

Université
de Toulouse

THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

Discipline ou spécialité :

MEGEP - GENIE DES PROCÉDES ET DE L'ENVIRONNEMENT

Présentée et soutenue par :

Marupatch JAMNONGWONG

le : mardi 21 décembre 2010

Titre :

TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ/LIQUIDE EN MILIEUX COMPLEXES

JURY

Martine MIETTON-PEUCHOT Professeur Université de Bordeaux - Présidente du jury

Karine LOUBIERE CR CNRS INP-ENSIACET-LGC de Toulouse - Examineur

Anne-Marie BILLET MCF INP-ENSIACET-LGC de Toulouse - Examineur

Pisut PAINMANAKUL Asst.Prof. Chulalongkorn University, Thaïlande - Examineur

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés INSA-Toulouse

Directeur de Thèse :

Gilles HEBRARD Professeur INSA de Toulouse

Rapporteurs :

Annabelle COUVERT Professeur ENSC Rennes

Belkacem BENADDA Professeur INSA de Lyon

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

TRANSFERTS, DYNAMIQUE DES FLUIDES, ENERGETIQUE ET PROCEDES

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES ET DE L'ENVIRONNEMENT

par

Marupatch JAMNONGWONG

TRANSFERT DE MATIERE GAZ/LIQUIDE EN MILIEUX COMPLEXES

Soutenu le 21 Décembre 2010 devant le jury composé de :

Annabelle COUVERT	Professeur	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes	Rapporteur
Belkacem BENADDA	Professeur	INSA de Lyon	Rapporteur
Martine MIETTON-PEUCHOT	Professeur	Université de Bordeaux	Examineur
Karine LOUBIERE	CR CNRS	INP-ENSIACET-LGC de Toulouse	Examineur
Anne-Marie BILLET	MCF	INP-ENSIACET-LGC de Toulouse	Examineur
Pisut PAINMANAKUL	Asst.Prof.	Chulalongkorn University, Thaïlande	Examineur
Gilles HEBRARD	Professeur	INSA de Toulouse	Directeur de thèse

Remerciements

Mon séjour de trois ans au sein du Laboratoire d'ingénierie des procédés de l'Environnement de l'INSA de Toulouse m'a permis de réaliser le travail présenté dans ce mémoire. Cette période était pour moi une étape importante de ma vie autant par les connaissances scientifiques qu'elle m'a apportées que par les liens qu'elle m'a permis de créer avec des gens qui m'ont appris sur la vie.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Gilles HEBRARD de m'avoir accueilli au sein de son équipe de travail, et pour avoir dirigé cette thèse. Merci pour les énormes encouragements ainsi que le soutien qu'ils m'ont toujours apporté durant ces années de thèse.

Je tiens à remercier également :

Madame la Professeure Martine MIETTON-PEUCHOT qui m'a fait l'honneur d'avoir présidé le jury de ma thèse.

Madame et Monsieur les Professeurs Annabelle COUVERT et Belkacem BENADDA d'avoir rapporté ce travail.

Madame Karine LOUBIERE, Madame Anne-Marie BILLET et Monsieur Pisut PAINMANAKUL d'avoir accepté de juger ce travail en faisant partie du jury.

Un énorme merci à Gilles HEBRARD, Karine LOUBIERE, Nicolas DIETRICH et Pisut PAINMANAKUL pour m'avoir fait partager ses connaissances et ses conseils scientifiques à partir de mon publication.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel technique qui a joué un rôle très important pour le bon déroulement de mes travaux de recherche.

Je remercie tout les stagiaires, les doctorants et les postdocs du laboratoire.

Je remercie également mes amis Thaïlandais de Toulouse (Pat, Chat, Vee, Prae, Chin, P'Aey, Pear, Bomb, Hueng, Sai, Pae, Yelly, Tan, Eak, Boy, Den, Vee (capitan), Chon, Gift, Mai, Tee, P'Ae, Ja, Mung, View, Meow, Sing, Klar, Poom, Nan, Boom, Nut, Bee, Jo, Sunhoo, Nes, Fon, Bird, Ann,...)

A ma mère et à mon père, à qui je dois tous mes succès. Vous m'avez toujours soutenu et vous m'avez toujours fait confiance. Je dédie ce mémoire à vous.

TITRE: TRANSFERT DE MATIERE GAZ/LIQUIDE EN MILIEUX COMPLEXES

RESUME

L'opération de transfert de matière gaz/liquide est une étape essentielle en génie des procédés. Elle conditionne directement les performances des contacteurs gaz/liquide en représentant bien souvent l'étape limitant l'efficacité du procédé. L'objectif de cette étude est de proposer de nouvelles investigations afin d'étudier l'effet de la présence dans l'eau pure, de certains composés généralement rencontrés dans les procédés biologiques, sur les coefficients de diffusion de l'oxygène et de quantifier leurs conséquences sur les coefficients de transfert de matière côté liquide. Les coefficients de diffusion de l'oxygène D_{O_2} ont été mesurés dans diverses phases liquides contenant du sel (NaCl), du sucre (glucose) ou des tensio-actifs (laurylsulfate de sodium). Comparé à l'eau pure, des réductions de coefficient de diffusion D_{O_2} ont été observées, la variation de D_{O_2} avec la concentration C de composé a été modélisée, elle dépend de la nature du composé ajouté. Ensuite, des expériences réalisées sur un train de bulles et sur les mêmes phases liquides ont permis la détermination des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L . Quelle que soit la solution aqueuse étudiée, une diminution des valeurs de k_L est observée avec l'augmentation de C . Ces résultats mettent en évidence que, même si les propriétés de l'eau pure (densité, viscosité, tension superficielle) ne sont pas significativement modifiées par l'ajout de sels (NaCl), les coefficients de transfert de matière côté liquide k_L peuvent être modifiés. Pour les solutions aqueuses de glucose, la réduction de k_L avec D_{O_2} est bien corrélée, et principalement due à la variation de viscosité avec la concentration. Pour les solutions de tensio-actif, les nombres de Reynolds restent presque constants pour toutes les concentrations. Le seul responsable de la réduction du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L est donc le coefficient de diffusion de l'oxygène qui diminue avec la concentration. La présente étude a clairement confirmé la nécessité de compléter et/ou rendre compte des données liées aux coefficients de diffusion de l'oxygène D_{O_2} et aux coefficients de transfert de matière côté liquide k_L dans des milieux complexes (solution électrolytique, solution organique et tensioactif). Ces informations sont nécessaires pour décrire et modéliser correctement les phénomènes de transfert de matière gaz/liquide.

Mots Clés : Coefficient de diffusion de l'oxygène, Coefficient de transfert de matière côté liquide, Sel, Glucose, Tensio-actif

TITLE: GAS/LIQUID MASS TRANSFER IN COMPLEX MEDIA

ABSTRACT

The gas/liquid mass transfer is an essential step in process engineering. It directly affects the performance of gas/liquid reactor in being often limiting process efficiency. The objective of this study is to propose new investigations in order to study (i) the effect on oxygen diffusion coefficients under the presence in clean water of some compounds usually found in biological process and (ii) quantify their consequences on liquid-side mass transfer coefficients. The oxygen diffusion coefficients D_{O_2} were measured in various synthetic liquid phases containing either salt (NaCl), sugar (glucose) or surfactant (sodium laurylsulphate). When compared to clean water, reductions of D_{O_2} were observed; the variation of D_{O_2} with the compound concentration C was modeled and found dependent on the nature of the compound added. Then, to determine the liquid side mass transfer coefficient k_L , experiments on a train of bubbles rising in a quiescent liquid phase were carried out by the same synthetic liquid phases. For all cases, whatever the aqueous solutions, a decrease of k_L with increasing C was clearly observed. These results firstly showed that, even if the properties of clean water (density, viscosity, surface tension) were not significantly changed by the addition of salts (NaCl), the liquid-side mass transfer coefficients could be modified. For the aqueous solutions of glucose, the reduction of k_L with D_{O_2} was well correlated, and mainly due to the change in viscosity with concentration. For surfactants, the hydrodynamic conditions (i.e. bubble Reynolds number) being almost kept constant for all concentrations, only the change in D_{O_2} was thus responsible for the decrease of k_L . The present study clearly confirmed the need to complete and/or account for the database related to oxygen diffusion coefficients and liquid side mass transfer coefficient in complex media (electrolytic solution, organic solution and surfactant). This condition is imperatively required to describe and to model appropriately the gas-liquid mass transfer phenomena.

Key words: Oxygen diffusion coefficient, Liquid side mass transfer coefficient, Salt, Glucose, Surfactant

NOMENCLATURE	17
Chapitre I : Introduction générale.....	23
<i>I.1 Introduction.....</i>	<i>25</i>
Chapitre II : Synthèse bibliographique	27
<i>II.1 Transfert de matière gaz/liquide.....</i>	<i>29</i>
II.1.1 Préambule	29
II.1.2 Bilan de matière sur un contacteur gaz/liquide.....	30
II.1.3 La diffusion moléculaire	32
II.1.4 Le coefficient de diffusion.....	33
<i>II.1.4.1 Coefficients de diffusion en phase gazeuse.....</i>	<i>33</i>
<i>II.1.4.2 Coefficients de diffusion en phase liquide.....</i>	<i>34</i>
a) Méthodes d'estimation des coefficients de diffusion en phase liquide à dilution infinie	34
b) Diffusion dans les solutions électrolytiques	35
c) Diffusion dans des solutions contenant des tensio-actifs	36
<i>II.1.4.3 Méthodes de mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide</i>	<i>36</i>
a) Méthode proposée par Hébrard et al. (2009).....	38
II.1.5 Coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L).....	40
<i>II.1.5.1 Modèle de transfert.....</i>	<i>40</i>
a) Le modèle du film	40
b) Le modèle du double film.....	41
c) Le modèle de la pénétration ou d'Higbie	42
d) Le modèle à renouvellement de surface ou de Danckwerts.....	44
<i>II.1.5.2 Corrélation pour calculer des coefficients de transfert côté liquide (k_L).....</i>	<i>44</i>
II.1.6 Aire interfaciale d'échange	47
II.1.7 Méthode de mesure des coefficients de transfert volumique d'oxygène en eau claire	49
<i>II.1.7.1 Méthodes de mesure du coefficient volumique de transfert de matière ($k_L a$).....</i>	<i>49</i>
a) Méthode classique	49
b) Méthode de calcul du $k_L a$ basée sur le bilan matière établi sur la quantité de sulfite de sodium ayant réagi avec l'oxygène, initiée par Painmanakul (2005)	50
<i>II.1.7.2 Corrélation pour le calcul des valeurs de $k_L a$.....</i>	<i>51</i>
a) Colonne à bulles et bassins d'aération.....	52

b) Coefficient alpha.....	53
<i>II.1.7.3 Méthodes de mesure du coefficient de transfert de matière (k_L).....</i>	<i>55</i>
II.1.8 Influence de la physico-chimie sur le transfert de matière.....	55
a) Influence des TA sur le coefficient k_{La}	56
b) Influence des TA sur le coefficient k_L	56
II.1.9 Influence des milieux biologiques sur les coefficients de transfert (fermentation classique et réacteurs granulaires).....	61
II.1.10 Conclusion partielle.....	63
II.2 Génération et hydrodynamique de bulles dans l'eau claire.....	65
II.2.1 Echelle globale sur la génération de bulle	65
<i>II.2.1.1 Préambule</i>	<i>65</i>
<i>II.2.1.2 Les régimes de bullage</i>	<i>66</i>
Bullage quasi statique (régime de bullage lent)	67
Bullage dynamique.....	67
Bullage à pression du gaz p_G imposée constante.....	68
<i>II.2.1.3 Approche adimensionnelle</i>	<i>68</i>
Le nombre de Reynolds d'orifice Re_{OR}	69
Le nombre de Weber d'orifice We_{OR}	69
<i>II.2.1.4 Hydrodynamique de bulles détachées dans l'eau claire.....</i>	<i>70</i>
a) Forme sphérique	71
b) Forme ellipsoïdale	72
c) Rupture et coalescence	73
d) Synthèse des hydrodynamiques de bulles dans un réacteur	75
II.3 Influence de la physico-chimie sur la génération de bulles et sur leur devenir.....	76
II.3.1 Généralités sur les tensio-actifs (TA).....	76
<i>II.3.1.1 Propriété à l'échelle macroscopique des tensio-actifs « monomère ».....</i>	<i>76</i>
<i>II.3.1.2 Classification des tensio-actifs</i>	<i>76</i>
a) Les tensio-actifs anioniques.....	76
b) Les tensio-actifs cationiques.....	77
c) Les tensio-actifs amphotères	77
d) Les tensio-actifs non ioniques.....	77
e) Concentration Micellaire Critique (CMC).....	77
II.3.2 Effet des tensio-actifs sur la formation de bulles et sur leur devenir	78
<i>II.3.2.1 Formation de bulles sous l'influence de TA</i>	<i>78</i>
<i>II.3.2.2 Hydrodynamique des bulles détachées sous l'influence de TA</i>	<i>79</i>

a) Forme sphérique ($Re < 250$).....	79
b) Forme ellipsoïdale ($250 < Re < 6000$).....	79
II.3.2.3 Influence des TA sur l'aire interfaciale.....	80
II.3.3 Effet de sel (NaCl) sur la formation de bulles et sur leur devenir.....	82
II.3.3.1 Formation de bulles sous l'influence de sels (NaCl).....	82
II.3.3.2 Hydrodynamique des bulles détachées en présence de sel (NaCl).....	83
II.3.3.3 Influence du sel (NaCl) sur l'aire interfaciale d'échange et le $k_L a$	84
II.3.4 Effet du glucose sur la formation de bulles et sur leur devenir.....	84
II.3.5 Effet des milieux biologiques.....	85
II.3.6 Conclusion partielle.....	86
PROBLEMATIQUES ET OBJECTIFS.....	87
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	91
III.1 Méthode de caractérisation des fluides.....	93
III.1.1 Mesure de la tension superficielle.....	93
III.1.2 Mesure de la viscosité.....	94
III.1.3 Mesure de la masse volumique.....	94
III.1.4 Mesure de la valeur de saturation C^* en O_2	95
III.1.4.1 Méthode de Winkler.....	95
III.1.4.2 Méthode Colorimétrique.....	95
III.1.5 Mesure de la teneur azotée présente dans des échantillons liquides.....	96
III.2 Génération et hydrodynamique des bulles.....	97
III.2.1 Dispositifs expérimentaux.....	97
III.2.1.1 Pilote de laboratoire utilisé pour la détermination des caractéristiques hydrodynamique d'un train de bulles.....	97
III.2.1.2 Présentation du distributeur de gaz de type membrane flexible.....	98
III.2.2 Conditions opératoires.....	98
a) Conditions opératoires en eau permutée.....	98
b) Conditions opératoires en eau brute.....	99
III.2.3 Méthode de visualisation et de traitement d'images.....	99
III.2.3.1 Mesure du diamètre des bulles.....	99

III.2.3.2 Mesure de la fréquence de formation de bulles	100
III.2.3.3 Mesure de la vitesse moyenne ascensionnelle de bulle	101
III.2.4 Aire interfaciale	101
III.3 Détermination du coefficient moléculaire de diffusion de l'oxygène en phase liquide ..	103
III.3.1 Dispositif expérimental utilisé pour la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide	103
a) Sonde à oxygène	103
b) Dispositif expérimental	105
c) Protocole expérimental de détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide.....	105
III.3.2 Méthode de calcul des coefficients de diffusion de l'oxygène.....	107
a) Calcul du coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$	107
b) Calcul des coefficients de transfert côté liquide k_L	108
III.4 Détermination des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L générés par un train de bulles	110
III.4.1 Dispositif expérimental	110
III.4.1.1 Pilote de laboratoire	110
III.4.2 Méthode de calcul du $k_L a$	111
a) Le protocole expérimental	111
b) Calcul des valeurs de $k_L a$	113
c) Calcul des valeurs de k_L	114
III.5 Transfert de matière gaz/liquide en réacteur biologique.....	115
III.5.1 Eaux usées synthétiques	115
III.5.2 État de fonctionnement biologique des réacteurs R1 et R2.....	116
III.5.3 Mode de prélèvement des échantillons.....	118
III.5.4 Méthode de calcul du $k_L a$ en milieux biologiques	118
a) Le protocole expérimental	118
b) Calcul des valeurs de $k_L a$	119
c) Calcul des valeurs de k_L	119
Chapitre IV : Résultats et discussions	121
IV.1 Les caractéristiques des phases liquides étudiées	123

IV.2 Hydrodynamique des bulles	126
IV.2.1 Diamètres et fréquences des bulles générées.....	126
IV.2.2 Hydrodynamique des bulles générées et aire interfaciale	128
IV.3 Validation des méthodes de mesure	132
IV.3.1 Coefficient de diffusion de l'oxygène	132
Validation de la méthode	132
Calcul d'erreur	133
IV.3.2 Coefficient de transfert de matière	134
Validation de la méthode	134
Calcul d'erreur	135
IV.3.3 Concentration en oxygène de la phase liquide à saturation	137
IV.4 Influence de la qualité physico-chimique du liquide sur le coefficient de diffusion de l'oxygène.....	138
IV.4.1 Influence du sel	138
IV.4.2 Influence du glucose	140
IV.4.3 Influence de tensio-actif.....	142
IV.4.4 Comparaison des valeurs obtenues pour les différentes solutions.....	144
IV.5 Influence de la qualité physico-chimique du liquide sur le coefficient de transfert de matière mesuré sur un train de bulles.....	146
IV.5.1 Présentation des valeurs de $k_L a$ obtenues sur le train de bulles	146
IV.5.2 Coefficient de transfert de matière côté liquide.....	147
IV.5.2.1 Influence du glucose.....	148
IV.5.2.2 Influence du sel	150
IV.5.2.3 Influence du tensio-actif.....	151
IV.5.2.4 Comparaison des valeurs obtenues pour les différentes solutions.....	152
IV.6 Corrélation existant entre les coefficients de transfert de matière côté liquide et les coefficients de diffusion de l'oxygène.....	153
IV.7 Transfert de matière en réacteur biologique	156
IV.7.1 Caractéristiques des phases liquide étudiées.....	156
IV.7.2 Effet de la physico-chimie sur l'évolution temporelle de l'aire interfaciale et de la taille des bulles mesurées dans (R1) et (R2).....	158
IV.7.3 Effet de la physico-chimie sur le coefficient de transfert de matière	159

<i>IV.8 Transfert de matière sur l'eau des sites d'Ingwiller et de Trugny</i>	161
IV.8.1 Caractéristiques des phases liquide étudiées.....	161
IV.8.2 Effet de la qualité de l'eau sur le coefficient de transfert de matière.....	163
Chapitre V : Conclusion générale et Perspectives	165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	171
ANNEXES	193

Tableaux

Tableau II.1. Rappel des différentes expressions du flux de matière transféré (Roustan., 2003)...	29
Tableau II.2. Facteur d'association de divers solvants.	34
Tableau II.3. Conductivité de divers ions [(A.cm ⁻²)(V.cm ⁻¹)(équivalent.cm ³)] dans l'eau, à 25° C et à dilution infinie.....	35
Tableau II.4. Corrélations pour le calcul de k_L rigide pour des bulles à interface peu déformée	46
Tableau II.5. Corrélations pour le calcul de k_L mobile pour des bulles à interface mobile.....	46
Tableau II.6. Différentes résistances au transfert d'oxygène en culture cellulaire selon (Fyferling 2007).	62
Tableau II.7 Modèles de calcul du temps de coalescence de bulles dans un liquide pur (Ribeiro et al., (2006)	73
Tableau II.8. Synthèse des hydrodynamiques de bulle dans un contacteur à bulles (Fabre et Legendre, 2002)	75
Tableau III.1. Conditions opératoires.....	98
Tableau III.2. Composition des effluents d'entrée des réacteurs R1 et R2 (Wan, 2009).....	116
Tableau. IV.1 Caractéristiques des phases liquides étudiées.....	123
Tableau IV.2. Valeurs de k_L et C_2 obtenues successivement sur de l'eau pure à 20°C.....	132
Tableau IV.3. Les coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus avec les échantillons synthétiques	138
Tableau IV.4. Coefficient empirique de l'équation. IV.8.....	145
Tableau. IV.5. Valeurs de k et n relatives aux équations IV.11 et IV.12 permettant la modélisation des coefficients de transfert obtenus pour les différentes solutions testées.	152
Tableau IV.6. Conditions hydrodynamiques contrôlant les bulles générées.....	154
Tableau IV.7. Valeurs de (a) mesurées au 38 ^{ème} jour et paramètres associés.....	159
Tableau IV.8. La génération et l'hydrodynamique des bulles.....	162

