chem. Eng. Sci.*, **30**, pp.363-367, 1975a.
- Lemcoff N.O., Jameson G.J.**, "Hydrogenation of acetone in a vibrating Slurry Reactor." *AIChE J.*, **21**, pp. 730-735, 1975b.
- Lemlich R.**, "Effect of vibration on natural convective heat transfer." *Indus. and Engng Chem.*, **47**, pp. 1175-1180, 1955.
- Lemlich R., Levy M.R.**, "The effect of vibration on natural convective mass transfer." *AIChE. J.*, **7**, pp. 240-242, 1961.
- Lemlich R.**, "Vibration and pulsation boost heat transfer.", *Chemical Engineering*, **68**, pp 171-176, 1961.
- Lenglacé, C.**, "Transferts de matiere dans un bioreacteur", Thèse de doctorat, INPL, Nancy, 1986.
- Levich V.G.**, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962.
- Levy Y.**, "LDA technique for measurements in freeboards of fluidized beds." *AIChE J.*, **32**, pp. 1579-1583, 1986.
- Li H., Prakash A.**, "Heat transfer and hydrodynamics in a three-phase slurry bubble column." *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **36**, pp. 4688-4694, 1997.
- Lim K.S., Khakhar D.V., Chen Z., Agarwal P.K.**, "Raining of particles from an emulsion – gaz interface in a fluidized bed." *Chem. Eng. Comm.*, **161**, pp. 205-229, 1997.
- Lin C.S., Denton E.B., Gaskill H.S., Putnam G.L.**, "Diffusion controlled electrode reactions.", *Eng. & Process Dev.*, **43**, No. 9, pp. 2136-2143, Sept 1951.

- Lodes A., Mierka O.**, "The velocity field in a vertical gas – solid suspension flow." *Int. J. Multiphase Flow*, **16**, pp. 201-209, 1990.
- Lu Z., Frey D.D., Rodrigues A.E.**, "Enhancement of film mass transfer by forced convective flow perpendicular to a heterogeneous surface." *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **32**, pp. 2159-2169, 1993.
- Mackley M.R., Ni X.**, "Mixing and dispersion in a baffled tube for steady laminar and pulsatile flow." *Chem. Eng. Sci.*, **46**, pp. 3139-3151, 1991.
- Mackley M.R., Stonestreet P., Roberts E.P.L., Ni X.**, "Residence time distribution enhancement in reactors using oscillatory flow." *Trans. I. Chem. E.*, **74**, Part A, pp. 541-545, 1996.
- Mann R., Moyes H.**, "Exothermic gas absorption with chemical reaction." *AIChE J.*, **23**, pp. 17-23, 1977.
- Mao Z., Hanratty T.J.**, "Influence of large amplitude oscillations on turbulent drag." *AIChE J.*, **40**, pp.1601-1610, 1994.
- Martin W.W., Abdelmessih A.H., Liska J.J., Durst F.**, "Characteristics of Laser-Doppler Signals from Bubbles." *Int. J. Multiphase Flow*, **7**, pp. 439-460, 1981.
- Masbernat O., Gourdon C., Casamatta G.**, "Local measurements in a dense two-phase liquid flow: continuous-phase point velocity and phase ratio." *Chem. Eng. Sci.*, **48**, pp.3225-3242, 1993.
- McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P.**, Unit operations of chemical engineering. Mc Graw-Hill, 5^{ème} Edition, p. 153, 1993.
- McCuen R.H.**, Statistical Methods for Engineers, Prentice-Hall, Toronto, 1985.
- Mehra A.**, "Intensification of multiphase reactions through the use of a microphase. I. Theoretical." *Chem. Eng. Sci.*, **43**, pp. 899-912, 1988.
- Mehra A., Pandit A., Sharma M. M.**, "Intensification of multiphase reactions through the use of a microphase. II. Experimental." *Chem. Eng. Sci.*, **43**, pp. 913-927, 1988.
- Mizushima T.**, "The electrochemical method in transport phenomena.", in Advances in heat transfer, **7**, Edited by T.F. Irvine and J.P. Hartnett, 1971.
- Mizushima T, Ueda H, Umemiya N.**, "Effect of free-stream turbulence on mass transfer from a circular cylinder in cross flow." *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **15**, pp.769-780, 1972.
- Mizushima T., Maruyama T., Ide S., Mizukami Y.**, "Dynamic behaviour of transfer coefficient in pulsating laminar tube flow." *J. Chem. Engng Japan*, **6**, No.2, pp.152-159, 1973.
- Mori Y., Imabayashi M., Hijikata K., Yoshida Y.**, "Unsteady heat and mass transfer from spheres." *Int. J. Heat Mass Transfer*, **12**, pp. 571-585, 1969.
- Morud K.E., Hjertager B.H.**, "LDA measurements and CFD modeling of gas-liquid flow in a stirred vessel." *Chem. Eng. Sci.*, **51**, pp. 233-249, 1996.
- Mudde R.F., Groen, J.S., Van den Akker, H.E.A.**, "Liquid velocity field in a bubble column: LDA experiments." *Chem. Eng. Sci.*, **52**, pp. 4217-4224, 1997.
- Mudde R.F., Bakker, R.A., Van den Akker, H.E.A.**, "Noise analysis of transmitted light beams for determining bubble velocity and gas holdup profiles in a bubble column." *Chem. Eng. Sci.*, **47**, pp. 3631-3638, 1992.