Figures

Figure II.1. Phénomène de transfert d'une bulle d'air vers la phase liquide	30
Figure II.2. Contacteur à bulles parfaitement agité.....	31
Figure II.3. Installation expérimentale utilisée par (Lin et al., 1998) pour déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène.....	38
Figure II.4. Schéma du mouvement de cisaillement.....	39
Figure II.5. Modèle du film de Lewis et Whitman.....	41
Figure II.6. Modèle du double film.....	42
Figure II.7. Modèle de renouvellement de surface.	42
Figure II.8. Schéma du montage expérimental utilisé pour la détermination du coefficient volumique de transfert $k_L a$ (Méthode classique)	49
Figure II.9. Exemple d'évolution de la concentration en oxygène dans la phase liquide au cours du temps.....	51
Figure II.10. Relation reliant les coefficients alpha aux teneurs en MES des boues.....	54
Figure II.11. Modèle "Stagnant cap" (Alves et al., 2005).....	58
Figure II.12. Modélisation des coefficients de transfert de matière côté liquide en fonction du diamètre de bulles pour différents types de tensio-actifs (Sardeing et al., (2006)	60
Figure II.13. Schéma théorique du transfert d'oxygène en culture cellulaire en régime stationnaire (Arnold et Steel, 1958).	62
Figure II.14. Schéma d'un système générateur de bulles à orifice immergé, Loubière (2002).....	66
Figure II.15. Forme des bulles en mouvement sous l'action de la gravité au sein d'un liquide en fonction des nombres de Reynolds, de Bond (Eö) et de Morton.....	71
Figure II.16 Mécanisme de formation de petites bulles par coalescence et rupture (Tse et al., 2003)	74
Figure II.17. Vitesse terminale d'ascension de bulles d'air dans de l'eau en fonction du diamètre équivalent et du nombre d'Eötvös (Grace & Wairegi, 1986).....	79
Figure II.18. Variation du rapport hauteur maximale sur longueur maximale de la bulle (E) en fonction du nombre de Morton et du nombre de Bond (Eötvös) dans des systèmes contaminés	80
Figure II.19 Variation du diamètre moyen de sauter de la bulle (d_{Bs}) en fonction de la concentration en sel et de la vitesse superficielle du gaz, Ruen-ngam et al., (2008).	83
Figure III.1. Tensiomètre Digidrop GBX 3S®	93

Figure III.2. Rhéomètre RM180 Rheomat Rheometric Scientific®.....	94
Figure III.3 Pycnomètre.....	95
Figure III.4. Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de l'hydrodynamique des bulles générées par un orifice flexible.....	97
Figure III.5. Fixation de la membrane – Clamp	98
Figure III.6. Séquence typique de traitement d'image sous ImageJ ; 1 Image en niveau de gris, 2 Choix du seuil, 3 Binarisation de l'image.	100
Figure III.7. Formes des bulles générées.....	100
Figure III.8. Sonde à oxygène [UNISENSE] et amplificateur [PA2000].....	104
Figure III.9. Schéma d'installation globale.....	105
Figure III.10. Exemple d'évolution de la concentration en oxygène dans la phase liquide au cours du temps.....	106
Figure III.11. Exemple de linéarisation du signal pour la détermination du $k_L a$	108
Figure III.12. Dispositif expérimental utilisé pour la détermination des coefficients de transfert de matière	110
Figure III.13. Exemple d'évolution du signal S donné par la micro-sonde au cours du temps.....	113
Figure. III.14. Schéma d'un système SBAR (Wan, 2009).	117
Figure III.15. Condition d'aération des réacteurs R1 et R2 (Wan, 2009).....	117
Figure IV.1. Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la concentration en glucose	124
Figure IV.2. Aspect qualitatif des bulles générées dans le dispositif expérimental de la figure III.12	126
Figure IV.3. Effet de la nature du liquide et de la concentration sur la taille des bulles générées	127
Figure IV.4. Effet de la nature du liquide et de la concentration sur la fréquence des bulles générées.....	128
Figure IV.5. Variation des vitesses ascensionnelles des bulles en fonction de la concentration des différentes phases liquides.	129
Figure IV.6. Vitesses d'ascension de bulles en fonction du diamètre de bulles pour les différentes phases liquides en comparaison avec le diagramme de Grace et Wairegi (1986)	130
Figure IV.7. Aire interfaciale d'échange (a) en fonction de la concentration pour les différentes phases liquides.....	130
Figure IV.8. Relation entre le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau et les températures	133

Figure IV.9. Coefficient de transfert de matière côté liquide k_L en fonction du débit de gaz et de l'opérateur.....	135
Figure IV.10 Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction des concentrations de sel.....	139
Figure IV.11 Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction des concentrations en glucose.....	140
Figure IV.12 Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction de la viscosité de la solution de glucose.....	141
Figure IV.13 Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction des concentrations en tensio-actif.....	142
Figure IV.14 Schéma de colonisation progressive de l'interface par les tensio-actifs (TA).....	143
Figure IV.15. Variations des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction de concentrations pour les différentes solutions étudiées.....	144
Figure IV.16. Variation du coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$ en fonction des concentrations pour les différentes phases liquides.....	146
Figure. IV.17. Variation du coefficient de transfert de matière k_L en fonction des concentrations pour les différentes phases liquides.....	148
Figure. IV.18 Variation relative des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) en fonction des concentrations en glucose.....	149
Figure. IV.19 Variation relative des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) en fonction des concentrations en sel.....	150
Figure. IV.20. Variation relative des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) en fonction des concentrations en tensio-actifs.....	151
Figure. IV.21. Les coefficients de transfert de matière en fonction des concentrations.....	152
Figure. IV.22. Variations des coefficients de transfert de matière côté liquide (via un train de bulle) en fonction des coefficients de diffusion de l'oxygène pour les différentes solutions étudiées.....	155
Figure. IV.23. Evolution temporelle de la concentration en ammonium, nitrite et nitrate dans le surnageant des réacteurs R1 et R2 respectivement.....	157
Figure. IV.24. Evolution temporelle de l'aire interfaciale pour les différentes qualités d'eau.....	158
Figure IV.25. Evolution temporelle du coefficient de transfert de matière coté liquide k_L dans un réacteur biologique.....	160
Figure IV.26. Caractéristiques physico-chimiques de la phase liquide.....	162

Figure IV.27. Vitesses d'ascension des bulles en fonction du diamètre de bulles pour les différentes phases liquides en comparaison avec le diagramme de Grace et Wairegi (1986)163

Figure IV.28 Les variations des coefficients de transfert de matière côté liquide (via un train de bulle) en fonction des coefficients de diffusion de l'oxygène164

NOMENCLATURE

Lettres latines

a	Aire interfaciale	[L ⁻¹]
C*	Concentration en oxygène de la phase liquide à saturation	[mol/L ³]
C	Concentration en soluté dans la phase liquide (solvant)	[mol/L ³]
C _A	Concentration du composé A dans la phase liquide	[mol/L ³]
C _D	Coefficient de traînée	[-]
C _e	Concentration en oxygène dans le liquide entrant dans le réacteur	[mol/L ³]
C _L	Concentration en oxygène dans le liquide du réacteur	[mol/L ³]
CMC	Concentration Micellaire Critique d'un tensioactif	[mol/L ³]
ΔC	Potentiel d'échange régnant dans le réacteur	[mol/L ³]
D _A	Coefficient de diffusion du composé A	[L ² .T ⁻¹]
D _C	Diamètre de colonne à bulles	[L]
D _H	Diamètre hydraulique équivalent (Eq. II.103)	[L]
ΔD	Distance parcourue par une bulle entre deux images (Eq. II.7)	[L]
d _B	Diamètre équivalent de bulles	[L]
d _{B32}	Diamètre de bulles de Sauter	[L]
$\frac{dy}{dt}$	Vitesse de l'ordonnée du centre de gravité de la bulle	[L.T ⁻¹]
$\frac{d^2y}{dt^2}$	Accélération de l'ordonnée du centre de gravité de la bulle	[L.T ⁻²]
\bar{E}	Rapport de la hauteur sur la largeur des bulles générées (Eq. II.11)	[-]
e	Épaisseur du film liquide ou gaz (Table II.1)	[L]
f _B	Fréquence de formation de la bulle	[T ⁻¹]
h	Hauteur	[L]
H _L	Hauteur de liquide	[L]
J _A	Flux molaire de diffusion du composé A (Eq. II.7)	[mol.L ⁻² .T ⁻¹]
k	Coefficient de transfert de matière au niveau de l'interface	[L.T ⁻¹]
k _L a	Coefficient volumique de transfert de matière	[T ⁻¹]
k _L	Coefficient de transfert matière côté liquide	[L.T ⁻¹]
k _n	Constantes cinétiques de réaction d'ordre n (Table II.1)	[L ⁿ .mol ⁿ .s ⁻¹]
L	Largeur	[L]
m _{O₂}	Masse d'oxygène transférée au cours du bullage (Eq. III.24)	[M]
M	Masse molaire	[M.mol ⁻¹]
M _R	Quantité de sulfite restante (Eq. III.23)	[M]
M _S	Quantité de sulfite ayant réagi avec l'oxygène au cours du bullage (Eq. III.23)	[M]
M _T	Quantité de sulfite introduit (Eq. III.23)	[M]

N_A	Flux de matière transféré du composé A	$[\text{mol.L}^{-2}.\text{T}^{-1}]$
N_B	Nombre de bulles présenté dans le réacteur	[-]
N_{OR}	Nombre d'orifices situés sur le distributeur	[-]
n_+	Valence du cation	[-]
n_-	Valence de l'anion	[-]
P	Pression	$[\text{M.L}^{-1}.\text{T}^{-2}]$
q	Débit moyen de gaz alimentant la bulle par orifice (Eq. III.6)	$[\text{L}^3.\text{T}^{-1}]$
Q_G	Débit de gaz moyen (débitmètre à savon)	$[\text{L}^3.\text{T}^{-1}]$
R	Constante de gaz parfait = $8,3145 \text{ J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Table II.1)	[-]
r	Rayon d'une sphère (Table II.1)	[L]
r_A	Vitesse de disparition par réaction chimique du composé A	$[\text{mol.L}^{-3}.\text{T}^{-1}]$
S_B	Surface d'échange d'une bulle	$[\text{L}^2]$
s	Fréquence de remplacement des élément fluides de la surface (Eq. II.33)	$[\text{T}^{-1}]$
s'	Fréquence de remplacement des élément fluides de la surface (Eq. II.16)	$[\text{T}^{-1}]$
s_e	Fraction de sites occupés par les molécules de soluté adsorbées à la surface ou à l'interface gaz-liquide à l'équilibre	[-]
T	Température	$[\text{°C}]$ ou $[\text{K}]$
T_{images}	Temps entre deux images fixé par la vitesse d'acquisition	[T]
t	Temps	[T]
t_c	Temps de contact entre un élément de fluides et l'interface gazliquide	[T]
U_B	Vitesse d'ascension de bulles	$[\text{L}.\text{T}^{-1}]$
U_G	Vitesse du gaz	$[\text{L}.\text{T}^{-1}]$
U_i^*	Vitesse interfaciale	$[\text{L}.\text{T}^{-1}]$
U_L	Vitesse du liquide	$[\text{L}.\text{T}^{-1}]$
u_{sg}	Vitesse superficielle du gaz	$[\text{L}.\text{T}^{-1}]$
V_A	Volume molaire du soluté à sa température normale d'ébullition	$[\text{L}^3.\text{mol}^{-1}]$
V_B	Volume de bulle	$[\text{L}^3]$
V_{B_TATE}	Volume de bulle décrit par la Loi de Tate (Eq. II.81)	$[\text{L}^3]$
V_L	Volume de liquide dans le réacteur (Eq. III.25)	$[\text{L}^3]$
V_{Total}	Volume total de réacteur (Eq. III.27)	$[\text{L}^3]$
x_i	Fraction molaire du composé i dans la phase liquide (Eq. II.2)	[-]
y_i	Fraction molaire du composé i dans la phase gazeuse (Eq. II.2)	[-]

Lettres grecques

α	Solubilité de l'oxygène	$[\text{mol.L}^{-3}]$
χ	Excentricité (Eq. III.2)	[-]

δ	Epaisseur du film	[L]
ε_G	Rétention gazeuse	[-]
ϕ	Nombre sans dimension défini par $\phi = e\alpha$; $\alpha = (k_1/D_{AB})^{0.5}$ (Table II.1)	[-]
η_L	Viscosité	[M.L ⁻¹ .T ⁻¹]
φ	Angle de séparation correspondant à la discontinuité surface propre – surface rigidifié basé sur le modèle « Stagnant cap » (Figure II. 12).	[°]
κ	Rapport des viscosités (Eq. II.98)	[-]
μ_G	Viscosité dynamique du gaz	[M.L ⁻¹ .T ⁻¹]
μ_L	Viscosité dynamique du liquide	[M.L ⁻¹ .T ⁻¹]
ν_L	Viscosité cinématique du liquide	[L ² .T ⁻¹]
ρ_G	Masse volumique du gaz	[M.L ⁻³]
ρ_L	Masse volumique du liquide	[M.L ⁻³]
σ_L	Tension superficielle de la phase liquide	[M.T ⁻²]
$\sigma_{L,O}$	Tension superficielle du solvant pur (Concentration C en soluté nulle)	[M.T ⁻²]
τ_i	Contrainte interfaciale	[M.L ⁻¹ .T ⁻²]
ω_A	Quantité de composé A absorbée par unité de surface au bout du temps (Eq. II. 30)	[mol.L ⁻²]

Nombres sans dimension

Bo	Nombre de Bond (Eq. II.90)	[-]
Bo _{OR}	Nombre de Bond d'orifice (Eq. II.84)	[-]
Eö	Nombre d'Eötvös appelé également nombre de Bond	[-]
Fr	Nombre de Froude (Eq. II.91)	[-]
Fr _{OR}	Nombre de Froude d'orifice (Eq. II.84)	[-]
Ga	Nombre de Galilée (Eq. II.38)	[-]
Mo	Nombre de Morton (Eq.II.87)	[-]
Pe	Nombre de Peclet (Eq.II.39)	[-]
Re	Nombre de Reynolds de la bulle défini par $Re = \frac{\rho_L \cdot U_B \cdot d_B}{\mu_L}$	[-]
Re _{OR}	Nombre de Reynolds de l'orifice (Eq. II.83)	[-]
Sc	Nombre de Schmidt (Eq.II.37)	[-]
Sh	Nombre de Sherwood (Eq.II.35)	[-]
We	Nombre de Weber (Eq. II.89)	[-]
We _{OR}	Nombre de Weber (Eq. II.86)	[-]

Indices

G	Indice relatif à la phase gaz
L	Indice relatif à la phase liquide
B	Indice relatif aux bulles générées par des distributeurs de gaz
OR	Indice relatif à l'orifice situé sur des distributeurs de gaz
contaminé	Indice relatif à la phase liquide contaminée
eau	Indice relatif à l'eau pure
exp	Indice relatif à un paramètre déterminé expérimentalement
medium	Indice relatif à la solution étudiée
mod	Indice relatif à un paramètre prédit par le modèle
mobile	Indice relatif à l'interface de bulles fortement cisailée (mobile)
propre	Indice relatif à la phase liquide propre
rigide	Indice relatif à l'interface de bulles peu déformée (rigide)

Chapitre I : Introduction générale

I.1 Introduction

L'opération de transfert de matière gaz/liquide est une étape essentielle en génie des procédés. Elle conditionne directement les performances des contacteurs gaz/liquide en représentant bien souvent l'étape limitant l'efficacité du procédé. On retrouve l'opération unitaire de transfert de matière gaz/liquide dans de nombreux procédés tels que les réacteurs d'oxydation catalytique des industries pétrolières (IFP), les réacteurs d'oxydation du cyclohexane pour la production des précurseurs du nylon (Rhodia), les fermenteurs aérobies pour la production des levures (Lesaffre), les bassins d'ozonation des industriels de l'eau potable et les bassins d'aération des industries du traitement des eaux résiduaires urbaines (Suez, Véolia). Non exhaustifs, ces exemples montrent la diversité des situations de transfert de matière gaz/liquide ainsi que la variété des liquides dans lesquels ces transferts sont mis en œuvre.

Depuis de nombreuses années, le LISBP étudie les contacteurs gaz/liquide du point de vue hydrodynamique et transfert de matière gaz/liquide. Dans les années 1990, l'approche utilisée pour la caractérisation de ces contacteurs était plutôt globale (Beck (1994), Hébrard (1995), Djebbar (1996), Bouaifi 1997). Elle a été ensuite complétée progressivement par des approches plus localisées des phénomènes physiques impliqués dans le contrôle de l'hydrodynamique et du transfert de masse (Couvert (2000), Loubière (2002), Painmanakul (2005), Dani (2008)). En parallèle, les données expérimentales acquises aux différentes échelles de contacteurs tels que les colonnes à bulles, les cuves agitées et les air-lifts, ont permis de développer des modélisations analytiques ou numériques des contacteurs gaz-liquides de plus en plus pertinentes (Cockx (1997), Talvy (2003), Dani (2008)).

La compréhension localisée des phénomènes physiques mis en jeu dans l'opération de transfert de matière gaz/liquide reste cependant partielle et relative à la nature physique et physico-chimique du milieu liquide étudié. Les travaux de Painmanakul (2005) sur les transferts gaz/liquide en présence de tensio-actifs ont ouvert des perspectives de recherche sur l'effet du milieu liquide et sa contribution sur l'opération de transfert de matière. Painmanakul (2005) souligne ainsi l'influence de la physico-chimie sur l'aire interfaciale d'échange développée par réduction de la taille des bulles et augmentation de la fraction de gaz ; il révèle aussi un effet certain des tensioactifs sur l'hydrodynamique locale des bulles (Re) et sur le taux de recouvrement des bulles à l'interface gaz/liquide. Les travaux de Sardeing (2006) confirmeront ensuite l'effet direct du taux de recouvrement des tensioactifs sur le coefficient de transfert côté liquide k_L en proposant une modélisation de ce coefficient basée sur deux valeurs distinctes du coefficient de transfert en absence et présence de tensioactifs. Les travaux de Hébrard et al., (2009) révéleront un lien direct entre coefficient de transfert côté liquide k_L et coefficient de diffusion de l'oxygène en présence de tensio-actifs.

L'étude entreprise dans ce travail de thèse entend poursuivre l'analyse des travaux précédents. L'effet du milieu liquide sur le transfert de matière gaz/liquide sera étudié en profondeur en choisissant

différents milieux liquides représentatifs des solutions rencontrées dans les opérations de transfert de matière des industries du traitement et de l'épuration des eaux.

Ce travail se décompose en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'introduction générale de l'étude

Le deuxième chapitre développe l'étude bibliographique du transfert de matière gaz/liquide en colonne à bulles. Une première partie développe le concept de transfert de matière gaz/liquide et les valeurs obtenues dans l'eau et dans d'autres milieux liquides, la seconde partie précise les phénomènes de génération des bulles et de surface d'échange dans l'eau claire et pour d'autres milieux liquides.

Le troisième chapitre est consacré au matériel et aux méthodes mis en œuvre pour accéder aux objectifs de ce travail. L'accent est mis sur la description des méthodes innovantes développées pour caractériser les coefficients de diffusion de l'oxygène pour différents liquides et mesurer sur un train de bulles les coefficients de transfert côté liquide correspondants.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats. La caractérisation des liquides et de l'hydrodynamique des bulles générées est présentée pour les différents types de liquide étudiés. Les coefficients de diffusion de l'oxygène ainsi que les coefficients de transfert côté liquide sont ensuite présentés. L'application des méthodes de caractérisation des coefficients de transfert à différentes qualités d'eau est ensuite abordée.

Le cinquième chapitre conclue l'étude en offrant quelques perspectives.

Chapitre II : Synthèse bibliographique

II.1 Transfert de matière gaz/liquide

L'aération d'une phase liquide par un gaz est à la base de nombreux procédés chimiques d'oxydation, d'absorption et de traitement biologique des eaux résiduaires urbaines. Pour optimiser les performances de transfert des contacteurs à bulles, il est indispensable de prendre en considération l'hydrodynamique des phases qui conditionne la surface d'échange, les propriétés thermodynamiques des phases qui contrôlent les potentiels d'échange mais aussi le coefficient de transfert de matière existant entre les bulles de gaz et le liquide associé.