- Nacef S., Wild G., Laurent A., Kim S.D.**, "Scale effects in gas-liquid-solid fluidization.", *Int. Chem., Eng.*, **32**, pp. 51-72, 1992.
Originellement publié en français dans *Entropie*, **24**, No. 143-144, pp. 83-101, 1988.
- Nacef S. Poncin, S., Wild, G.**, "Onset of fluidisation and flow regimes in gas-liquid-solid fluidisation. Influence of the coalescence behaviour of the liquid.", in C. Laguérie and J.F. Large (Eds), FLUIDIZATION VIII, Engineering Foundation, New York, pp.631-638, 1996.
- Nagy E., Blickle T., Ujhidy A.**, "Spherical effect on mass transfer between fine solid particle and liquid accompanied by chemical reaction.", *Chem. Eng. Sci.*, **44**, pp. 198-201, 1989.
- Nagy E.**, "Three-phase mass transfer: one-dimensional heterogeneous model." *Chem. Eng. Sci.*, **50**, pp. 827-836, 1995.
- Nakoryakov V.E., Kashininsky O.N., Burdukov A.P., Odnoral V.P.**, "Local characteristics of upward gas – liquid flows." *Int. J. Multiphase Flow*, **7**, pp. 63-81, 1981.
- Nakoryakov V.E., Kashininsky O.N., Kozmenko B.K.**, "Electrochemical method for measuring turbulent characteristics of gas-liquid flows." in *Measuring techniques in gas two-phase flow*, Ed by J.M. Delhay and G. Cognet, 1984, pp. 695-721, Springer-Verlag, 1984.
- Naqwi, A.A., Fandrey, C.W.**, "Phase-Doppler measurements of irregular particles and their inversion to velocity-resolved size distributions.", 1997 ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting, FEDSM '97, June 22-26 1997, Symposium on laser anemometry, No. 3064.
- Nasr-El-Din H., Shook C.A., Colwell J.**, "A conductivity probe for measuring local concentrations in slurry systems." *Int. J. Multiphase Flow*, **13**, pp. 365-378, 1987.
- Neter J., Wasserman W., Kutner M.H.**, *Applied linear statistical models*. 4th Edition, Irwin Publilsher, Chicago, 1996.
- Nguyen-Tien K., Patwari A.N., Schumpe A., Deckwer W.-D.**, "Gas-liquid mass transfer in fluidized particle beds." *AIChE J.*, **31**, pp.194-201, 1985.
- Nishimura T., Murakami S., Kawamura Y.**, "Mass transfer in a symmetric sinusoidal wavy-walled channel for oscillatory flow." *Chem. Eng. Sci.*, **48**, pp. 1793-1800, 1993.
- Nishimura T., Matsune S.**, "Mass transfer in a sinusoidal wavy channel for pulsatile flow." *Heat and Mass Transfer*, **32**, pp. 65-72, 1996.
- Noordsij P., Rotte J.W.**, "Mass transfer coefficients to a rotating and vibrating sphere." *Chem. Eng. Sci.*, **22**, pp. 1475-1481, 1967.
- Nore O., Wild G., Briens C.L., Margaritis A.**, "Contribution à l'étude du transfert de chaleur dans les réacteurs à lit fluidisé gaz-liquide et gaz-liquide-solide." Récents Progrès en Génie Chimique, Published in "Les réacteurs gaz –liquide et gaz-liquide-solide", Editeurs A.Storck et G.Wild, Lavoisier, Techniques et Documentation, Paris, France, pp. 327-334, 1990.
- Nore O.**, "Les lits fluidisés triphasiques destinés à la biotechnologie, utilisant de sparticules de faible masse volumique : hydrodynamique, transferts de chaleur et matière." Thèse de doctorat, INPL, Nancy, 1992.
- Ormiston R.M., Michell F.R.G., Davidson J.F.**, "The velocities of slugs in fluidized beds." *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **43**, pp. T209-216, 1965.
- Pak H.Y., Winter E.R.F., Schoenhals R.J.**, "Convective heat transfer in a contained fluid subjected to vibration." In *Augmentation of convective heat and mass transfer*, presented at: the winter annual meeting of the ASME, New-York, Dec 2nd 1970.