II.1.1 Préambule

Le tableau II.1 présente les différentes expressions du flux de matière transféré. Dans toutes les situations de transfert de matière, trois conditions sont systématiquement réunies : l'existence d'un potentiel d'échange entre les phases (déséquilibre thermodynamique), la présence d'une surface d'échange (aire interfaciale d'échange) et l'existence d'un coefficient de transfert.

Tableau II.1. Rappel des différentes expressions du flux de matière transféré (Roustan., 2003)

Conditions	Expressions
	Sans réaction chimique $N_{A,x=0} = \frac{D_{AB}}{e}(C_{Ai} - C_{Ae})$
Film plan immobile Régime permanent	Réaction d'ordre zéro $N_{A,x=0} = \frac{D_{AB}}{e}(C_{Ai} - C_{Ae}) + \frac{k_0 e}{2}$
	Réaction d'ordre un $N_{A,x=0} = \frac{D_{AB}}{e} \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ae}}{\cosh \phi} \right) + \frac{\phi}{\tanh \phi}$
Film plan immobile Régime non permanent	$\bar{N}_{A,x=0} = 2(C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t_C}}$
Film plan en écoulement laminaire	$\bar{N}_{A,z=0} = 2(C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_{AB} \cdot U_{y \max}}{\pi \cdot L}}$
Sphère en régime permanent avec réaction chimique	Réaction chimique d'ordre un $N_{A,r=R} = \frac{D_{AB}}{R} \cdot C_{Ai} (\phi \coth \phi - 1)$
Sphère en régime permanent	$N_A = \frac{D_{AB}}{e} (C_{A1} - C_2) \cdot \left(1 + \frac{e}{r_1} \right)$

Le coefficient de proportionnalité existant entre le flux de matière transféré (N) et le potentiel d'échange (ΔC) est appelé coefficient de transfert de matière noté k. L'expression de ce coefficient de

transfert de matière a pu être calculée pour différentes conditions opératoires d'écoulements décrites par différentes équations différentielles (Tableau II.1). Pour les écoulements en régime turbulent, il est très difficile de trouver une solution analytique et donc d'avoir l'expression de k .

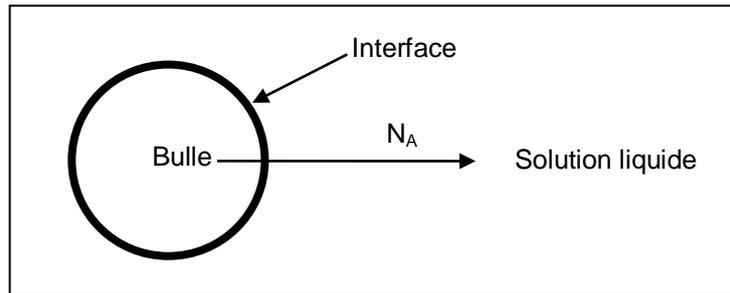


Figure II.1. Phénomène de transfert d'une bulle d'air vers la phase liquide

Pour calculer le flux transféré d'oxygène N_A ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) à partir d'une bulle d'air vers la solution liquide (Figure II.1), il est préférable de définir une expression généralisée du flux de matière transféré, soit :

$$N_A = k \cdot \Delta C \quad (\text{II.1})$$

La valeur k est le coefficient de transfert de matière ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) au niveau de l'interface ; il représente une résistance physique au transfert de matière gaz/liquide, résistance qui dépend des conditions de mélange du milieu mais aussi de ses propriétés physiques et physico-chimiques.

ΔC est le potentiel d'échange régnant dans l'échangeur ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$). Il définit l'écart thermodynamique existant entre les conditions d'équilibre des phases gaz et liquide et les conditions réelles. L'état d'équilibre thermodynamique existant entre un liquide et un gaz est obtenu lorsque les fugacités du liquide et du gaz sont égales :

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot H_{i-s} = y_i \cdot P \cdot \phi_i \quad (\text{II.2})$$

II.1.2 Bilan de matière sur un contacteur gaz/liquide

Le coefficient k dépend des différentes formes de géométrie de l'échangeur et est une fonction plus ou moins complexe du coefficient de diffusion, de l'épaisseur du film, du temps de contact, de la vitesse d'écoulement du film, et de la constante de vitesse de réaction. Il est un indicateur sur la phase qui contrôle ou limite le transfert entre les phases (k_L ou k_G). Dans le cas des contacteurs à bulles et notamment en traitement des eaux, nous pouvons constater que toute la résistance au transfert est localisée côté liquide (k_L). En effet, les gaz employés (oxygène, ozone...) sont très peu solubles dans l'eau. De ce fait, la résistance côté gaz peut être négligée.

Dans l'expression généralisée du flux transféré d'oxygène dans la solution liquide (N_A), la surface d'échange (S) peut être aussi prise en compte. Elle est exprimée par une aire d'échange par unité de volume, soit de liquide V_L , soit de réacteur V_R , noté a ou a^o avec

$$N_A \cdot S = \Phi = k_L \cdot a \cdot V_L \cdot \Delta C = k_L \cdot a^o \cdot V_R \cdot \Delta C \quad (II.3)$$

Dans le but de pouvoir caractériser de façon globale le transfert, il est recommandé de déterminer le coefficient volumique de transfert ($k_L a$). Cette valeur est très utilisée pour l'extrapolation des contacteurs gaz/liquide.

Connaissant l'expression du flux transféré entre le gaz et le liquide il est possible d'établir un bilan matière sur l' O_2 pour les deux phases dans le contacteur à bulles.

Bilan matière en O_2 sur un contacteur à bulles :

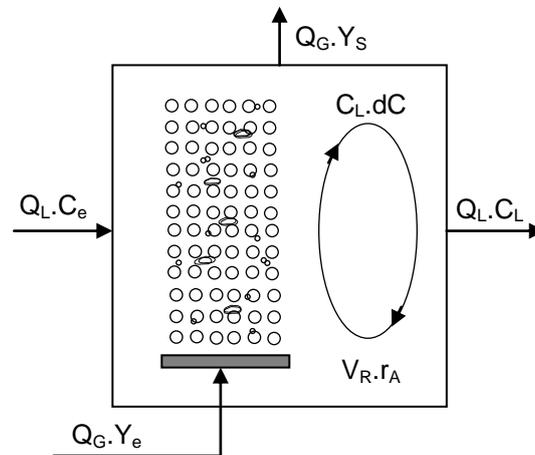


Figure II.2. Contacteur à bulles parfaitement agité

Sur un contacteur à bulles considéré comme parfaitement agité (Figure II.2), en présence d'une réaction chimique ou biologique de vitesse globale r_A , le bilan matière sur l' O_2 s'exprime par :

$$Q_G \cdot \rho_G \cdot (Y_e - Y_s) = V_R \cdot \frac{dC}{dt} + r_A \cdot V_R + Q_L (C_L - C_e) \quad (II.4)$$

avec :

C_L : concentration en oxygène dans le liquide du contacteur ($kg \cdot m^{-3}$)

C_e : concentration en oxygène dans le liquide entrant dans le contacteur ($kg \cdot m^{-3}$)

Q_G : débit d'air ($m^3 \cdot h^{-1}$)

Q_L : débit de liquide entrant ($m^3 \cdot h^{-1}$)

r_A : respiration ($kg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)

V_R : volume liquide du contacteur (m^3)

Y_e : pourcentage d'oxygène dans l'air entrant (%)

Y_s : pourcentage d'oxygène dans l'air sortant (%)

La partie gauche de l'équation ci-dessus représente le transfert d'oxygène de la phase gazeuse vers la phase liquide ou le flux transféré d'oxygène par unité de temps. Elle peut également être exprimée sous la forme :

$$Q_G \cdot \rho_G \cdot (Y_e - Y_s) = \Phi = k_L \cdot a^o \cdot V_R \cdot (C_L^* - C_L) \quad (II.5)$$

avec :

$k_L a$: coefficient volumique en présence d'une réaction (h^{-1})

C^* : teneur en oxygène à saturation dans le liquide ($kg \cdot m^{-3}$)

C_L : teneur en oxygène dans le liquide ($kg \cdot m^{-3}$)

En combinant les deux équations précédentes, l'expression générale de la variation de la concentration d'oxygène dans le contacteur à bulles parfaitement agité devient :

$$k_L \cdot a^o \cdot (C_L^* - C_L) = \frac{dC}{dt} + r_A + \frac{Q_L}{V_R} \cdot (C_L - C_e) \quad (II.6)$$

De façon générale le bilan de matière réalisé sur les phases gaz ou liquide, permet de calculer expérimentalement les valeurs du coefficient volumique de transfert $k_L a$. Comme il sera précisé par la suite, le coefficient volumique de transfert $k_L a$ est le produit du coefficient de transfert k_L par l'aire interfaciale d'échange a . Le coefficient de transfert k_L rend compte de la difficulté des molécules à traverser l'interface gaz/liquide, il dépend du coefficient de diffusion de la molécule côté gaz et côté liquide. Dans le cas des gaz peu solubles dans les liquides (O_2 , O_3 , ..) la résistance au transfert se trouve côté liquide, elle dépend uniquement de la diffusion moléculaire côté liquide.

II.1.3 La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est le mécanisme du transfert d'un constituant au sein d'une phase par migration de molécules de ce constituant sous l'influence d'un gradient de concentration. Dès qu'il existe un gradient de concentration dans un fluide, celui-ci va spontanément évoluer par diffusion vers un état de concentrations uniformes correspondant à l'équilibre thermodynamique des phases liquides et gaz.

Dans la plupart des cas, au phénomène de diffusion proprement dit, se superpose un phénomène de transport du constituant A par les mouvements moyens du fluide en écoulement. C'est donc la somme des deux phénomènes qui devra être prise en considération pour estimer le flux réel.

Loi de Fick

Elle définit le flux de matière J_A d'une espèce A qui diffuse par rapport au mélange des deux constituants A et B, vers des zones à faible concentration en A. Cette loi indique que le flux molaire de

matière est proportionnel au gradient de concentration volumique molaire et au coefficient de diffusion (ou diffusivité) D_{AB} :

$$J_A = -D_{AB} \cdot grad(C_A) \quad (II.7)$$

La deuxième forme de l'équation de Fick intègre le phénomène de transfert par le fluide. Le flux devient la somme d'un phénomène de convection et de diffusion.

$$J_A = U_Z \cdot C_A = D_{AB} \cdot grad(C_A) \quad (II.8)$$

Soit après développement

$$N_A = U_Z \cdot C_A - D_{AB} grad(C_A) \quad (II.9)$$

Une équation similaire peut être établie pour le constituant B

Le flux d'un constituant A par rapport à une surface fixe est donc la somme d'un terme de flux convectif et d'un terme de flux diffusif superposé au mouvement d'ensemble.

II.1.4 Le coefficient de diffusion

II.1.4.1 Coefficients de diffusion en phase gazeuse

L'approche théorique déduite de la théorie cinétique des gaz permet de relier le coefficient de diffusion D_{AB} du composé A (égal en phase gazeuse au coefficient de diffusion du composé B) dans le mélange contenant les composé A et B à la masse molaire de ces composés, à la constante de Boltzmann, à l'intégrale de collision pour la diffusion (Ω_D) et à la longueur σ_{AB} calculée à partir de la taille de ces molécules. Cette approche, qui fait appel à de nombreuses caractéristiques des molécules A et B considérées et qui nécessite des calculs assez lourds, notamment pour accéder à l'intégrale de collision Ω_D , est parfaitement traitée dans l'ouvrage 'The properties of gases and liquids' de Reid et al., (1987). Il ne sera retenu ici que la corrélation empirique proposée par Fuller et al., (1969), qui présente l'avantage d'être plus aisée à mettre en œuvre et de ne faire appel qu'à des caractéristiques des composés facilement accessibles. La corrélation de Fuller et al., (1969) est donnée par l'équation :

$$D_{AB} = \frac{1,43 \cdot 10^{-7} T^{1,75}}{P \cdot M_{AB}^{0,5} \left[\left(\sum v \right)_A^{1/3} + \left(\sum v \right)_B^{1/3} \right]^2} \quad (II.10)$$

Cette corrélation montre que le coefficient de diffusion en phase gaz est surtout proportionnel à la température (T) et dépend des caractéristiques des composés. Dans le cas général, les valeurs de

coefficient de diffusion d'une molécule en phase gazeuse sont très supérieures à celles observées en phase liquide.

II.1.4.2 Coefficients de diffusion en phase liquide

Les coefficients de diffusion en phase liquide sont très inférieurs à ceux observés en phase gazeuse. La proximité plus importante des molécules à l'état liquide fait que, contrairement à l'état gazeux, le coefficient de diffusion du composé A dans le composé B, D_{AB} , est différent du coefficient de diffusion du composé B dans le composé A, D_{BA} . Les forces attractives et répulsives existantes entre les molécules sont telles que le déplacement d'une molécule de soluté au sein du solvant est plus difficile.

a) Méthodes d'estimation des coefficients de diffusion en phase liquide à dilution infinie

Méthode de Wilke et Chang (1955)

Elle est très largement utilisée et conduit à l'équation :

$$D_{AB}^O = 7,4 \times 10^{-12} \frac{(\Phi M_B)^{0,5} T}{\mu_B \cdot V_A^{0,6}} \quad (\text{II.11})$$

La dépendance directe du coefficient de diffusion vis-à-vis de la température est moins importante que dans le cas des gaz. Toutefois, la viscosité dynamique variant de façon inverse à la température, le coefficient de diffusion varie aussi très fortement avec la température.

Wilke et Chang (1955) recommandent aussi d'utiliser les facteurs d'association donnés dans le tableau II.2, ils prennent en considération les effets interactifs du milieu liquide sur la diffusion des molécules.

Tableau II.2. Facteur d'association de divers solvants.

Solvant	eau	méthanol	éthanol	Solvant non associé
Φ	2,6	1,9	1,5	1

Corrélation de Hayduk et Laudi (1974)

Elle permet d'estimer les coefficients de diffusion des composés non électrolytes dans l'eau suivant l'équation (II.12)

$$D_{A-eau}^O = 13,26 \times 10^{-9} \cdot \mu_{eau}^{-1,14} \cdot V_A^{-0,589} \quad (\text{II.12})$$

Pour Hayduk et Laudi (1974) la diffusion varie aussi de façon proportionnelle à la température, il est recommandé d'utiliser cette corrélation pour prédire la valeur des coefficients de diffusion des composés non dissociés dans l'eau. S'il est fait appel à la corrélation de Wilke et Chang, il est alors

conseillé de prendre pour l'eau un facteur d'association égale à 2,26. Pour les solvants autres que l'eau, la corrélation de Wilke et Chang donne généralement des résultats très satisfaisants.

b) Diffusion dans les solutions électrolytiques

Quand un sel se dissocie en solution, ce sont les ions et non les molécules qui diffusent. Cependant, en absence de champ électrique, la diffusion d'un sel peut être traitée comme la diffusion moléculaire. Le coefficient de diffusion, à dilution infinie, d'un sel est donné par l'équation de Nernst-Haskell.

$$D_{A-B}^0 = \frac{RT \left[\left(\frac{1}{n_+} \right) + \left(\frac{1}{n_-} \right) \right]}{F^2 \left[\left(\frac{1}{\lambda_+^0} \right) + \left(\frac{1}{\lambda_-^0} \right) \right]} \quad (\text{II.13})$$

Où λ_+^0 et λ_-^0 sont les conductivités des ions à dilution infinie et F la quantité de charge électrique par mole.

D'après Roustan (2003), le tableau II.3 donne la conductivité dans l'eau, à 25° C, des ions les plus fréquemment rencontrés.

Tableau II.3. Conductivité de divers ions [(A.cm⁻²)(V.cm⁻¹)(équivalent.cm³)] dans l'eau, à 25° C et à dilution infinie

Anion	λ_-^0	Anion	λ_-^0	Cation	λ_+^0
OH ⁻	197,6	CNCH ₂ CO ₂ ⁻	41,8	H ⁺	349,8
Cl ⁻	76,3	CH ₃ CH ₂ CO ₂ ⁻	35,8	Li ⁺	38,7
Br ⁻	78,3	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ ⁻	32,6	Na ⁺	50,1
I ⁻	76,8	C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	32,3	K ⁺	73,5
NO ₃ ⁻	71,4	HC ₂ O ₄ ⁻	40,2	NH ₄ ⁺	73,4
ClO ₄ ⁻	68,0	(1/2)C ₂ O ₄ ²⁻	74,2	Ag ⁺	61,9
HCO ₃ ⁻	44,5	(1/2)SO ₄ ²⁻	80,0	(1/2)Mg ₂ ⁺	53,1
HCO ₂ ⁻	54,6	(1/3)Fe(CN) ₆ ³⁻	101,0	(1/2)Ca ₂ ⁺	59,5
CH ₃ CO ₂ ⁻	40,9	(1/4)Fe(CN) ₆ ⁴⁻	111,0	(1/2)Cu ₂ ⁺	54,0
ClCH ₂ CO ₂ ⁻	39,8			(1/2)Zn ₂ ⁺	53,0

Si la température est différente de 25° C, la conductivité de ces ions à dilution infinie pourra être déterminée, en première approximation, à partir des valeurs du Tableau II.3 et de l'équation (II.14) suivante :

$$\lambda_T^0 = \lambda_{25^\circ C}^0 \frac{T}{331\mu_{eau}} \quad (\text{II.14})$$

c) Diffusion dans des solutions contenant des tensio-actifs

Une caractéristique commune à toutes les eaux usées est la présence de tensio-actifs provenant en amont des détergents utilisés. Dans ce contexte, l'étude de l'effet des tensio-actifs sur le coefficient de transfert ainsi que sur les coefficients de diffusion s'impose alors que la littérature n'est pas encore trop exhaustive sur le sujet.

Lin et al., (1998), ont proposé une méthode de détermination du coefficient de diffusion en eau usée contenant des tensio-actifs. Cette méthode repose sur l'utilisation d'une cellule de mesure régulée en température et offrant une interface libre pour réaliser une opération de transfert de matière gaz/liquide. Après désoxygénation de la phase liquide à l'azote, de l'oxygène est envoyé dans le ciel gazeux et l'évolution de la concentration en oxygène de la phase liquide est suivie au cours du temps. La modélisation de la courbe de remontée en oxygène obtenue, permet d'accéder au coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution.

L'utilisation de ce matériel a permis de tester l'effet de la température ainsi que celui de trois types de tensio-actifs (sodium dodecylbenzène sulfonate, sodium dodecyl sulfate et alcool ethoxylate) sur le coefficient de diffusion. Leurs résultats montrent que le coefficient de diffusion mesuré augmente avec la température et diminue avec la concentration en tensio-actifs. Des réductions de 50% de la valeur nominale sont observées pour des concentrations en tensio-actifs de 10 mg/L observées usuellement dans les eaux industrielles.

Dans la littérature existante, il est considéré que la présence des tensio-actifs à l'interface gaz/liquide peut générer selon les taux de recouvrement des gradients de tension de surface qui peuvent à leur tour induire une mobilité « naturelle » de l'interface. Cette mobilité peut varier d'une stagnation complète à une mobilité totale. Selon Yapar et al., (2000), les gradients de surface sont à l'origine de mouvement de convections caractéristiques des instabilités de Marangoni. L'effet principal de l'instabilité de Marangoni est le renouvellement continu de la surface d'échange qui peut alors occasionner une augmentation des taux de transfert de matière (Thompson, 1970). En contrepartie, l'adsorption des tensio-actifs à la surface décrite par Gibbs réduit considérablement l'effet positif des instabilités de Marangoni en augmentant la résistance du film liquide à l'interface. Selon Zieminski (1967), cet effet négatif des tensio-actifs sur le transfert peut être compensé par une augmentation de la surface d'échange.

Yapar et al., (2000), ont examiné la diffusion de l'oxygène dans des solutions d'alkyl (C13-15) de benzyldiméthyl ammonium chloride (ABDAC), de nonylphénol (9) ethoxylate (NP9EO) et leur mélange. Ils ont trouvé que les deux tensio-actifs ou leur mélange, forment une seule couche qui induit une résistance additionnelle au transfert de matière.

II.1.4.3 Méthodes de mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide

Le coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide est proportionnel à la vitesse de déplacement de l'oxygène en phase liquide. Dans la littérature, différentes méthodes sont présentées

pour déterminer et vérifier ce paramètre. Ces méthodes associent des appareils expérimentaux et des techniques spécifiques.