- Patel R.D., Mc Feeley J.J., Jolls K.R.**, "Wall mass transfer in a laminar pulsatile flow in a tube." *AIChE J.*, **21**, No. 2, pp. 259-267, March 1975.
- Perry R.H., Green D.**, Perry's chemical engineers handbook, 6th Edition, McGraw-hill, 1984.
- Prakash A., Briens C.L., Bergougnou M.A.**, "Gas – liquid mass transfer in bubble columns and three – phase fluidized beds. Effects of gas distribution and dilute solutions of surface active agents." Proceedings of the 37th Canadian Chemical Engineering Conference, Montreal, May 1987.
- Prakash A.**, "Enhancement of Gas-liquid and particle-liquid mass transfer in bubble columns and three phase fluidized beds." PhD Thesis, University of Western Ontario, Canada, 1991.
- Prandtl L.**, "Über Flüssigkeitsbewegung bei sehr kleiner Reibung" Proceedings 3rd Int. Math. Kongress, Heidelberg, 1904.
- Ramachandran S., Kleinstreuer C., Altwicker E.R.**, "Coupled two-phase mass transfer to spherical drops. Trace gas absorption and oxidation by a single drop." *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, pp. 911-918, 1985.
- Ram Babu D., Narsimhan G.**, "A surface renewal model for unsteady transfer processes." *The Chem. Eng. J.*, **20**, pp. 169-175, 1980.
- Ranz W.E., Marshall W.R.**, "Evaporation from drops" *Chem. Eng. Progress*, **48**, pp. 141-146, 1952.
- Ranz W.E.**, "Electrolytic methods for measuring water velocities." *AIChE J.*, **4**, pp. 338-342, 1958.
- Rao S.M., Toor H.L.**, "Heat transfer from a particle to a surrounding bed of particles. Effect of size and conductivity ratios." *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **26**, pp. 469-474, 1987.
- Ratel A., Duverneuil P., Lacoste G.**, "Influence de la pulsation sur le comportement d'un réacteur électrochimique constitué par un lit de particules conductrices: I Transfert de matière." *J. of App. Electrochem.*, **18**, pp. 394-400, 1988.
- Riazi M., Faghri A.**, "Gas absorption with zero-order chemical reaction." *AIChE J.*, **31**, pp. 1967-1972, 1985.
- Rode S., Midoux N., Latifi, M.A., Storck A., Saadjan E.**, "Hydrodynamic of liquid flow in packed bed : an experimental study using electrochemical shear rate sensors." *Chem. Eng. Sci.*, **49**, pp. 889-900, 1994a.
- Rode S., Midoux N., Latifi, M.A., Storck A.**, "Hydrodynamic and liquid-solid mass transfer mechanisms in packed beds operating in cocurrent gas-liquid downflow : an experimental study using electrochemical shear rate sensors." *Chem. Eng. Sci.*, **49**, pp. 1383-1401, 1994b.
- Rode S., Latifi M.A., Storck A., Midoux N.**, "An experimental study of the frequency response of electrochemical sensors in nonhomogeneous flow in packed beds." *J. of Appl. Electrochem.*, **24**, pp. 639-646, 1994c.
- Sabérian-Broudjenni M., Wild G., Charpentier J-C., Fortin Y., Euzen J-P., Patoux R.**, "Contribution to the hydrodynamic study of gas-liquid-solid fluidized bed reactors." *Int. Chem. Eng.*, **27**, pp. 423-440, 1987. Egalement dans *Entropie*, **20**, No. 120, pp. 30-44, 1984.
- Schlichting H.**, Boundary Layer Theory, 4th edition, Mc Graw-Hill, 1962. 7th edition, 1979.
- Schumpe A.**, "The estimation of Gas solubility in salt solutions." *Chem. Eng. Sci.*, **48**, pp. 153-158, 1993.
- Schütz G.**, "Natural convection mass-transfer measurements on sphere and horizontal cylinders by an electrochemical method." *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **6**, pp. 873-879, 1963.
- Seo Y.G., Lee W.K.**, "Single eddy model for random surface renewal." *Chem. Eng. Sci.*, **43**, pp. 1395-1402, 1988.