Huang et Dinius (1972) ont mesuré les coefficients de diffusion de l'oxygène pour différentes solutions de sels en utilisant une cellule équipée d'un diaphragme. La cellule a été calibrée en utilisant des solutions ayant des concentrations connues d'oxygène. La réponse de la cellule est linéaire à la concentration parce qu'elle est sensible à l'activité de l'oxygène dissous et à la loi de Henry. L'évolution des concentrations en oxygène est suivie au cours du temps dans les deux ballons séparés par le diaphragme. L'évolution des concentrations en oxygène C_h et C_0 au cours du temps est régie par la forme intégrée de la loi de Fick, cette équation permet d'accéder au calcul du coefficient de diffusion :

$$\log(C_h - C_0) = B.D.T + K \quad (II.15)$$

Où B, D et T sont les constantes du diaphragme. Et K est la constante d'intégration.

Holtzapple et al., (1989) ont comparé trois modèles de calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène pour des solutions de sel. Le premier modèle est basé sur les gradients de fractions molaires (loi de Fick), le second est basé sur les valeurs de potentiel chimique et le dernier sur les gradients d'activité de l'oxygène qui joue le rôle de force motrice. Ils trouvent que les trois modèles ne diffèrent pas significativement.

Lin et al., (1998) ont déterminé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans différentes solutions de tensio-actifs ainsi que pour différentes qualités d'eaux usées de l'industrie textile. Ils ont proposé une méthode de détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène basée sur la mesure au cours du temps de la concentration de l'oxygène dissous en phase liquide. La figure II.3 montre les appareils expérimentaux utilisés dans leur travail. Les expériences ont été réalisées dans une cellule en verre Pyrex double paroi cylindrique de 5 cm de diamètre et 20 cm de hauteur. La température a été maintenue constante par circulation d'eau dans l'enveloppe extérieure à température constante. La cellule est au préalable remplie de la solution étudiée. Après obtention d'une température constante, la cellule est bouchée puis désoxygénée à l'azote jusqu'à obtention d'une concentration en oxygène en phase liquide égale à zéro. L'ajout d'azote est alors arrêté, l'azote présent dans le ciel gazeux est aspiré (jusqu'à moins de 0,2 atm. de pression). De l'oxygène pur est ensuite introduit dans le ciel gazeux à pression atmosphérique pour créer un potentiel d'échange et assurer le transfert d'oxygène de la phase gaz vers la phase liquide. Le suivi de la concentration en oxygène au cours du temps est réalisé par une sonde à oxygène. L'évolution de la concentration en oxygène au cours du temps est ensuite exploitée pour estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène par comparaison avec la solution analytique décrivant le transfert de masse à l'interface gaz/liquide en régime transitoire.

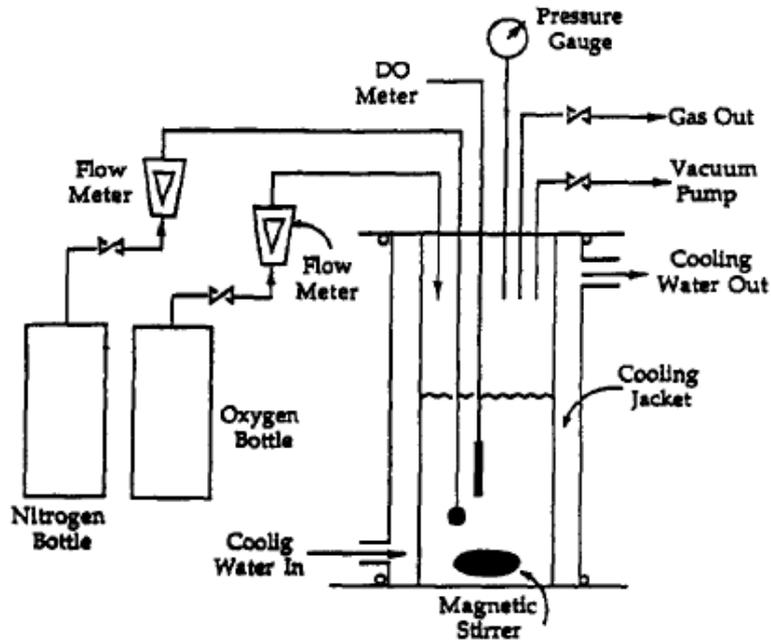


Figure II.3. Installation expérimentale utilisée par (Lin et al., 1998) pour déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène

a) Méthode proposée par Hébrard et al. (2009)

Hébrard et al., (2009) ont proposé une méthode de détermination du coefficient de diffusion basée sur le modèle du renouvellement de l'interface par des paquets de fluide issus du sein du fluide, Dankwerts (1951). Le coefficient de transfert k_L peut s'exprimer par :

$$k_L = \sqrt{D \times s'} \quad (II.16)$$

La fréquence de renouvellement des éléments de la surface (s') varie de façon linéaire avec la vitesse de cisaillement du liquide et s'écrit :

$$s' = C_3 \times \varepsilon \quad (II.17)$$

Où C_3 est la constante et ε est la vitesse de cisaillement définie par $\varepsilon = dv/de$ présentée dans la figure II.4.

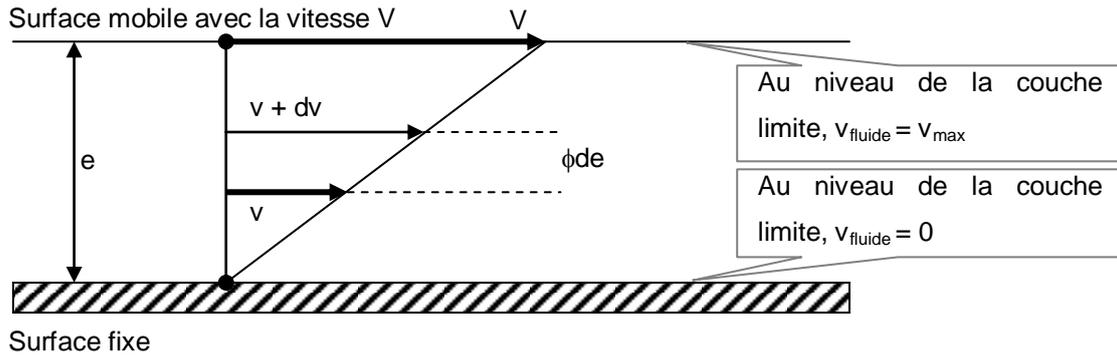


Figure II.4. Schéma du mouvement de cisaillement

Sachant que

$$\mu_L = \frac{\tau_i}{\varepsilon} \quad (\text{II.18})$$

L'équation de Danckwerts devient :

$$k_L = \sqrt{D \cdot C_3 \cdot \frac{\tau_i}{\mu_L}} \quad (\text{II.19})$$

Dans le cas de l'écoulement d'une phase gazeuse à la vitesse U_G au-dessus d'un film liquide s'écoulant à la vitesse U_L , le transfert est contrôlé par le fort niveau de turbulence de la phase gazeuse au-dessus de l'interface (Roustan, 2003). La contrainte de cisaillement s'écrit alors :

$$\tau_i = \frac{1}{2} \cdot \rho_G \cdot f_i \cdot (U_G - U_L)^2 \quad (\text{II.20})$$

La vitesse de frottement interfacial est définie par :

$$U_i^* = \sqrt{\frac{\tau_i}{\rho_L}} \quad (\text{II.21})$$

En combinant l'équation II.19 et l'expression du nombre de Schmidt, le modèle de Dankwerts peut s'exprimer par :

$$\frac{k_L}{U_i^*} \cdot Sc^{0.5} = C_1 \quad (\text{II.22})$$

En maintenant les débits de gaz et le niveau d'agitation constants et en supposant que la vitesse du gaz est supérieure à la vitesse du liquide, la valeur de U_i^* est maintenue constante. Elle permet après identification sur une condition connue de calculer le coefficient de diffusion D_{AB} :

$$D_{AB} = \frac{\mu_L}{\rho_L} \left(\frac{k_L}{C_1 \cdot U_i^*} \right)^2 = \frac{\mu_L}{\rho_L} \left(\frac{k_L}{C_2} \right)^2 \quad (\text{II.22})$$

Roustan, 2003, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau est égal à $2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 20°

C. Cette valeur est prise comme référence pour déterminer la constante C_2 :

$$C_2 = C_1 \cdot U_i^* = k_L \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D} \right)^{0,5} = C \text{ constante} \quad (\text{II.24})$$

Pour U_i^* , les changements de masse volumique de l'eau ne sont pas significatifs (Hébrard et al., 2009).

II.1.5 Coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L)

Dans de nombreux cas et notamment en traitement des eaux par des contacteurs à bulles, toute la résistance au transfert est localisée coté liquide. La détermination des valeurs de k_L peut se faire à partir de modèles de transfert, de corrélations empiriques ou de méthodes expérimentales.

II.1.5.1 Modèle de transfert

En absorption physique d'un gaz dans un milieu liquide sans réaction chimique, outre les phénomènes de transport au sein des deux phases (par diffusion moléculaire, convection...) se produisent aussi des phénomènes de transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide au niveau de l'interface. Les conditions dans la région très proche de cette interface sont très difficiles à observer expérimentalement. Le chercheur est souvent amené à utiliser des modèles simples décrivant ce qui se passe à l'interface (McCabe et al., 1993).

a) Le modèle du film

C'est le modèle le plus ancien pour décrire le transfert de matière d'un composé de la phase gaz vers la phase liquide, développé premièrement par Whitman (1923). L'originalité de ce modèle est l'étude de l'écoulement d'un fluide turbulent autour d'une surface solide. A la surface du solide, la vitesse devient nulle tandis qu'il se développe une couche (ou film) visqueuse à l'intérieur du fluide adjacent à la surface. Dans ce film est localisée toute la résistance au transfert et le transfert de quantité de mouvement se fait par diffusion. Par analogie, pour le transfert de matière gaz/liquide, un film liquide (ou gazeux) est considéré d'épaisseur δ_L , le transport de l'espèce A dans le film se fait uniquement par diffusion moléculaire, sous l'influence d'un gradient de concentration. En dehors du film, il n'y a pas de gradient de concentration de l'espèce A comme l'indique la figure II.5.

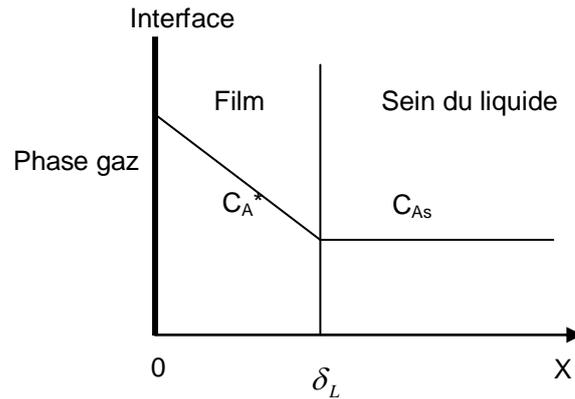


Figure II.5. Modèle du film de Lewis et Whitman.

L'épaisseur du film dépend des conditions d'écoulement du fluide. En supposant que les solutions sont diluées, ce qui revient à ne pas faire de différence entre la contre-diffusion équimolaire et la diffusion de A dans B non diffusif, le profil de A dans le film est linéaire.

La théorie du film indique donc que le coefficient de transfert k est proportionnel au coefficient de diffusion D_{AB} et inversement proportionnel à l'épaisseur du film δ_L , comme indique l'équation (II.25)

$$N_A = \frac{D_{AB}}{e} (C_{A1} - C_{A2}) = k(C_{A1} - C_{A2}) \quad (\text{II.25})$$

Cette équation correspond aussi à la solution analytique de l'équation de continuité simplifiée, décrivant en régime permanent la diffusion unidirectionnelle de l'espèce A à travers un film plan immobile d'épaisseur e .

b) Le modèle du double film

Proposé par Lewis et Whitman (1924), ce modèle est applicable pour les systèmes diphasiques gaz/liquide ou liquide-liquide. Il est dérivé du modèle du film et s'applique aux deux fluides qui sont en contact l'un avec l'autre au niveau de l'interface. Un schéma de ce modèle est présenté sur la figure II.6. Dans le cas du système gaz/liquide, ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- il existe entre les deux phases en contact une interface sans épaisseur physique
- le transport de l'espèce A au sein du film liquide ou gaz se fait par diffusion moléculaire
- chaque film est caractérisé par un coefficient de transfert, k_L du côté liquide et k_G du côté gazeux
- à l'interface, les concentrations de l'espèce A sont à l'équilibre thermodynamique et suivent la loi de Henry
- à l'extérieur des deux films, les concentrations sont constantes dans tout le volume liquide ou gazeux
- le transport à travers les deux films s'effectue en régime permanent.

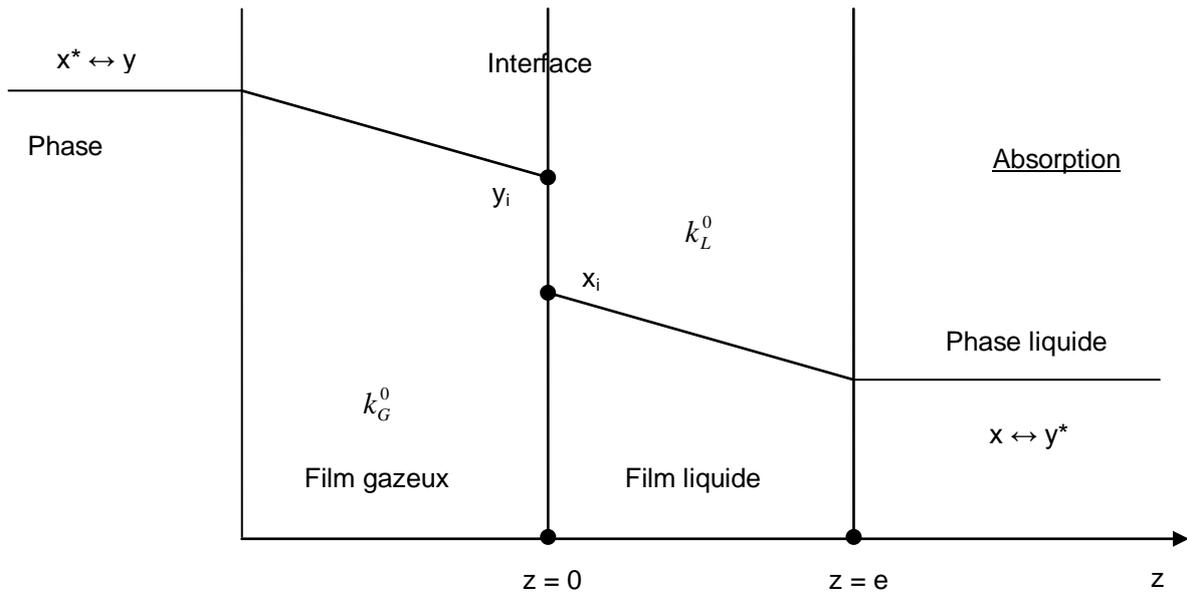


Figure II.6. Modèle du double film.

Le double film se comporte comme s'il était constitué de deux résistances de transfert, l'une côté film liquide, l'autre côté film gazeux, avec une condition d'équilibre thermodynamique au niveau de l'interface, connue sous le nom de loi de Henry.

c) Le modèle de la pénétration ou d'Higbie

Ce modèle a été développé par Higbie (1935). Il repose sur l'hypothèse que des éléments de liquide situés à l'interface gaz/liquide sont remplacés périodiquement par des éléments venus de l'intérieur du liquide (Figure II.7). Tant que l'élément de liquide est à l'interface, il absorbe comme une couche de liquide stagnante d'épaisseur infinie ; son remplacement est dû au mouvement turbulent du liquide. L'élément remplacé est alors dispersé au sein du liquide. La vitesse d'absorption physique dépend alors du temps d'exposition de ces éléments de liquide à la surface.

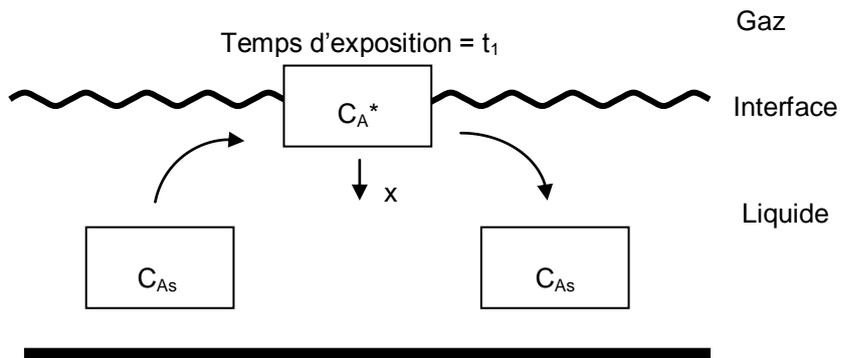


Figure II.7. Modèle de renouvellement de surface.

A partir de l'équation de continuité du transfert de matière sans réaction chimique (l'équation II.26), l'équation bilan ainsi que les conditions aux limites décrivant cette approche sont reprises par

l'équation II.27. Dans cette équation, l'élément au contact de la surface est stagnant durant son temps d'exposition t_1 . En revanche, l'accumulation de A dans l'élément exposé à la surface est considérée.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \bar{U}_{\text{fluide}} \cdot \nabla C_A - D_A \cdot \nabla^2 \cdot C_A - r_A = 0 \quad (\text{II.26})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \cdot \nabla^2 C_A = D_A \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (\text{II.27})$$

avec

- en $x = 0, \forall t > 0, C_A = C_A^*$
- en $t = 0, \forall x > 0, C_A = C_{AS}$
- en $x = \infty, \forall t > 0, C_A = C_{AS}$

La solution de l'équation II.27 est donnée par l'équation II.28 où apparaît la fonction *erf*. Le flux de matière (la vitesse d'absorption) à l'instant t s'exprime alors selon l'équation II.29. De plus, il est intéressant de calculer la quantité de composé A absorbée par unité de surface ω_A au bout du temps t_1 (Eq. II.30). Les équations II.28 et II.29 sont uniquement valables tant que l'élément n'est pas remplacé.

$$C_A = (C_A^* - C_{AS}) \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_A \cdot t}} \right] \quad (\text{II.28})$$

$$N_A = (C_A^* - C_{AS}) \cdot \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t}} \quad (\text{II.29})$$

$$\omega_A = \int_0^{t_1} N_A \cdot dt = 2 \cdot (C_A^* - C_{AS}) \cdot \sqrt{\frac{D_A \cdot t_1}{\pi}} \quad (\text{II.30})$$

Le modèle d'Higbie est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'équilibre est réalisé à l'interface,
- le cœur de la phase liquide est parfaitement mélangé,
- tous les éléments de liquide ont le même temps de contact à l'interface gaz/liquide t_C ,
- le temps de contact t_C est court. Dans ces conditions le régime permanent n'a pas le temps de s'établir.

Donc, les éléments de liquide absorbent la quantité de gaz par unité de surface ω_A (l'équation II.

30). Le flux moyen de matière transféré N_A s'obtient en divisant ω_A par t_C :

$$\bar{N}_A = \frac{\omega_A}{t_C} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t_C}} \cdot (C_A^* - C_{AS}) \quad (II.31)$$

En comparant l'équation II.1 et l'équation II.31, la relation entre le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L et le temps de contact des particules fluides à l'interface t_C est donc obtenu :

$$k_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t_C}} \quad (II.32)$$

Comme l'épaisseur du film dans le modèle précédent, le temps de contact, t_C , est fonction de l'hydrodynamique de la phase liquide, de la géométrie du système et des propriétés du gaz dissous.

d) Le modèle à renouvellement de surface ou de Danckwerts

Ce modèle a été proposé par Danckwerts (1951). Il est difficile d'admettre que tous les éléments de surface sont exposés pendant le même temps t_C , compte tenu du caractère aléatoire du mouvement turbulent. Aussi, il propose un modèle basé sur le renouvellement de l'interface par des paquets de fluide issus du sein du fluide. L'interface est constituée d'une mosaïque d'éléments dont le temps d'exposition n'est pas constant. La probabilité de remplacement d'un élément de la surface est indépendante de la durée de son séjour à l'interface. Si s désigne la fréquence de remplacement ou renouvellement des éléments de la surface (avec s en T^{-1}), l'expression du flux de matière transféré est donnée par :

$$N_A = \sqrt{D_A \cdot s} \cdot (C_A^* - C_{AS}) \quad (II.33)$$

Le coefficient de transfert k_L s'exprime par

$$k_L = \sqrt{D_A \cdot s} \quad (II.34)$$

Le modèle de Danckwerts, bien que plus élaboré que les modèles précédents, présente le même inconvénient : la difficulté de déterminer le paramètre caractéristique de cette approche : la fréquence de renouvellement s .