- Serizawa A., Tsuda K., Michiyoshi I.**, "Real-time measurement of two-phase turbulence using a dual-sensor anemometry." in *Measuring techniques in gas two-phase flow*, Ed by J.M. Delhaye and G. Cognet, 1984, pp. 695-721, Springer-Verlag, 1983.
- Shao S., Slovik H.J., Arastoopour H.**, "The flight time technique for simultaneous measurements of particule flow parameters using a laser doppler anemometer (LDA)." in C. Laguérie and J.F. Large (Eds), *FLUIDIZATION VIII*, Engineering Foundation, New York, pp.593-602, 1996.
- Shao S., Arastoopour H.**, "LDA diagnosis of particle flow parameters in a liquid-solid flow system." *AICHe Annual Meeting, Fluidization, Fluid particle systems*, Preprints, Nov. 12-17 1995, Miami Beach, Florida, Sponsored by the Particle Technology Forum of AIChE.
- Shao S., Papavasiliou G., Arastoopour H.**, "Laser-Doppler Anemometry (LDA) diagnostics of two-phase flow parameters in a gas-liquid two-phase flow system." at *AICHe Annual Meeting, Technical Sessions*, Session 20, Nov 11, 1996. *AICHe Symposium Series* 317, 93, pp. 7-11, 1997.
- Shaw D.A., Hanratty T.J.**, "Turbulent mass transfer rates at a wall for large Schmidt numbers." *AICHe J.*, **23**, pp. 28-37, 1977a.
- Shaw D.A., Hanratty T.J.**, "Influence of Schmidt number on the fluctuations of turbulent mass transfer to a wall." *AICHe J.*, **23**, pp. 160-169, 1977b.
- Sheng Y.Y., Irons G.A.**, "A combined Laser-Doppler Anemometry and electrical probe diagnostic for bubbly two-phase flow." *Int. J. Multiphase Flow*, **17**, pp. 585-598, 1991.
- Sideman S, Pinczewski W.V.**, "Turbulent Heat and Mass Transfer at interfaces : transport models and mechanisms" in *Topics in Transport Phenomena : bioprocesses, mathematical treatment, mechanisms*. Edité par C. Gutfinger, 1975.
- Smith G.V., Forbes R.E.**, "The effect of random vibration on natural convective heat transfer in rectangular enclosures." Presented at the winter annual meeting of the ASME, New-York, Dec 2nd 1970.
- Soudki S., Peube J-L.**, "Transfert de chaleur en écoulement pulsé au point d'arrêt d'un cylindre chaud." *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **36**, pp. 3237-3249, 1993.
- Souhar M., Cognet G.**, "Wall shear measurements by electrochemical probes in two-phase flow: bubble and slug regimes." in *Measuring techniques in gas two-phase flow*, Ed by J.M. Delhaye and G. Cognet, 1984, pp. 695-721, Springer-Verlag.
- Steinberger R.L., Treybal R.E.**, "Mass Transfer from a solid soluble sphere to a flowing liquid stream." *AICHe J.* **6**, pp.227-232, June 1960.
- Steward P.S.B., Davidson J.F.**, "Slug flow in fluidized beds." *Powder Tech.*, **1**, pp. 61-80, 1967.
- Sugano Y., Ratkowsky D.A.**, "Effect of transverse vibration upon the rate of mass transfer from horizontal cylinders." *Chem. Eng. Sci.*, **23**, pp. 707-716, 1968.
- Suresh A.K.**, "Models for mass transfer with chemical reaction in concentrated fluid-fluid dispersions." *Chem. Eng. Res. & Design*, **73**, Part A, pp. 519-527, July 1995. Aussi sous le nom *Trans. IChemE*.
- Sung H.J., Hwang K.S., Hyun J.M.**, "Experimental study on mass transfer from a circular cylinder in pulsating flow." *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **37**, pp. 2203-2210, 1994.
- Sutija D. P., Tobias C. W.**, "Mass transport enhancement by rising bubble curtains." *J. Electrochem. Soc.*, **141**, pp.2599-2607, 1994.
- Takahashi K., Endoh K.**, "Effect of vibration on forced convection mass transfer." *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, pp. 120-124, 1989.

- Takahashi K., Hirano H., Imai H., Endih K.**, "Local mass transfer from a single cylinder and tube banks vibrating sinusoidally in a fluid at rest." *J. Chem. Eng. Japan*, **25**, pp. 678-683, 1992.
- Tan W.S., G.C. Dai, W. Ye, J.P. Shen**, "Local flow behavior of the liquid phase in an airlift bioreactor for the potential use in animal cell suspension cultures." *Chem. Eng. J.*, **57**, pp. B31-B36, 1995.
- Tantirige S., Trass O.**, "Mass transfer at geometrically dissimilar rough surface." *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, pp. 490-496, 1984.
- Tavakoli, T., Syaiful, A., Bascoul, A., Delmas, H.**, "Evolution axiale du coefficient de transfert de matiere en colonne à bulles et en lit fluidisé triphasique." *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, pp.55-65, 1995.
- Thiel W.J., Potter O.E.**, "Slugging in fluidized beds." *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **16**, pp.242-247, 1977.
- Toor H. L., Marchello, J.M.**, "Film-penetration model for mass and heat transfer." *AIChE J.* **4**, pp. 97-101, 1958.
- Treybal R.E.**, Mass transfer operations, 3rd Edition, McGraw-Hill, 1980.
- Tsochatzidis N.A., Karabelas A.J.**, "Properties of pulsing flow in a trickle bed." *AIChE J.*, **41**, pp.2371-2382, 1995.
- Tucker R.F., Wragg A.A.**, "Simulation of heat transfer to horizontal tubes in a fluidized bed using the electrochemical mass transfer modeling technique." in Heat and Mass transfer in fixed and fluidized beds, Ed by W.P.M. van Swaaij and N.H. Afgan, pp. 589-600, Hemisphere Publishing Corporation, 1986.
- Turner J.C.R.**, "Two phase conductivity: The electrical conductance of liquid fluidized beds of spheres." *Chem. Eng. Sci.*, **31**, pp. 487-492, 1976.
- Ueyama K., Hatanaka J-I.**, "The penetration theory with high mass flux and variables properties." *J Chem. Engng of Japan*, **6**, pp.543-544, 1973.
- Van Maanen H.R.E., Fortuin J.M.H.**, "Experimental determination of the random lump-age distribution in the boundary layer of the turbulent pipe flow using Laser-Doppler Anemometry." *Chem. Eng. Sci.*, **38**, pp.399-423, 1983.
- Van Shaw P., Hanratty T.J.**, "Fluctuations in the local rate of turbulent mass transfer to a pipe wall." *AIChE J.*, **10**, pp. 475-482, 1964.
- Van Swaaij W P.M., Versteeg G.F.**, "Mass transfer accompanied with complex reversible chemical reactions in gas-liquid systems: an overview." *Chem. Eng. Sci.*, **47**, pp. 3181-3195, 1992.
- Van Vliet B.M., Young B.D.**, "The use of fractal dimension to quantify the effect of surface roughness on film mass transfer enhancement." *Chem. Eng. Comm.*, **69**, pp. 81-94, 1988.
- Verma A.K., Rao D.P.**, "Enhancement in mass transfer due to motion of a particle: an experimental study." *AIChE J.*, **34**, No.7, pp. 1157-1163, 1988.
- Vliet G.C., Leppert G.**, "Forced convection Heat Transfer from an isothermal sphere to water." *J. Heat Transfer*, **83**, pp. 163-175, 1961.
- Vortmeyer D., Schuster J.**, "Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method." *Chem. Eng. Sci.*, **38**, pp. 1691-1699, 1983.
- Wang Josephe**, Analytical Electrochemistry, Chapter3: Practical Considerations, Ed VCH, New-York, 1994.