II.1.5.2 Corrélation pour calculer des coefficients de transfert côté liquide (k_L)

Certains modèles décrits précédemment peuvent être utilisés directement pour calculer la valeur du coefficient de transfert, mais ce n'est pas le cas pour la majorité des contacteurs. En général, le transfert de matière peut être caractérisé par des corrélations donnant le nombre adimensionnel de Sherwood (Sh). Ces corrélations sont généralement établies par la réalisation d'études expérimentales en conditions réelles.

$$Sh = \frac{k_L \cdot d_B}{D_A} \quad (II.35)$$

Le nombre de Sherwood caractérise le coefficient de transfert, il va dépendre du nombre de Reynolds (Re) et du nombre de Schmidt (Sc), ou du nombre de Galilée (Ga) et du nombre de Peclet (Pe) :

$$Re = \frac{U_B \cdot d_B}{\nu_L} \quad (II.36)$$

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_A} \quad (II.37)$$

$$Ga = \frac{d_B^3 \cdot \rho_L \cdot (\rho_L - \rho_G) \cdot g}{\mu_L^2} \quad (II.38)$$

$$Pe = Re \cdot Sc = \frac{U_B \cdot d_B}{D_A} \quad (II.39)$$

Dans le cas d'une bulle isolée, ce nombre de Sherwood provient, soit de résultats numériques partant de l'équation de continuité du transfert de matière pour une sphère (Clift et al., (1978) et Oellrich et al., (1973)), soit de l'introduction de la distribution de vitesse à la surface de la bulle (Lochiel et Calderbank, 1964). A l'aide de la solution de Hadamard-Rybczynski (1911), deux valeurs limites de Sh sont déterminées respectivement par Levich (1962) et Leclair et al. (1971) :

$$Sh_s = 0,65 \cdot Pe^{0,5} \quad (II.40)$$

$$Sh_M = 1,13 \cdot Pe^{0,5} \quad (II.41)$$

Dans le cas des bulles, plusieurs auteurs ont proposé des relations pour calculer le nombre de Sherwood et ainsi obtenir le coefficient de transfert côté liquide (Frossling, (1938), Calderbank et Korchinski, (1956), Hughmark, (1967), Calderbank et al., (1970), Koide et al., (1976), et Ahmed et Semmens, (2003)). Nous pouvons constater que pour un contacteur à bulles, ces corrélations dépendent principalement de la taille des bulles générées dans le contacteur à bulles (Roustan et al., 2003).

Bulles en ascension libre avec $d_B < 2 \text{ mm}$

Lorsque la taille des bulles est inférieure à 2 mm, la bulle présente une interface peu déformée, assimilable à une paroi rigide et se comporte comme une sphère rigide. Les équations établies pour

l'étude du transfert de matière entre des solides et un liquide ou un gaz peuvent être utilisées. Le tableau II.4 proposé par Dani (2008) présente des corrélations pour le calcul du k_L rigide.

Tableau II.4. Corrélations pour le calcul de k_L rigide pour des bulles à interface peu déformée

Auteurs	Gamme d'application	Corrélation
Levich (1962)	$Re \leq 1$	$Sh = 0,997 \cdot Pe^{0,33}$
Frossling (1938)	$d_B \leq 1 \text{ mm}$	$Sh = 2 + 0,6 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$
Williams (1941)	$4 \leq Re \leq 400$	$Sh = 1,5 \cdot Re^{0,53} \cdot Sc^{0,33}$
Calderbank et Korchinski (1956)	$1 \leq Re \leq 200$	$Sh = 0,43 \cdot Re^{0,56} \cdot Sc^{0,33}$
Calderbank et Moo-Young (1961)	$d_B \leq 1 \text{ mm}$	$k_L \cdot Sc^{0,66} \cdot \rho_L^2 = 0,31 \cdot \Delta\rho \cdot \mu_L \cdot g$
Griffith (1960)	$Re \geq 1$	$Sh = 2 + 0,57 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,35}$
Ahmed et Semmens (2003)	$0,1 \leq Re \leq 200$	$Sh = 0,4911 \cdot Re^{0,3824} \cdot Sc^{0,33}$

Bulles en ascension libre avec $d_B > 2 \text{ mm}$

Dans ce cas, la bulle est considérée comme ayant une interface fortement cisailée et donc facilement mobile et renouvelable. Les principales corrélations pour le calcul du k_L mobile établies pour ces bulles montant en ascension libre à travers divers liquides sont reportées dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Corrélations pour le calcul de k_L mobile pour des bulles à interface mobile

Auteurs	Gamme d'application	Corrélation
Higbie (1935)	$Re \geq 1$	$Sh = 1,13 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,5}$
Calderbank et Moo-Young (1961)	$d_B \geq 2,5 \text{ mm}$	$Sh = 0,42 \cdot Ga^{0,33} \cdot Sc^{0,5}$
Hughmark (1967)	-	$Sh = 2 + a \left[Sc^{0,339} \cdot Re^{0,484} \left(\frac{d_B \cdot g^{0,333}}{D_A^{0,666}} \right)^{0,072} \right]^{1,16}$ <p>a = 0,061 dans le cas de bulles individuelles a = 0,0187 dans le cas d'essaim de bulles</p>
Legendre (2010)	$Re_{eq} \gg 1$	$Sh_{eq} \sim \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot Pe_{eq}^{1/2}$

Nous pouvons noter que les valeurs des coefficients de transfert k_L sont 3 à 5 fois plus faibles pour des bulles de petites tailles à interface peu déformée que pour des bulles à interface mobile de diamètre supérieur à 2 mm. Cela vient de la modification de l'hydrodynamique locale due à la taille des bulles (variation du coefficient de traînée). La rigidité et la déformation de l'interface de la bulle

sont changées et cela peut alors influencer les valeurs de k_L (Cockx, 1997). Il faut alors attacher autant d'attention au choix des corrélations de k_L qu'à celui du diamètre de bulles.

II.1.6 Aire interfaciale d'échange

L'aire interfaciale d'échange (a) est un paramètre important pour prédire et dimensionner un contacteur à bulles. Elle s'exprime en m^2 de surface de bulle de gaz développée par m^3 de liquide. Cette valeur permet de rendre compte de l'évolution de la surface d'échange offerte au transfert de matière. Dans le cas d'un train de bulles, cette valeur de a dépend principalement de la taille des bulles et de l'hydrodynamique associée (le phénomène de rupture et de coalescence de bulles, la forme de bulle générée, la vitesse d'ascension...). Différentes méthodes utilisées pour déterminer l'aire interfaciale (a) d'une population de bulles sont décrites ensuite comme il suit :

Selon Hébrard (1995) et Moustiri (2000), l'aire interfaciale à échelle globale dans un contacteur à bulles est calculée à partir des valeurs moyennes du diamètre de Sauter (d_{B32}) et de la rétention du gaz (ε_G). Elle est donc restreinte à une gamme de débits pour laquelle le diamètre de Sauter est accessible, c'est à dire en régime homogène pour les colonnes à bulles. Dans ce cas, l'aire interfaciale est estimée, en supposant une population de bulles sphériques et homogène, à partir de la relation suivante :

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_g}{d_{B32} \cdot (1 - \varepsilon_g)} \quad (II.42)$$

Pour déterminer l'aire interfaciale, les techniques basées respectivement sur les sondes résistives ou optiques et sur la transmission ou la réflexion d'ondes lumineuses ou sonores sont aussi utilisées (Wolff et al., 1990). Elles permettent d'obtenir la valeur locale de l'aire interfaciale.

Des méthodes chimiques proposées par Márquez et al., (1994) permettent aussi d'accéder aux valeurs de a mais elles modifient généralement la qualité du liquide. Painmanakul (2005), exprime l'aire interfaciale développée par un train de bulles en mesurant par caméra rapide et traitement d'image, le diamètre des bulles (d_B), la vitesse ascensionnelle (U_B) et la fréquence de formation associée (f_B). La mesure du débit de gaz (q) est réalisée sur son installation expérimentale par un débitmètre à bulles de savon ; elle permet à partir du volume calculé d'une bulle de déterminer également la fréquence de formation (f_B). En conséquence, le nombre de bulles (N_B) présent dans la colonne peut être calculé à partir de la fréquence de formation, de la hauteur d'eau H_L présente dans la cuve, et la vitesse d'ascension des bulles (U_B) :

$$N_B = f_B \cdot \frac{H_L}{U_B} \quad (II.43)$$

Où V_B est le volume moyen de la bulle et q le débit moyen de gaz par orifice, en supposant une distribution uniforme de l'écoulement. Ce débit est calculé comme suit :

$$q = \frac{Q_G}{N_{OR}} \quad (II.44)$$

Q_G est le débit de gaz entrant dans le réservoir et N_{OR} le nombre d'orifices situés sur le distributeur. Si la distance entre deux orifices est suffisamment grande, la coalescence ne peut pas se produire pendant la formation des bulles, la fréquence de formation des bulles est alors exprimée par :

$$f_B = \frac{N_{OR} \times q}{V_B} \quad (II.45)$$

La distance ΔD parcourue par une bulle entre deux images est mesurée directement en considérant les deux images, elle permet de calculer la vitesse moyenne ascensionnelle des bulles par la relation :

$$U_B = \frac{\Delta D}{T_{images}} \quad (II.46)$$

Selon les formes de bulles générées, sphérique ou ellipsoïde, la surface d'échange de bulle est calculée par :

$$\text{pour la sphère} \quad S_B = \pi \cdot D_B^2 \quad (II.47)$$

$$\text{pour l'ellipse} \quad S_B = 2 \cdot \pi \cdot \left[\frac{l^2}{4} + \left(\frac{l^2}{4} \times \frac{1}{2 \cdot \bar{E}} \cdot \ln \left(\frac{1 + \bar{E}}{1 - \bar{E}} \right) \right) \right] \quad (II.48)$$

Où \bar{E} est le rapport de la hauteur (h) sur la largeur (l) des bulles générées.

A partir des valeurs de diamètre de bulles, de fréquence de formation et de vitesse ascensionnelle déterminées expérimentalement, il est possible de calculer la valeur de l'aire interfaciale a :

$$a = N_B \times \frac{S_B}{V_{total}} = f_B \times \frac{H_L}{U_B} \times \frac{S_B}{V_{total}} \quad (II.49)$$

Les incertitudes de mesure sur l'aire interfaciale calculée dépendent de l'erreur commise sur le débit de gaz, la taille de bulle et la vitesse d'ascension. Dans les cas les plus défavorables l'erreur calculée est voisine de 15 %.

II.1.7 Méthode de mesure des coefficients de transfert volumique d'oxygène en eau claire

Ce coefficient est classiquement utilisé pour caractériser globalement le transfert de matière dans les contacteurs à bulles. La mesure des coefficients de transfert volumique d'oxygène en eau claire des bassins d'aération est aujourd'hui normalisé AFNOR (CEMAGREF). Elle repose sur le suivi de la remontée de concentration en oxygène au cours du temps lors d'une opération d'aération. La mesure des $k_L a$ en laboratoire repose sur le même principe.

II.1.7.1 Méthodes de mesure du coefficient volumique de transfert de matière ($k_L a$)

Dans ce paragraphe, les méthodes de mesure et les corrélations de calcul des valeurs de $k_L a$ sont présentées.

a) Méthode classique

Cette méthode est basée sur le bilan matière établi sur la molécule d'oxygène en régime transitoire sur la phase liquide. Elle est très couramment utilisée et peut s'appliquer en réacteur ouvert ou fermé sur le liquide. Le schéma du montage expérimental utilisé est présenté sur la figure II.8.

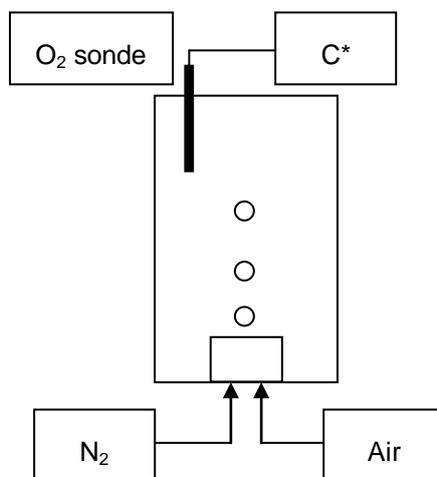


Figure II.8. Schéma du montage expérimental utilisé pour la détermination du coefficient volumique de transfert $k_L a$ (Méthode classique)

La méthode consiste en premier lieu à oxygéner de façon complète le milieu grâce à une alimentation d'air dans la cuve. La concentration en oxygène dissous tend alors vers une valeur de saturation C^* correspondant à l'équilibre thermodynamique des fugacités côte gaz et liquide comme précisé précédemment. En deuxième lieu, une désoxygénation préalable de la phase liquide est faite. Elle est obtenue par bullage d'azote et correspond à l'obtention d'une valeur nulle de concentration en oxygène dissous mesurée par une sonde à oxygène placée dans le réacteur. L'étape suivante associée au régime transitoire, consiste à remettre l'aération et à suivre au cours du temps l'évolution de la concentration en oxygène dissous dans l'eau. Le transfert d'oxygène se fait donc sous l'action

du gradient de concentration en oxygène en l'absence de réaction chimique et sous l'hypothèse du réacteur parfaitement mélangé. L'expression de la variation au cours du temps de la concentration d'oxygène devient :

$$k_L \cdot a \cdot (C^* - C) = \frac{dC}{dt} \quad (II.50)$$

Par l'intégration de cette équation différentielle sur la période transitoire, il est possible d'exprimer l'évolution de la concentration d'oxygène dissous en fonction du temps :

$$C(t) = C^* - C^* \exp(-k_L \cdot a \cdot t) \quad (II.51)$$

avec :

$C(t)$: teneur en oxygène dans le liquide à l'instant t ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

$k_L a$: coefficient volumique en l'absence de réaction (h^{-1})

Pour une condition opératoire de débit de gaz donnée, la détermination du $k_L a$ est obtenue en calculant la pente de la droite d'équation :

$$\ln(C^* - C) = \ln C^* - k_L \cdot a \cdot t \quad (II.52)$$

b) Méthode de calcul du $k_L a$ basée sur le bilan matière établi sur la quantité de sulfite de sodium ayant réagi avec l'oxygène, initiée par Painmanakul (2005)

Cette méthode est basée sur un bilan matière réalisé sur une quantité de sulfite introduite dans le liquide et réagissant avec l'oxygène transféré selon l'équation suivante :



La quantité de sulfite consommée sur une durée de bullage définie est estimée à l'aide d'un dosage en retour par le thiosulfate de Sodium (Annexe III). Elle permet de calculer la quantité d'oxygène transférée et de remonter au calcul du $k_L a$.

Seul le transfert d'oxygène correspondant au train de bulles est considéré au cours de l'étape d'aération, le transfert associé à la surface libre est inactivée par injection continue d'azote dans le ciel gazeux.

La figure II.9 rend compte de l'évolution observée de la concentration en oxygène de la phase liquide au cours du temps en respectant le protocole opératoire défini précédemment.

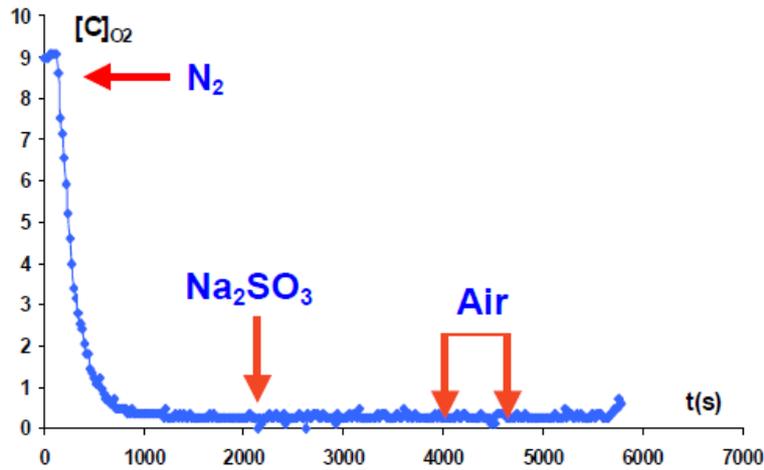


Figure II.9. Exemple d'évolution de la concentration en oxygène dans la phase liquide au cours du temps.

La quantité de sulfite ayant réagi avec l'oxygène au cours du bullage notée M_S est obtenue par différence entre la quantité initiale de sulfite introduite M_T mesurée par pesée et la quantité de sulfite restante M_R mesurée par dosage. La masse d'oxygène transférée au cours du bullage est calculée par l'équation suivante :

$$m_{O_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{Na_2SO_3}} \cdot M_S \quad (II.54)$$

Le flux d'oxygène transféré pendant la durée du bullage est défini par l'expression suivante :

$$\phi = \frac{m_{O_2}}{t_{a\acute{e}ration}} = k_L \cdot a \cdot V_L \cdot C^* \quad (II.55)$$

Connaissant le volume liquide de la colonne V_L et la valeur de C^* le calcul de $k_L a$ devient possible :

$$k_L \cdot a = \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{Na_2SO_3}} \cdot M_S}{t_{a\acute{e}ration} \cdot V_L \cdot C^*} \quad (II.56)$$

II.1.7.2 Corrélation pour le calcul des valeurs de $k_L a$

Pour les contacteurs à bulles, les valeurs de $k_L a$ rencontrées dans la bibliographie sont souvent très variables et différentes selon les paramètres étudiés (Akita et Yoshida, (1973), Shah et al.,(1982), Koide et al.,(1984), Fan, 1989, Ashley et al.,(1992), Deckwer et al.,(1992), Hébrard, (1995), Kawase et Hashiguchi, (1996), Couvert, (2000), Bouaifi et al., (2001), Heyouni, (2002), Terasaka et Shibata, (2003), Vandu et Krishna, (2004)) :

- Conditions opératoires : Régime de bullage
: Vitesse et direction du gaz et du liquide
: Puissance dissipée
- Distributeurs de gaz : Type (poreux, plaque percée, membrane)
: Diamètre d'orifices des distributeurs
: Nombre de distributeurs
- Réacteur : Type (colonne à bulles, air lift et mélangeur statique)
: Taille (diamètre et hauteur de la colonne)
- Propriétés du liquide : Physico-chimie (viscosité, tension superficielle).

a) Colonne à bulles et bassins d'aération

Kastanek et al. (1977) ont établi leur équation à partir du modèle de Higbie et de la théorie de la turbulence isotrope de Kolmogoroff :

$$k_L \cdot a = \frac{U_G \cdot (U_G + c)^{\frac{13}{20}}}{2 \cdot U_G + c} \quad (II.57)$$

où c est une constante dimensionnelle.

Deckwer et al., (1974) proposent une corrélation empirique du type :

$$k_L \cdot a = b \cdot U_G^n \quad (II.58)$$

Selon Deckwer et al., (1974) et Kastanek et al., (1977), la valeur de l'exposant n varie de 0,78 à

0,82. La valeur de la constante b rapportée par Deckwer et al., (1974), est fortement influencée par le type de distributeur utilisé (poreux ou plaque percée) et par les propriétés du milieu (eau pure ou solution de NaCl).

Akita et Yoshida (1973) mesurent les coefficients de transfert en utilisant la méthode chimique de désoxygénation au sulfite avec différents diamètres de colonnes à bulles. Leurs résultats conduisent à la corrélation adimensionnelle suivante :

$$\frac{k_L \cdot a \cdot D_C^2}{D_{AB}} = 0,6 \cdot \left(\frac{v_L}{D_A} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{g \cdot D_C^2 \cdot \rho_L}{\sigma} \right)^{0,62} \cdot \left(\frac{g \cdot D_C^3}{v_L^2} \right)^{0,31} \cdot \varepsilon_c^1 \quad (II.59)$$

où ε_G est tel que:

$$\varepsilon_G \cong U_G^{0,64} \quad (\text{II.60})$$

Il est donc possible de définir l'équation II. 61 par :

$$k_L \cdot a \cong D_C^{0,17} \cdot U_G^{0,7} \quad (\text{II.61})$$

Cette corrélation donne de bons résultats dans le cas où le gaz est dispersé dans la colonne par des distributeurs de type plaque percée ou buse unique. Pour des poreux ou des membranes, les valeurs de $k_L a$ prédites par l'équation (II. 61) sont sous-estimées.

Hikita et al., (1981) ont proposé la corrélation empirique suivante en considérant différents gaz et des diamètres de colonne de 10 et 19 cm :

$$k_L \cdot a = \frac{14,9 \cdot g \cdot f_o}{U_G} \cdot \left(\frac{U_G \cdot \eta_L}{\sigma_L} \right)^{1,76} \cdot \left(\frac{\eta_L^4 \cdot g}{\rho_L \cdot \sigma_L^3} \right)^{-0,284} \cdot \left(\frac{\eta_G}{\eta_L} \right)^{0,243} \cdot \left(\frac{\eta_L}{\rho_L D_A} \right)^{-0,} \quad (\text{II.62})$$

La valeur de f_o est égale à 1 pour les solutions non-électrolytiques (eau, butanol, méthanol et sucre). Elle est différente pour les solutions électrolytiques respectivement inférieures à 1 g ion.L^{-1} et supérieures à 1 g ion.L^{-1} .

En conclusion, le coefficient $k_L a$ est généralement utilisé pour considérer de façon globale le transfert dans les contacteurs à bulles et dépend de beaucoup de paramètres (la vitesse d'introduction du gaz, les propriétés physico-chimiques de la phase liquide, le type de distributeur utilisé, la puissance dissipée...). Nous pouvons constater que les corrélations existantes et les efforts de modélisation (par exemple Cockx et al., (2001) et Krishna et Van Baten, (2003)) ne s'appliquent qu'à des conditions opératoires particulières. Il est donc difficile et insuffisant, pour comprendre clairement la complexité du transfert de matière gaz/liquide, de se baser sur une interprétation exclusive des variations du coefficient volumique de transfert $k_L a$ corrélées par différents auteurs.

Il sera donc intéressant d'étudier la dissociation des valeurs du coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) et de l'aire interfaciale (a) pour pouvoir interpréter correctement les variations de $k_L a$ induites par la modification de certains paramètres opératoires tels que les caractéristiques physico-chimiques du milieu.

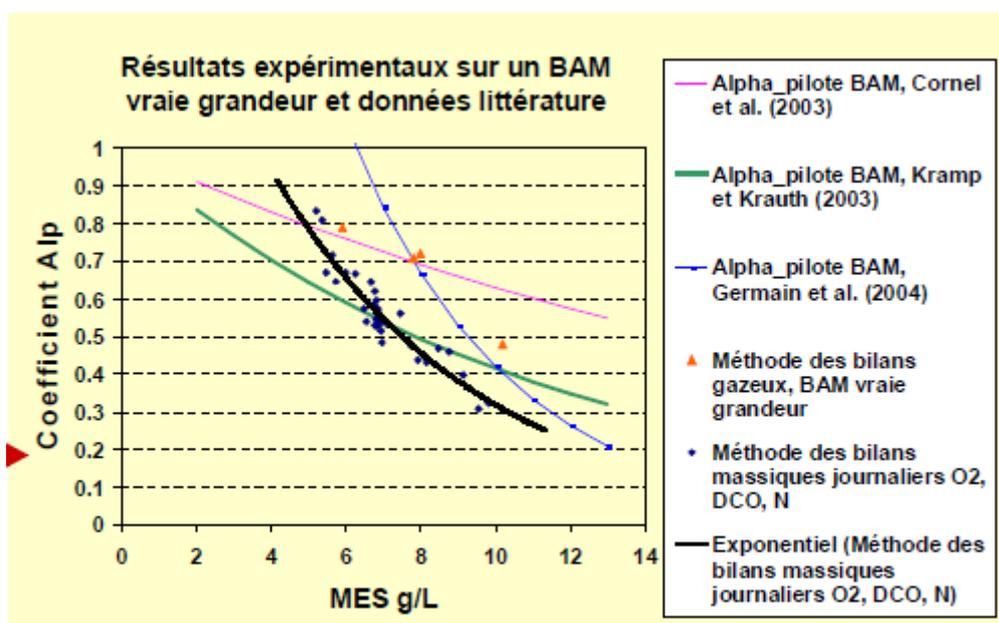
b) Coefficient alpha

En général, l'impact de la qualité des eaux claires ou usées sur la capacité d'aération est quantifié par le facteur α . Ce facteur est défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{(k_L a)_{\text{eau de procédé}}}{(k_L a)_{\text{eau claire}}} \quad (\text{II.63})$$

Le facteur α est toujours largement utilisé pour tenir compte des conditions de traitement lors du dimensionnement des systèmes d'aération. Avant les années 1980, de nombreuses usines ont été conçues avec des alphas de 0,8, qui ont été considérés comme un alpha 'universel' pour tous les types de systèmes d'aération. Les recherches entreprises par Stenstorm et Gilbert (1981) sur un liquide donné, soulignent des valeurs de alpha réduites en régime homogène en présence de fines bulles et des valeurs de alpha supérieures en régime d'écoulement hétérogène en présence de bulles plus grosses ayant des tailles hétérogènes. Rosso et Stenstrom, (2005) montrent plus récemment que, en condition d'exploitation, pour les diffuseurs fines bulles, le facteur alpha diminue au cours du temps en raison de l'encrassement des distributeurs et de leur vieillissement.

Racault et al., (2009) corrélient sur la figure II.10, le facteur alpha obtenu dans des bioréacteurs à membranes (BAM) aux valeurs de Matières en Suspension (MES) de leurs boues. L'effet visqueux du liquide sur une limitation des valeurs de alpha est alors avancé sans être toutefois validé et généralisé.



Source: Racault et al. 5th IWA Specialized Membrane Technology Conference for Water and Wastewater Treatment, Pékin, sept 2009)

Figure II.10. Relation reliant les coefficients alpha aux teneurs en MES des boues

L'approche consistant à dimensionner un bassin d'aération sur l'estimation d'une valeur alpha reste aujourd'hui très empirique et aléatoire. En effet le facteur alpha est construit sur le ratio de valeurs de $k_L a$ obtenues en eau usée et en eau claire. Ces valeurs dépendent des variations du coefficient de transfert k_L et de l'aire interfaciale d'échange (a), ces deux grandeurs pouvant varier indépendamment l'une de l'autre selon les conditions opératoires de débit de gaz, de qualité de l'eau, ou de distributeur de gaz.

Il est donc nécessaire de compléter l'approche actuelle utilisée pour le dimensionnement des bassins d'aération en analysant dans le détail les paramètres qui contrôlent le coefficient de transfert

côté liquide k_L et ceux qui contrôlent l'aire interfaciale d'échange (a). C'est ce type d'approche qui permettra alors d'appréhender correctement l'impact de la qualité physico-chimique d'une eau sur les performances d'aération d'une installation.

II.1.7.3 Méthodes de mesure du coefficient de transfert de matière (k_L)

Les valeurs des coefficients volumiques de transfert $k_L a$ peuvent être déterminées par les méthodes précédemment présentées au paragraphe II.1.5.1.

A partir des valeurs de diamètre de bulles, de fréquence de formation et de vitesse ascensionnelle déterminées expérimentalement, il est aussi possible de calculer selon la démarche décrite au paragraphe II.1.4, la valeur correspondante de l'aire interfaciale a :

Connaissant l'aire interfaciale a et les coefficients de transfert volumique associés $k_L a$, les valeurs du coefficient de transfert côté liquide noté k_L sont alors accessibles par :

$$k_L = \frac{k_L \cdot a}{a} \quad (II.64)$$

II.1.8 Influence de la physico-chimie sur le transfert de matière

Des caractéristiques physico-chimiques très variées sont rencontrées lors de l'utilisation des contacteurs à bulles en condition réelle. La présence de détergents qui sont normalement des solutions aqueuses à base de TA anionique (Hwang, (1979) et Ranisio, (1998)) est souvent attestée. Comme précisé dans la partie suivante, nous pouvons constater que la présence de composés tensio-actifs adsorbés à l'interface gaz/liquide peut jouer sur la diminution du diamètre de bulle et de la vitesse d'ascension, sur l'augmentation du coefficient de traînée, sur la rigidité et la nature de l'interface et donc sur l'aire interfaciale.

De plus, en présence de tensio-actifs, l'écoulement du fluide le long de l'interface crée un gradient de tension interfaciale qui, s'il est suffisamment élevé, peut immobiliser la surface et provoquer l'écoulement (effet Marangoni). Ces impuretés peuvent alors retarder le transfert de matière de la bulle vers le liquide par deux mécanismes différents : le retardement du renouvellement de l'interface gaz/liquide et la constitution d'une barrière pour le passage des molécules gazeuses à l'interface (Koide et al., (1976)). Selon Calderbank et Moo-Young (1961), Koide et al. (1984), Kawase et Moo-Young (1990), Vazquez et al., (1999), Ponoth et McLaughlin (2000), Zhang et al., (2001), Vasconcelos et al., (2002), Linek et al., (2004) et Alves et al., (2005), la présence de tensio-actifs dans la phase liquide, même en très faible quantité, a un effet sur le transfert de matière gaz/liquide.

L'objectif est ici de présenter différentes études et méthodes de calcul des coefficients de transfert de matière gaz/liquide ($k_L a$ et k_L) en présence de tensio-actifs.

a) Influence des TA sur le coefficient $k_L a$

Hwang (1979) a considéré l'effet de TA anionique (Dodecyl Sulfite de Sodium) sur les valeurs de $k_L a$ obtenues par différents systèmes d'aération. Il a montré que les $k_L a$ mesurés sur de l'eau claire sont plus élevés que ceux mesurés sur de l'eau en présence de tensio-actifs et il a proposé la corrélation suivante reliée à la tension superficielle :

$$k_L \cdot a_{\text{contaminé}} = k_L \cdot a_{\text{eau}} \cdot \left[\frac{\sigma_{\text{contaminé}}}{\sigma_{\text{eau}}} \right]^{1,85} \quad (II.65)$$

Hébrard et al., (2000) ont étudié les valeurs de $k_L a$ obtenues pour différents types d'eaux et un distributeur de type membrane souple en fonction de la vitesse superficielle du gaz. Ils ont trouvé que, quel que soit le type d'eau, les valeurs de $k_L a$ augmentent avec la vitesse superficielle du gaz. L'effet de la nature de la phase liquide sur les valeurs de $k_L a$ est déterminant. Aux fortes vitesses superficielles de gaz, les $k_L a$ mesurés sur de l'eau de clarificateur sont trois fois plus élevés que ceux mesurés sur de l'eau d'entrée de station d'épuration qui est normalement contaminée par des tensio-actifs. Les facteurs α défini comme le rapport du $k_L a_{\text{contaminé}}$ sur le $k_L a_{\text{eau claire}}$ sont inférieurs à 1 (Chern et al., 2000). Vazquez et al., (1999) ont mesuré les valeurs de $k_L a$ par absorption de CO_2 en présence de TA anionique (Sodium Laurylsulfate) dans une cuve agitée équipée d'un distributeur de gaz. Ils ont montré que la diminution du $k_L a$ mesuré sur de l'eau contaminée peut être définie comme :

$$k_L \cdot a_{\text{contaminé}} = (k_L \cdot a)_{\text{eau}} - I \cdot (k_L \cdot a)_{\text{eau}} \quad (II.66)$$

Le facteur I dépend du distributeur de gaz et de la concentration de la surface à l'équilibre (ou excès de surface).

Enfin, nous pouvons constater que la dissociation des valeurs de k_L et de a s'avère donc absolument nécessaire afin de bien interpréter les processus physiques et physico-chimiques qui gèrent réellement le transfert de masse à l'interface gaz/liquide.

b) Influence des TA sur le coefficient k_L

De ce fait, la valeur du coefficient k_L en présence de TA est considérée comme une valeur intermédiaire entre les valeurs $k_{L \text{ rigide}}$ (Tableau II.4) et $k_{L \text{ mobile}}$ (Tableau II.5) calculées à partir du nombre de Sherwood. Les valeurs de k_L calculées seront déterminées à partir de ces deux limites imposées. Quelques travaux concernant le calcul du k_L en présence de TA sont présentés ici.

Whittemore et Zieminski (1971), Takamura et Yabe (1998) et Alves et al., (2005) présentent une relation entre la nature de l'interface, les caractéristiques hydrodynamiques et le transfert de matière par une interdépendance entre le coefficient de traînée et le coefficient k_L :

$$\frac{(k_L - k_{L \text{ rigide}})}{(k_{L \text{ mobile}} - k_{L \text{ rigide}})} = \left[1 - \frac{(C_D - C_{D \text{ rigide}})}{(C_{D \text{ mobile}} - C_{D \text{ rigide}})} \right]^{0.5} \quad (\text{II.67})$$

Où le coefficient de traînée (C_D) peut être calculé en considérant la surface de bulle projetée :

$$C_D = \frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{d_B}{U_B^2} \cdot \left(\frac{d_B}{l} \right)^2 \quad (\text{II.68})$$

Les C_D rigide et C_D mobile peuvent être déterminés à l'aide de la figure II-11. De plus, ils ont constaté que le coefficient k_L diminue quand le coefficient C_D augmente et que la diminution du coefficient k_L due aux tensio-actifs vient plutôt de l'hydrodynamique que de la résistance générée par la surface.

Vasconcelos et al., (2002) ont proposé une technique pour obtenir un liquide ayant un pouvoir de dé-contamination afin de déterminer correctement les valeurs de k_L dans les deux régimes en utilisant une bulle formée avec un gaz de faible solubilité. Ils ont trouvé que la variation de la taille des bulles est approximativement linéaire dans les deux régimes. En combinant l'équation de dissolution du gaz dans la phase liquide et la loi des gaz parfaits, les coefficients $k_{L \text{ mobile}}$ et $k_{L \text{ rigide}}$ peuvent être déterminés directement à partir des pentes obtenues dans chaque régime, mais ces résultats sont observés seulement avec une bulle d'air. Ils ont montré aussi que la concentration en gaz dissous dans le liquide n'a pas d'effet sur le coefficient k_L et que la taille initiale de la bulle affecte le diamètre (d_B^*) et le temps (t^*) de transition entre l'interface mobile et rigide. Pour déterminer ce temps de transition, le modèle d'accumulation des impuretés à l'interface de la bulle basé sur le modèle dit « stagnant cap model (φ_{cap}) » provenant de l'analyse de Frumkin et Levich (1947) et de Griffith (1962) est utilisé :

$$\frac{dA_{cap}}{dt} = k^* \cdot d_B^{-0.5} \cdot A^o = k^* \cdot d_B^{-0.5} \cdot (A_T - A_{cap}) \quad (\text{II.69})$$

$$\varphi_{cap} = \cos^{-1} \left[1 - \frac{2}{\pi \cdot d_B^2} \cdot (A_T - A_{cap}) \right] \quad (\text{II.70})$$

$$d_B^* \cdot (1 - \cos \varphi_{cap}^*) = K^* = 2 \cdot h_{transition} \quad (\text{II.71})$$

où A_T et A_{cap} sont respectivement la surfaces totale d'échange et la surface occupée par les impuretés (Figure II.11). Les valeurs k^* et K^* sont deux constantes du modèle et sont égales à $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{0.5} \text{ s}^{-1}$ et $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

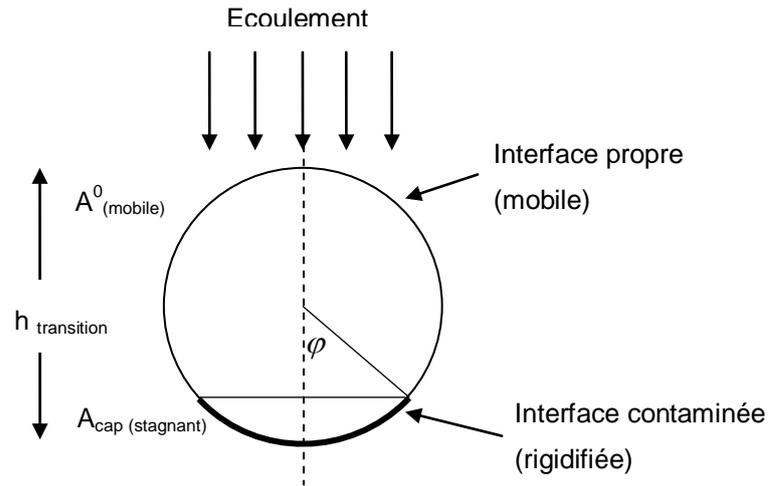


Figure II.11. Modèle “Stagnant cap” (Alves et al., 2005)

De plus, Alves et al., (2005) ont adapté la technique de mesure et le modèle associé pour étudier l'effet de TA sur le coefficient k_L , le coefficient de traînée et la vitesse d'ascension. Ils montrent que les coefficients k_L et C_D peuvent être interprétés en terme de contamination de la surface de la bulle en considérant une relation entre la valeur de C_D et de φ_{cap} (Sadhal et al., 1983).

Vasconcelos et al., (2003) et Alves et al., (2004) ont ensuite appliqué le modèle concernant une bulle fixe pour calculer le coefficient k_L moyen dans les différents types de contacteur à bulles (colonne à bulles, air-lift et cuve agitée) :

$$\bar{k}_L = \frac{k_{L\ mobile} \cdot t_{mobile} + k_{L\ rigide} \cdot (t_R - t_{mobile})}{t_R} \quad (II.72)$$

Les valeurs de t_R et de t_{mobile} sont respectivement le temps de séjours moyen de la bulle dans un réacteur et le temps nécessaire pour que la surface de bulle devienne rigide :

$$t_R = \frac{H_L \cdot \varepsilon_G}{U_B \cdot (1 - \varepsilon_G)} \quad (II.73)$$

$$t_{mobile} = k^* \cdot \frac{d_B^{0,5} \cdot \ln\left(\frac{d_B}{h_{transition}}\right)}{C} \quad (II.74)$$

Il est important de remarquer que la concentration en TA (C) doit être inférieure à la valeur de la Concentration Micellaire Critique pour que cette technique soit applicable.

Sardeing et al., (2006) ont évalué l'effet des tensio-actifs (anionique, cationique et non-ionique) sur le coefficient de transfert de matière gaz/liquide afin de proposer des modèles de prédiction des valeurs de k_L . Ils ont relié la variation de k_L au taux de recouvrement de l'interface (Se) ainsi qu'au diamètre des bulles en distinguant trois zones :

Zone A ($d_B < 1,5$ mm), toutes les valeurs de k_L sont faibles et égale à $1 \cdot 10^{-4}$ m/s. Dans ce cas, les valeurs de k_L sont définies par la géométrie des bulles, elles sont indépendantes du taux de recouvrement de l'interface.

Zone B ($1,5 < d_B < 3,5$ mm), les valeurs de k_L pour l'eau augmentent avec le diamètre des bulles. Celles de l'eau contaminée par les tensio-actifs augmentent faiblement avec le diamètre des bulles et diminuent avec l'augmentation du taux de recouvrement. L'augmentation de k_L avec le diamètre devient inexistante lorsque le taux de recouvrement (Se) devient égal à 1 soit lorsque la concentration en tensio-actifs est importante. Par conséquent, dans la zone B, les valeurs de k_L dépendent de la géométrie de la bulle, de la concentration et des caractéristiques physico-chimiques des tensio-actifs.

Zone C ($d_B > 3,5$ mm), les valeurs de k_L sont alors indépendantes du diamètre de bulle, cependant celles-ci diminuent avec l'augmentation du taux de recouvrement de l'interface (Se). Pour un diamètre de bulle donné supérieur à 3,5 mm et Se égal à 1, les trois types de tensio-actifs induisent des valeurs de k_L différentes. Donc les valeurs de k_L dépendent des caractéristiques physico-chimiques des tensio-actifs.

Sardeing et al.,(2006) proposent des modélisations spécifiques à chacun des intervalles ; Figure II.12.

Zone A : Les deux corrélations classiques proposées par Frössling (1938) (l'équation II.75) et Calderbank et Moo-Young (1961), pour des interfaces rigides (l'équation II.76) modélisent à $\pm 20\%$ le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L obtenu pour des bulles sphériques, de diamètre inférieur à 1,5 mm à interface rigide.

$$k_L^{rigide} = \frac{D}{d_B} \left(2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \right) \quad (II.75)$$

$$k_L^{rigide} = 0,31 \cdot \left(\frac{g \cdot \mu_L}{\rho_L} \right)^{1/3} \cdot Sc^{-2/3} \quad (II.76)$$

Zone C : Les valeurs de k_L dans cette zone sont supposées varier entre les deux limites de k_L notées k_L^0 et k_L^1 associées aux taux de recouvrement respectifs $Se = 0$ et $Se = 1$. Pour cette zone de diamètre, les auteurs ont proposé l'équation suivante :

$$k_L^{ZoneC} = Se \cdot k_L^1 + (1 - Se)k_L^0 \quad (II.77)$$

Où k_L^0 est calculé par l'équation de Calderbank and Moo-Young (1961, cas mobile) (équation II.78). La valeur de k_L^1 dépend du type de tensio-actif, elle est calculée par l'équation II.79.

$$k_L^0 = 0,42 \cdot \left(\frac{(\rho_L - \rho_G) \cdot \mu_L \cdot g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \cdot Sc^{1/2} \quad (II.78)$$

$$k_L^1 = 1,744 \cdot K^{0,0837} \cdot k_L^{rigide} \quad (II.79)$$

Où K est la constante d'adsorption à équilibre.