- Welty J.R., Wicks C.E., Wilson R.E.**, Fundamental of momentum, heat and mass transfer, John Wiley & Sons, 3rd Edition, 1984.
- Weisenberger S., Shumpe A.**, "Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperature from 273K to 363K." *AIChE J.*, **42**, pp. 298-300, 1996.
- Whitman W.G.**, "The two-film theory of gas absorption." *Chem and Met. Eng.*, **29**, No.4, pp. 146-148, 1923.
- Wilson E.J., Geankoplis C.J.**, "Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds." *Ind. & Eng. Chem. Fundam.*, **5**, pp.9-14, 1966.
- Wu R., Mc Cready M.J., Varma A.**, "Influence of mass transfer coefficient fluctuation frequency on performance of three-phase packed bed reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **50**, pp.3333-3344, 1995.
- Wu R.L., Lim C.J., Grace J.R., Brereton C.M.**, "The measurement of instantaneous local heat transfer coefficients in a circulating fluidized bed." *Can. J. Chem. Engng.*, **67**, pp. 301-307, 1989.
- Wu R.L., Lim C.J., Grace J.R., Brereton C.M.**, "Instantaneous local heat transfer and hydrodynamics in a circulating fluidized bed." *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **34**, pp. 2019-2027, 1991.
- Yang Gon Seo, Won Kook Lee**, "Single-eddy model for random surface renewal." *Chem. Eng. Sci.*, **43**, pp. 1395-1402, 1988.
- Young B.D., Van Vliet B.M.**, "The effect of surface roughness on fluid-to-particle mass transfer in a packed adsorber bed." *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **31**, pp. 27-34, 1988.
- Yoshimura P.N., Nosoko T., Nagata T.**, "Enhancement of mass transfer into a falling laminar liquid film by two-dimensional surface waves. Some experimental observations and modeling." *Chem. Eng. Sci.*, **51**, pp. 1231-1240, 1996.
- Zarzycki R., Chacuk A., Starzack M., Nagy E.**, "Remarks on using the film model in physical and chemical mass transfer in the liquid phase." *Chem. Eng. Sci.*, **45**, pp. 1417-1419, 1990.
- Zhang J., Grace J.R., Epstein N., Lim K.**, "Experimental study of bubble characteristics in a vertical gas-liquid two-phase upflow using a conductivity probe." 1997 ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting, FEDSM '97, June 22-26 1997, No. 3519, 1997a.
- Zhang J.P., Grace J.R., Epstein N., Lim K.S.**, "Flow regime identification in gas-liquid flow and three-phase fluidized beds." *Chem. Eng. Sci.*, **52**, pp. 3979-3992, 1997b.