Zone B : Pour cette zone, la modélisation des valeurs de k_L s'appuie sur celle des zones A et C. La modification progressive de la forme de la bulle de sphérique à ellipsoïdale est prise en considération par les valeurs limite de diamètre des bulles d_B^0 et d_B^1 , elle est couplée à l'évolution du taux de recouvrement de l'interface (Se) et aux coefficients de transfert côté liquide k_L correspondants aux zones recouvertes (k_L^1) et non recouvertes (k_L^0) par les tensio-actifs. La combinaison de ces différents paramètres est intégrée dans l'équation (II.80).

$$\frac{k_L^{Zone B} - k_L^{rigide}}{k_L^{Zone C} - k_L^{rigide}} = (1 - Se) \cdot \left(\frac{d_B - d_B^1}{d_B^0 - d_B^1} \right) \quad (II.80)$$

Où $d_B^0 = 1,5$ mm et $d_B^1 = 3,5$ mm. La valeur de k_L^{rigide} est obtenue par l'équation II.76. La valeur de $k_L^{Zone C}$ dépend du type et de la concentration de tensio-actif. Elle est calculée par l'équation II.77.

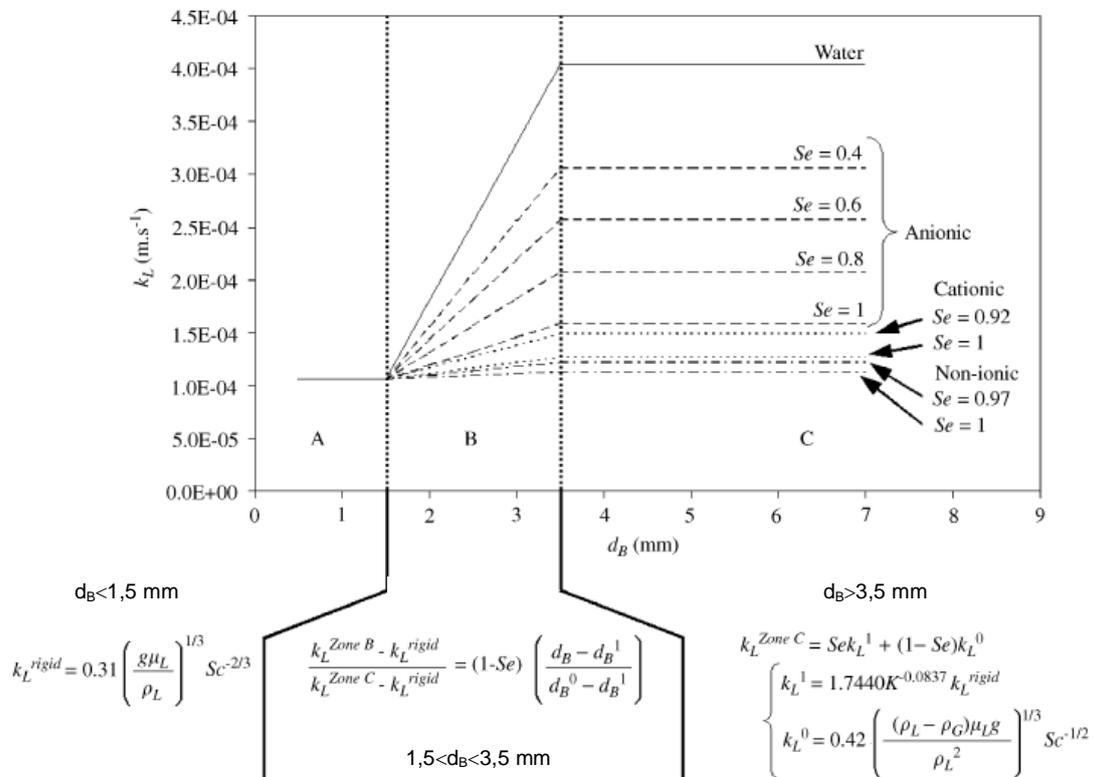


Figure II.12. Modélisation des coefficients de transfert de matière côté liquide en fonction du diamètre de bulles pour différents types de tensio-actifs (Sardegna et al., (2006))

Garcia-Abuin et al., (2010) ont analysé en colonne à bulles le transfert de matière gaz/liquide du dioxyde de carbone dans une phase liquide en présence de différents tensio-actifs. Différents modèles ont été testés pour prédire les coefficients de transfert côté liquide. Ils ont constaté que le modèle développé par Sardeing et al., (2006), basé sur le taux de recouvrement de l'interface (Se), semble être le plus adéquat, cependant ce modèle ne semble pas pouvoir prédire correctement les coefficients de transfert côté liquide lorsque l'on est en présence de tensio-actifs à chaîne courte et en concentration faible.

En conclusion, nous pouvons constater que la présence de tensio-actifs dans la phase liquide, même en très faible quantité, a un effet significatif sur les coefficients de transfert de matière k_{La} et k_L . Pour certains modèles proposés, le coefficient k_L reste souvent lié à la notion d'interface rigide ($k_{L \text{ rigide}}$) et mobile ($k_{L \text{ mobile}}$), pour d'autres le coefficient k_L est une résultante des conditions de rigidité de l'interface associée à des conditions de vitesse de glissement et des conditions de diffusion de cet interface qui peuvent être différentes en présence ou en absence de tensio-actifs. De ce fait, il est donc intéressant de poursuivre les investigations dans ce domaine afin de proposer un modèle robuste capable de prédire le coefficient de transfert k_L en considérant les variations de situations propres au transfert de matière gaz/liquide en milieu complexe.

II.1.9 Influence des milieux biologiques sur les coefficients de transfert (fermentation classique et réacteurs granulaires)

Peu d'études existent encore aujourd'hui sur la mesure ou la modélisation des coefficients de transfert côté liquide k_L en milieux biologiques complexes.

Fyferling (2007) présente le transfert de d'oxygène en milieu biologique complexe sous forme d'une série d'étape décrites dans la figure II.13, depuis la phase gazeuse jusqu'au microorganisme en détaillant les profils de concentration d'oxygène correspondant à des conditions standard de culture cellulaire (Arnold et Steel, 1958). A Chaque étape correspond une résistance de transfert qui induit un gradient de concentration (Tableau II.6). Pour le transfert d'oxygène, la résistance dans le film liquide, Z4, est considérée comme l'étape limite. La description du coefficient de transfert associée au milieu liquide biologique interstitiel est donc fondamentale pour bien appréhender les transferts gaz/liquide en milieu biologique.

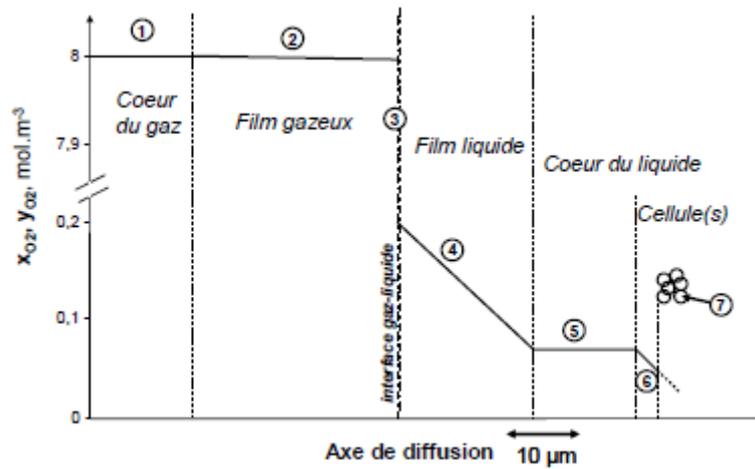


Figure II.13. Schéma théorique du transfert d'oxygène en culture cellulaire en régime stationnaire (Arnold et Steel, 1958).

Le Tableau II.6 présente les différentes résistances au transfert d'oxygène en culture cellulaire décrites par (Fyferling 2007). Les numéros des résistances correspondent aux numéros de la figure II.13.

Tableau II.6. Différentes résistances au transfert d'oxygène en culture cellulaire selon (Fyferling 2007).

Résistance	Localisation	Remarques
Z1	Au sien de la bulle de gaz	$\ll Z4$; le cœur de la bulle est homogène à cause des recirculations internes dues aux mouvements dans le liquide et au mouvement brownien
Z2	Dans le film gazeux	$\ll Z4$ si le gaz est peu soluble (Bartholomew, 1950), sauf pour des bulles d'un diamètre inférieur à l'épaisseur théorique du film de diffusion
Z3	Au passage de l'interface	$=0$ implique que la relation de Henry est applicable $\neq 0$ en présence d'agents de surface $\ll Z4$ en général, si le gaz est peu soluble dans le liquide
Z4	Dans le film liquide	Résistance principale au transfert
Z5	En phase liquide	$=0$ si le réacteur est parfaitement agité $\neq 0$ si des gradients de concentration sont présents, par exemple dans un réacteur aéré par la surface, ou en présence de milieu liquide fortement visqueux
Z6	Dans le film liquide autour des cellules	$\ll Z4$ car les cellules se trouvent à l'intérieur du champ turbulent
Z7	Dans l'enceinte cellulaire	L'oxygène est à la disposition de la cellule mais doit encore diffuser jusqu'au site de consommation. Il existe une résistance supplémentaire pour atteindre une cellule au centre d'une micelle, d'un floc, ou d'un agrégat.

Hébrard et al., (1998) ont étudié l'influence de la qualité de l'eau (eau usée et eau traitée de STEP, eau industrielle) sur la valeur α , en utilisant un distributeur de gaz de type membrane ; ils ont aussi déterminé le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) et l'aire interfaciale d'échange (a).

Pour l'eau usée prélevée à l'entrée de la STEP, la valeur α est comprise entre 0,44 et 0,54. La présence de tensio-actif réduit la valeur de tension superficielle à 36 mN.m^{-1} . La taille de bulle diminue et la valeur de l'aire interfaciale (a) est deux fois plus importante que celle obtenue avec l'eau du robinet. Cependant le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) diminue fortement ; sa valeur est quatre fois plus faible que celle obtenue avec l'eau du robinet. Le coefficient volumique de transfert $k_L a$ est donc plus faible pour l'eau prélevée à l'entrée de la station que pour l'eau du robinet. C'est donc la présence des tensio-actifs adsorbés sur l'interface gaz/liquide qui limite les performances du transfert de matière gaz/liquide.

Pour l'eau traitée de STEP (sortie clarificateur), la valeur de tension superficielle est égale à 51 mN.m^{-1} , la valeur du coefficient α est alors comprise entre 1,09 et 1,23. La valeur de l'aire interfaciale (a) est à peu près égale à celle de l'eau prélevée à l'entrée de la STEP, mais le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) est deux fois plus important que celui obtenu en entrée de STEP. Le traitement du carbone réalisé dans le bassin d'aération de la STEP induit donc une diminution de la concentration en tensio-actifs en sortie de clarificateur qui conduit à une augmentation de l'aire interfaciale d'échange et une augmentation du coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L).

Pour l'eau industrielle, la valeur de tension superficielle est égale à 61 mN.m^{-1} , la valeur du coefficient α est alors comprise entre 1,07 et 1,59. Le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) est égal à celui de l'eau traitée, mais la taille de bulle est inférieure et la valeur de l'aire interfaciale (a) supérieure. Les différents types de tensio-actif présents dans l'eau industrielle génèrent une aire interfaciale (a) plus importante que celle obtenue dans l'eau usée prélevée à l'entrée de la STEP. La valeur du coefficient α semble donc varier avec la nature du tensio-actif.

II.1.10 Conclusion partielle

L'étude bibliographique réalisée sur les phénomènes de transfert de matière gaz/liquide mis en jeu au niveau de l'interface gaz/liquide des contacteurs à bulles, souligne clairement la complexité du phénomène de transfert. Ce dernier combine les propriétés thermodynamiques et physiques des fluides aux caractéristiques hydrodynamiques des phases mises en présence.

L'étude bibliographique réalisée sur le phénomène de transfert de matière gaz/liquide s'est penchée sur les points suivants développés dans la littérature :

- Les différentes expressions du flux de matière transféré.
- La façon générale d'écrire le bilan de matière réalisé sur les phases gaz ou liquide.
- Le concept de diffusion moléculaire.

- Les méthodes de mesure du coefficient de diffusion en phase liquide.
- Les méthodes de mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide.
- Les modèles concernant le concept de coefficient de transfert de matière côté liquide.
- Les corrélations pour calculer le coefficient de transfert de matière côté liquide.
- L'aire interfaciale d'échange et son calcul par rapport au diamètre des bulles.
- Les méthodes de mesure du coefficient de transfert volumique d'oxygène en phase liquide
- Les corrélations pour calculer le coefficient de transfert volumique d'oxygène en phase liquide.
- La méthode de mesure du coefficient de transfert de matière côté liquide (physiques et chimiques).
- L'influence de la physico-chimie sur le transfert de matière.
- L'influence des milieux biologiques sur les coefficients de transfert.

Ces différents points abordés permettent de positionner les points clés de l'étude du transfert de matière gaz/liquide pour de l'eau claire et en milieu complexes et de constater les manques d'informations sur certaines grandeurs telles que les coefficients de transfert côté liquide et les coefficients de diffusion en milieux liquide complexes. Pour compléter l'étude relative au transfert de matière gaz/liquide, la deuxième partie de l'étude bibliographique sera consacrée à l'étude de l'influence du milieu liquide sur l'hydrodynamique des phases en eau claire et en milieu liquide complexe.

II.2 Génération et hydrodynamique de bulles dans l'eau claire

Nous venons de voir les concepts de base de la théorie du transfert de matière gaz/liquide. Celle-ci repose sur la présence d'un potentiel d'échange d'un coefficient de transfert et sur l'existence d'une aire interfaciale d'échange. Dans le cas d'un réacteur aéré par bullage, il est primordial d'appréhender correctement le phénomène de formation des bulles si l'on souhaite accéder à des valeurs précises des coefficients de transfert et si l'on souhaite bien comprendre l'effet du milieu sur le coefficient de transfert volumique.

La dispersion du gaz sous forme de bulles dans une phase liquide est à la base de multiples procédés mettant en œuvre des réactions chimiques ou biologiques. Les systèmes utilisés, tels que les colonnes à bulles, génèrent des bulles par passage du gaz au travers d'orifices submergés dans la phase liquide ; comme nous l'avons vu précédemment, la population de bulles ainsi formée dans le réacteur génère une surface d'échange qui conditionne l'efficacité des transferts de matière entre les deux phases.

La synthèse bibliographique de cette partie introduit les notions de base descriptives du phénomène de formation de bulles, à savoir les régimes de bullage et l'ensemble des variables influençant la formation des bulles de façon à bien appréhender les paramètres opératoires qui pourront conditionner l'aire d'échange associée.

II.2.1 Echelle globale sur la génération de bulle

L'objectif est ici de présenter globalement les paramètres influençant la formation des bulles et l'aire interfaciale d'échange associée.

II.2.1.1 Preamble

Pour un système de génération de bulles à orifices submergés, plusieurs paramètres influent sur le processus de formation. Ils peuvent être classés selon Loubière (2002) comme indiqué sur la figure II.14.

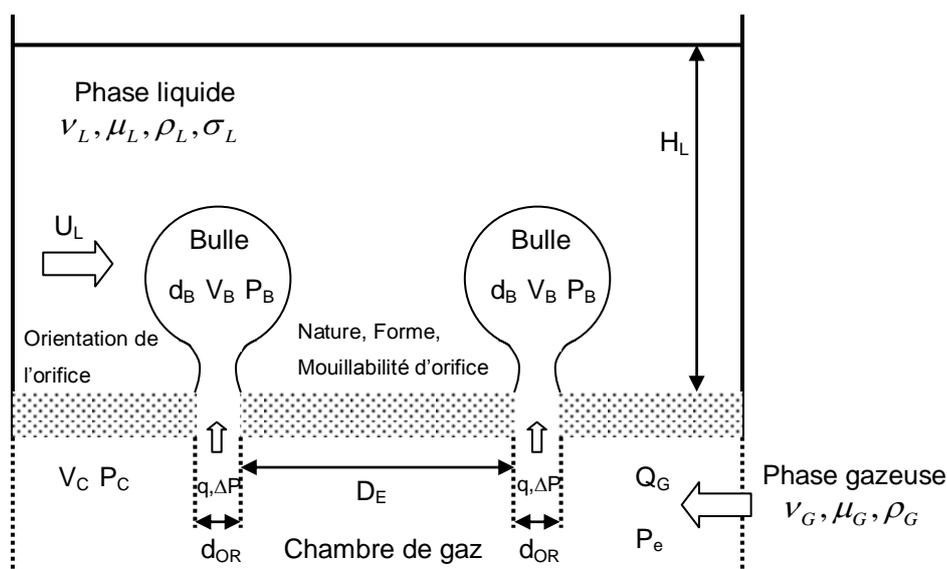


Figure II.14. Schéma d'un système générateur de bulles à orifice immergé, Loubière (2002).

Dans ce schéma, un débit de gaz Q_G sous une pression p_e alimente la chambre de gaz de volume V_C , située en dessous du distributeur de gaz. N_{OR} et D_E sont le nombre d'orifices et la distance entre deux orifices sur le distributeur. Les bulles de gaz de diamètre (d_B) sont générées à travers un orifice de diamètre d_{OR} : le débit d'alimentation de la bulle est $q(t)$. Les bulles sont formées dans une phase liquide incompressible et newtonienne, au repos ou en mouvement, de hauteur H_L . Les pressions dans la chambre et dans la bulle sont respectivement notées p_C et p_B .

Selon Sadhal et al., (1997), les paramètres qui influencent la formation des bulles peuvent être classés en trois types :

Les variables d'équipement : Type de distributeur, diamètre et nombre d'orifice et volume de chambre ;

Les variables du système : Tension superficielle (σ_L), densité (ρ_G et ρ_L), viscosité (μ_G et μ_L) et viscosité cinématique (ν_G et ν_L) des phases gaz et liquide ;

Les variables opératoires : Débit de gaz, perte de charge et hauteur de liquide.

II.2.1.2 Les régimes de bullage

Le phénomène de formation de bulles à partir d'un seul orifice submergé est caractérisé en termes de régimes de bullage. Ces régimes de bullage sont influencés par deux types de facteurs : le débit de gaz injecté au travers de l'orifice et le système d'injection du gaz (Georgescu, 1999).

Le débit de gaz injecté

Le bullage est caractérisé en fonction du débit de gaz injecté. Trois régimes de formation de bulles peuvent être distingués en fonction de l'intensité du débit de gaz injecté (McCann & Prince, (1971) et Georgescu, (1999)) :

- quasi-statique (Q_G très petit),
- dynamique (Q_G modéré),
- turbulent (Q_G très grand).

Bullage quasi statique (régime de bullage lent)

Le débit de gaz injecté est très faible, généralement inférieur à 1 mL/s. La fréquence de formation des bulles garde des valeurs en dessous de 100 bulles par minute. Le volume des bulles détachées est indépendant du débit de gaz et peut être déterminé par le volume V_{B_TATE} issu du bilan des forces (forces de pesanteur et d'Archimède) au niveau de l'orifice. La Loi de Tate se définit par :

$$V_{B_TATE} = \frac{\pi \cdot d_{OR} \cdot \sigma_L}{(\rho_L - \rho_G) \cdot g} \quad (II.81)$$

Bullage dynamique

Le régime dynamique de formation de bulles correspond à des débits de gaz modérés. En augmentant le débit de gaz, les forces inertielles (accélération du liquide autour de la bulle) deviennent importantes et le volume de la bulle croît presque proportionnellement avec le débit de gaz. Les interactions entre les bulles formées sont négligeables.

Bullage turbulent (régime de jet)

Le régime de bullage turbulent apparaît à des débits de gaz très élevés, généralement supérieur à 200 ml/s. La coalescence au niveau de l'orifice apparaît entre deux bulles formées successivement : elles montent ensemble sur 8-10 cm, puis éclatent en petites bulles de tailles différentes. Les forces inertielles deviennent très grandes et des bulles de forme irrégulière montent rapidement dans un mouvement hélicoïdal (McCann & Prince, 1971).