284 références

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Mademoiselle LAMINE Anne-Sophie, Professeur, Université de Paris Nord, Villetaneuse,

Monsieur MARTIN Holger, Professeur, Institut Für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruhe,

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle MAUCCI Emmanuelle

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

" Etude de l'effet de phénomènes hydrodynamiques transitoires sur le transfert de matière et de chaleur dans les réacteurs polyphasiques ".

en vue de l'obtention du titre de :

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **30 juin 1999**

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



RESUME

La présente thèse est destinée à l'étude des phénomènes transitoires dans les réacteurs polyphasiques. Le premier but de cette étude est la détection des variations de régime ou de vitesse dans les lits fluidisés triphasiques et dans les lits fixes liquide - solide. Le second objectif est l'étude de l'effet des fluctuations de vitesse sur les transferts de matière et de chaleur.

Nous avons montré qu'il est possible de détecter un régime fortement hétérogène dans les lits fluidisés triphasiques par des mesures de conductivité ou de transfert de matière. Nous montrons que le type de distributeur de gaz et la présence d'inhibiteurs de coalescence jouent un rôle primordial dans l'apparition du régime piston solide.

Dans un lit fixe liquide - solide, il est possible de détecter les fluctuations de vitesse locales par des mesures de transfert de matière. Un modèle dynamique, basé sur la théorie du renouvellement de surface, a été validé qui permet d'évaluer la vitesse de liquide à partir de mesures électrochimiques du transfert de matière. Cette approche a été transposée au transfert de chaleur. Le type de sonde utilisée ne nous a pas permis de choisir avec certitude un modèle dynamique. Une fonction représentant les pertes serait à introduire pour être tout à fait rigoureux.

En lit fixe liquide - solide, nous avons montré que le transfert de matière liquide - solide n'est amélioré considérablement que s'il y a inversion de vitesse lors des pulsations. Dans ces systèmes, le modèle du renouvellement de surface permet d'identifier les conditions qui optimisent les transferts. En lit triphasique, il n'y a pas d'effet des pulsations induites sur le transfert de matière liquide - solide ou solide - gaz. Nous avons entrevu une potentialité d'augmenter les transferts lors du régime piston solide, mais une étude complémentaire permettrait de confirmer cette hypothèse.

ABSTRACT

The purpose of this thesis is the study of transient phenomena in multiphase reactors. The first goal is the detection of regime or velocity changes in three-phase fluidized beds and in liquid-solid fixed beds. The second objective is the study of velocity fluctuations on heat and mass transfer.

We have shown that conductivity or mass transfer measurements can be used to detect highly heterogeneous regimes in three-phase fluidized beds. We have shown that the gas distributor type or the presence of coalescence inhibitors is a promoter of this regime.

In a liquid-solid fixed bed, it is possible to detect local velocity fluctuations by measuring the liquid-solid mass transfer coefficient. A dynamic model, based on the surface renewal theory, has been validated. Local liquid velocity can be estimated from electrochemical measurements of mass transfer through the use of the model. This approach has been used for heat transfer. The type of probe used could not enable us to choose a model with certitude. A function representing the heat losses in the probe should be added to the model in order to simulate the phenomenon more rigorously.

The effect of pulsation and vibration on heat and mass transfer is discussed widely in the literature. In liquid - solid fixed beds, we have shown that mass transfer is increased only if there is a velocity reversal during the pulses. In this type of systems, the surface renewal model is able to evaluate the conditions that will optimize the transfer. In three-phase fluidized beds, we have not noticed any significant increase of liquid -solid or gas - liquid mass transfer during pulses. However, in three-phase piston flow regime, we think that mass transfer could be improved compared to the homogeneous regime with the same liquid and gas velocity. We did not have enough results to be sure of the results and we suggest a deeper study to confirm this conclusion.