En augmentant le débit de gaz, le régime de bullage turbulent se transforme en régime de jet : un jet de gaz monte à partir de l'orifice et se désintègre dans un nuage hétérogène de petites bulles (Chaumat et al., 2004).

Le système d'injection du gaz

Le système d'injection du gaz conditionne la manière avec laquelle le bullage se fait. En fonction du volume de la chambre de gaz V_C sous l'orifice (volume entre la vanne de contrôle du débit et l'orifice immergé), différentes « conditions de contrôle » sont définies :

- A pression de gaz imposée constante,
- A débit de gaz constant,
- Intermédiaire.

Bullage à pression du gaz p_G imposée constante

Le volume de la chambre de gaz est très grand par rapport au volume de la bulle émergente. Le type de distributeur associé est typiquement la plaque percée.

Le débit de gaz à travers l'orifice $q(t)$ est variable durant le processus de formation de la bulle : $q(t) = dV_B/dt$, tandis que la pression du gaz p_C reste presque constante.

Le volume de gaz V_C a alors une grande influence sur la taille des bulles émergentes (Hughes et al., (1955), Davidson & Schüller, (1960) et Marmur & Rubin, (1976)).

Bullage à débit de gaz imposé constant

Le volume de la chambre de gaz est petit par rapport au volume de la bulle émergente. L'injection du gaz réalisée par un tube capillaire est un exemple représentatif.

Les fluctuations de pression dues à la formation de bulles sont faibles par rapport à la différence de pression entre la chambre et l'orifice.

Le débit de gaz à travers l'orifice peut être considéré comme constant : $q(t) = Q_G$ (Sadhal et al., 1997).

Bullage à condition intermédiaire

Le volume de la chambre de gaz est de l'ordre du volume de chambre critique $V_{critique}$ (Hughes et al., 1955) :

$$(V_C)_{critique} \approx \frac{\pi \cdot (d_{OR}/2)^2 \rho_G \cdot c}{g \cdot (\rho_L - \rho_G)} \quad (II.82)$$

c étant la célérité du son dans le milieu.

La pression du gaz dans la chambre $p_C(t)$ et le débit à travers l'orifice $q(t)$ sont variables.

Quand le volume de chambre est largement plus petit que le volume critique, le bullage est dit à débit constant ; inversement, quand V_C dépasse largement la valeur critique, le bullage est à pression du gaz imposée constante.

II.2.1.3 Approche adimensionnelle

La complexité du phénomène de formation de bulles est la conséquence de la combinaison et de l'interdépendance de toutes ces variables. Différents nombres sans dimension ont été définis afin d'uniformiser la présentation des études et d'évaluer l'influence de certains paramètres présentés sur la figure II.1 sur les bulles formées. A titre d'exemple nous retiendrons de l'étude bibliographique de Loubière (2002) les nombres adimensionnels de Reynolds et de Weber.

Le nombre de Reynolds d'orifice Re_{OR}

Valentin (1967) traduit les régimes de bullage en fonction du nombre de Reynolds défini par :

$$Re_{OR} = \frac{\rho_G \cdot U_{OR} \cdot d_{OR}}{\mu_G} \quad (II.83)$$

Ces régimes de bullage sont au nombre de quatre :

- $Re_{OR} < 200$ Régime dit « de volume constant » :

Il correspond au bullage quasi statique.

- $200 < Re_{OR} < 1000$ Régime dit « de volume légèrement croissant » :

Les effets d'inertie apparaissent et les effets de viscosité ne sont plus négligeables. Cette gamme est couverte en particulier par les travaux de Davidson & Schüller (1960).

- $1000 < Re_{OR} < 2100$ Régime dit « laminaire ou de fréquence constante » :

La fréquence de formation de bulles est constante, dépendante du diamètre de l'orifice, le diamètre de bulle augmente avec le débit de gaz. Ce régime et le précédent correspondent en fait au bullage dynamique.

- $Re_{OR} > 2100$ Régime dit « turbulent ».

• Pour $Re_{OR} > 10000$, le régime turbulent se transforme en régime de jet. Une telle approche ne considère pas l'influence du distributeur de gaz (nature de l'orifice) sur les régimes de bullage.

Le nombre de Weber d'orifice We_{OR}

Il est utilisé pour positionner le régime de jet et est défini par :

$$We_{OR} = \frac{\rho_L \cdot U_{OR}^2 \cdot d_{OR}}{\sigma_L} = Fr_{OR} \cdot Bo_{OR} \quad (II.84)$$

Selon Rübiger & Vogelpohl (1986), la transition vers le régime de jet a lieu pour le nombre de

Weber supérieur à 1,3. Blass (1990) a estimé ce Weber critique à 2. Gaddis & Vogelpohl (1986) ont constaté que la transition vers le régime de jet se produit quand la force d'inertie est supérieure à la force de tension superficielle soit quand :

$$\frac{\pi \cdot d_{OR}^2}{4} \times \rho_L \times U_{OR}^2 = \pi \cdot d_{OR} \cdot \sigma_L \quad (II.85)$$

Donc, le nombre de Weber d'orifice critique peut être défini comme suit :

$$We_{OR} = \frac{\rho_L U_{OR}^2 d_{OR}}{\sigma_L} = 4 \quad (II.86)$$

Periera Dias (1999) a utilisé les valeurs du nombre de We_{OR} et du nombre de Morton d'orifice (l'équation II. 87) pour déterminer la transition entre les trois régimes de formation de bulles pour plusieurs orifices :

$$Mo = \frac{g \cdot \mu_L^4}{\rho_L \cdot \sigma_L^3} \quad (II.87)$$

La transition entre le régime «bullage unique» et le régime «bullage unique alterné» correspond à $We_{OR} = 10, 70$ et 250 ($Mo = 10^{-11}, 10^{-5}, 10^2$). Le passage du régime «bullage unique alterné» au régime « bullage simultané » se produit à $We_{OR} = 100, 400$ et 800 ($Mo = 10^{-11}, 10^{-5}$ et 10^2).

II.2.1.4 Hydrodynamique de bulles détachées dans l'eau claire

Après leur détachement, les différentes formes et régimes de bullage vont conditionner la forme de l'écoulement du gaz au sein de la phase liquide (phase continue) et donc l'aire interfaciale d'échange ainsi que les performances de transfert de matière dans le contacteur gaz/liquide.

Le coefficient de traînée C_D , la vitesse d'ascension U_B , la trajectoire des bulles générées seront présentés, pour chaque forme de bulles présentes dans le contacteur à bulles, à l'aide des nombres adimensionnels :

Le nombre de Reynolds Re qui compare les effets d'inertie aux effets visqueux :

$$Re = \frac{\rho_L U_B d_B}{\mu_L} \quad (II.88)$$

Le nombre de Weber We qui compare les effets d'inertie aux effets de tension superficielle :

$$We = \frac{\rho_L U_B^2 d_B}{\sigma_L} = Fr \cdot Bo \quad (II.89)$$

Le nombre de Bond Bo (ou nombre d'Eötvös $Eö$) qui compare les effets de gravité (flottabilité) aux effets de tension superficielle :

$$Bo = Eö = \frac{\rho_L d_B^2 g}{\sigma_L} \quad (II.90)$$

Le nombre de Froude Fr qui compare les effets d'inertie aux effets de gravité (flottabilité) :

$$Fr = \frac{U_B^2}{d_B \cdot g} \quad (II.91)$$

Le nombre de Morton Mo (équation II.87) qui compare les effets d'énergie cinétique et d'énergie interfaciale. Il ne dépend que des propriétés physiques des fluides.

Clift et al., (1978) ont classé les formes des bulles d'air en ascension dans un liquide au repos en trois types : sphérique, ellipsoïdale et calotte sphérique ou ellipsoïdale, présenté dans la figure II.15.

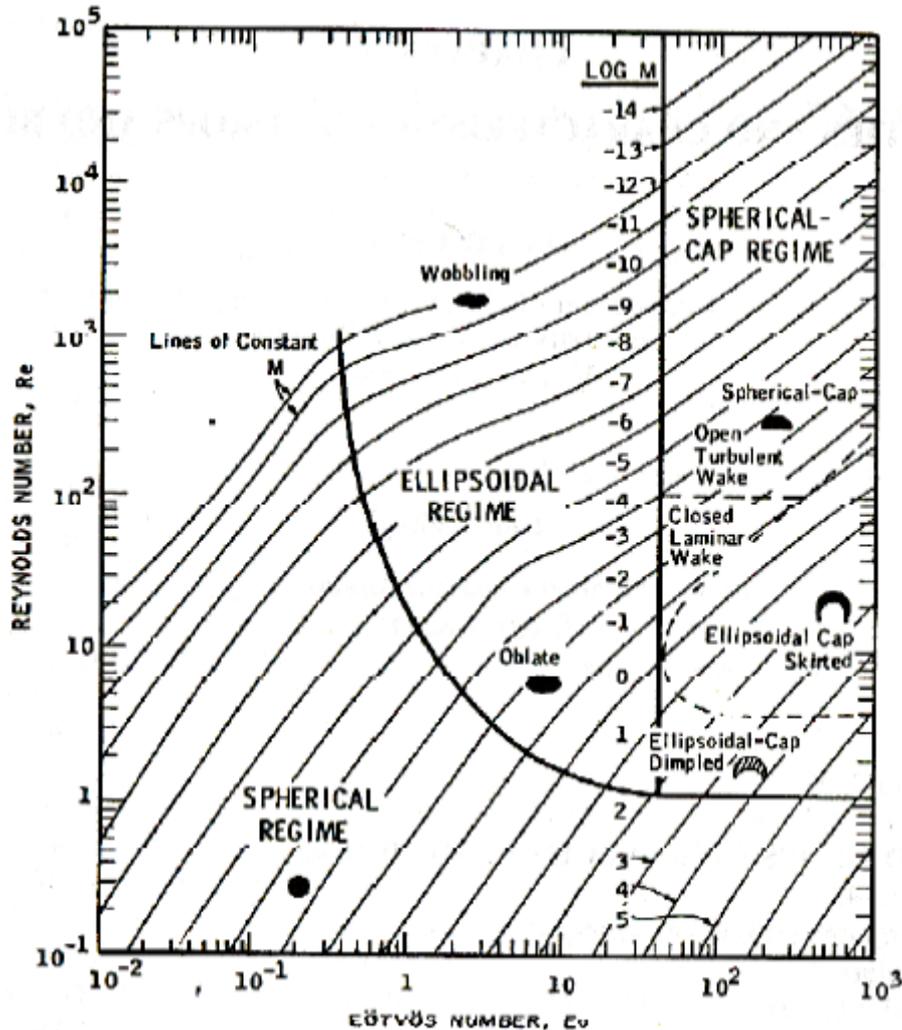


Figure II.15. Forme des bulles en mouvement sous l'action de la gravité au sein d'un liquide en fonction des nombres de Reynolds, de Bond (Eö) et de Morton.

a) Forme sphérique

Régime de Stokes ($Re_B \ll 1$)

La solution analytique la plus ancienne pour un écoulement rampant autour d'une sphère solide remonte aux travaux de Stokes. Ils ont permis d'obtenir la solution stationnaire de l'écoulement autour

d'une sphère (bulle) sphérique valable à très faible nombre de Reynolds ($Re \ll 1$) ainsi que l'expression de la force de traînée.

$$C_{D_{solide}} = \frac{24}{Re_B} \quad (II.92)$$

Dans le cas une bulle sphérique non isolée, l'interface est mobile et une ascension rectiligne est observée. L'excentricité de bulle χ ou \bar{E} qui est le rapport d'aspect entre le grand axe (largeur l) et le petit axe (hauteur h) de bulle est proche de 1.

Selon Batchelor (1967), le coefficient de traînée est plus faible et s'exprime en fonction du nombre de Reynolds de bulle :

$$C_D = \frac{16}{Re_B} \quad (II.93)$$

A partir de l'équilibre entre la force d'Archimède et la force de traînée, nous pouvons donc écrire :

$$\frac{\pi \cdot d_B^3}{6} \cdot g \cdot \Delta\rho = \frac{1}{2} C_D \cdot \rho_L \cdot U_B^2 \cdot \frac{\pi \cdot d_B^2}{4} \quad (II.94)$$

La vitesse terminale d'ascension de bulle peut être définie à partir des l'équation II. 93 et II.94 par :

$$U_B = \frac{g \cdot \Delta\rho \cdot d_B^2}{12\mu_L} \quad (II.95)$$

b) Forme ellipsoïdale

Dans le cas de bulles ellipsoïdales, les effets d'inertie ont tendance à induire une déformation symétrique de part et d'autre de la bulle, l'excentricité de la bulle (X) définie précédemment, devient alors supérieure à 1.

Le coefficient de traînée et la vitesse terminale d'ascension sont définis selon (Periera Dias, 1999) par :

$$C_D = 0,0275 \cdot Mo \cdot Re^4 \quad (II.96)$$

$$U_B = 1,35 \cdot \left(\frac{2 \cdot \sigma_L}{\rho_L \cdot d_B} \right)^{0,5} \quad (II.97)$$

Dans ces conditions, la vitesse d'ascension de la bulle change complètement de comportement car maintenant elle décroît alors que le coefficient de traînée se met à croître de manière très rapide grâce à la diminution de la circulation interne de la bulle (Ponoth et McLaughlin, 2000).

Selon Dani (2008), la forme elliptique des bulles peut être observée jusqu'à ce que les effets de gravité deviennent significatifs. Elle se met tout d'abord à osciller avant l'apparition de la forme calotte ; ceci concerne les bulles de diamètre compris entre 3 mm et 20 mm pour des nombres de Reynolds compris entre 750 et 6000 et des nombres de Weber compris entre $We=We_c$ et $We = 20$.

En première approximation ces vitesses terminales de bulle calculées sur un bilan de forces, peuvent être utilisées pour le calcul du coefficient de transfert de matière k_L en utilisant l'équation de Frossling ($d_B < 2\text{mm}$) ou Higbie $d_B > 4\text{mm}$.

c) Rupture et coalescence

La modification des propriétés physiques et physico-chimiques du liquide conditionne l'équilibre rupture-coalescence de la population des bulles modifiant ainsi les valeurs d'aire interfaciale.

Pour les modèles de coalescence, l'approche la plus commune adoptée par la littérature est le modèle du drainage de film. Selon ce modèle, le temps de coalescence est calculé comme étant le temps mis par le film liquide séparant les bulles, pour passer d'une épaisseur initiale à une valeur critique de rupture associée à la coalescence (Ribeiro et al., (2006)). Le tableau II.7 présente quelques modèles disponibles dans la littérature pour un liquide pur.

Tableau II.7 Modèles de calcul du temps de coalescence de bulles dans un liquide pur (Ribeiro et al., (2006))

Références	Relation
Chesters et Hofman (1982)	$t_c = \frac{\rho_L \cdot r_b^2 \cdot u_{rel}}{\sigma}$
Chen et al., (1984)	$t_c = 1,0704 \cdot \frac{\eta_L \cdot r_b^{17/5} [(\rho_L - \rho_G)g]^{3/5}}{\sigma^{6/5} \cdot B^{2/5}}$
Li et Liu (1996)	$\frac{1}{\tau} = 40,0\beta^{0,46} + 141,49\beta^{0,26}\alpha^{1,02}$ $\tau = \frac{\sigma \cdot t_c \cdot h_0^3}{8\eta_L \cdot R_d^2}; \quad \beta = \frac{R_d^2 \cdot B}{\sigma \cdot h_0^5}; \quad \alpha = \frac{\eta_L}{2\eta_G \cdot R_d} \cdot (r_{b,1} + r_{b,2})$

Avec :

B : Constante de London-van der Waals

h_0 : Épaisseur de film, m

n : Nombre de collisions

r_b : Rayon de bulle, m

R_d : Rayon de film liquide, m

t_c : temps de coalescence (s)

U_{rel} : Vitesse relative de bulles, m/s

σ : tension superficielle (N/m)

η : viscosité (Pa.s)

ρ : masse volumique (kg/m³)

Ribeiro et al., (2006) ont étudié l'effet de la température sur la coalescence basée en déterminant le temps de coalescence (t_c). Ils montrent que l'optimum de coalescence est fonction des caractéristiques physiques de la phase liquide. Lorsque la température du liquide augmente, la vitesse critique de coalescence des bulles augmente aussi. La coalescence croît avec la température.

Tse et al., (2003) ont étudié dans un système gaz/liquide, le mécanisme de formation de petites bulles via les phénomènes de rupture et coalescence. Ils ont proposé un schéma de représentation du mécanisme observé (Fig.II.16).

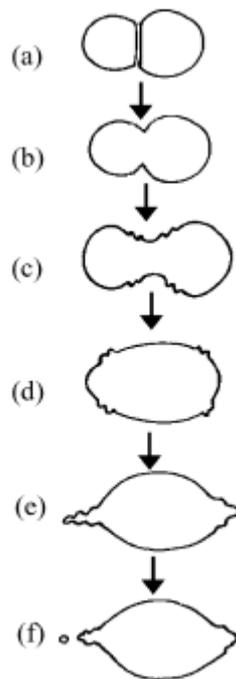


Figure II.16 Mécanisme de formation de petites bulles par coalescence et rupture (Tse et al., 2003)

(a) Deux bulles s'approchent l'une de l'autre en phase liquide, (b) la rupture du film se produit, (c) l'énergie de formation de la restriction est dissipée sous la forme d'une vague annulaire qui se déplace symétriquement par rapport à la zone de coalescence, (d) la vague se déplace suivant la

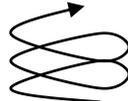
longueur de bulle, (e) la vague annulaire cause une forme d'extension instable à l'extrémité de la bulle, (f) une petite bulle est formée lorsque le lobe de l'extension est lancé.

Ils ont montré, en utilisant une caméra très rapide, que pour des solutions électrolytiques, toutes les bulles semblent beaucoup moins flexibles et sensibles aux ondulations, elles maintiennent plus facilement une forme sphérique.

d) Synthèse des hydrodynamiques de bulles dans un réacteur

Le tableau II.8 regroupe selon Fabre et Legendre (2002), les différentes formes et les trajectoires de bulles observées dans un réacteur. Celles-ci sont présentées en fonction du diamètre équivalent de la bulle mais aussi en fonction des nombres de Reynolds, de Weber, de Bond (Eö) et de Froude.

Tableau II.8. Synthèse des hydrodynamiques de bulle dans un contacteur à bulles (Fabre et Legendre, 2002)

d_B (mm)	0	1	1,5	3	20
Re	0	250	500	750	6000
We	0	0,9	2,3	2,3	20
Bo	0	0,14	0,3	1,3	40
Fr	0	7,5	7	2	0,5
Forme					
Trajectoire					

En conclusion, la connaissance du coefficient de traînée, de la vitesse d'ascension U_B , de la trajectoire et des lignes de courant de l'écoulement autour d'une bulle pour les différentes formes de bulles générées permet d'appréhender l'hydrodynamique des bulles générées dans l'eau claire afin d'essayer de comprendre du point de vue aire interfaciale et conditions limites d'écoulement à l'interface, les phénomènes affectant le transfert de matière gaz/liquide dans le contacteur à bulles.

II.3 Influence de la physico-chimie sur la génération de bulles et sur leur devenir

Dans l'utilisation des contacteurs à bulles, des caractéristiques physico-chimiques très variées sont rencontrées. Des conséquences notables sur la taille des bulles formées et donc sur l'aire interfaciale (a) ont été observées si la propriété physico-chimique « tension superficielle σ_L » du liquide est modifiée (Hébrard et al., 1998 et Loubière, 2002).

Dans cette partie, les propriétés des solutions de tensio-actifs, sel et sucre seront décrites. Les notions de Concentration Micellaire Critique (CMC) seront aussi abordées. Cela permettra de comprendre le phénomène d'adsorption des molécules de TA à l'interface gaz/liquide et son effet sur la formation des bulles et sur leur devenir (l'hydrodynamique de la bulle détachée et l'aire interfaciale associée).

II.3.1 Généralités sur les tensio-actifs (TA)

II.3.1.1 Propriété à l'échelle macroscopique des tensio-actifs « monomère »

Les tensio-actifs (TA) sont des substances qui à faible concentration ont la propriété de s'adsorber fortement sur les surfaces ou aux interfaces du système. Les TA sont des molécules organiques amphiphiles. Ils sont constitués de deux parties ayant des polarités différentes reliées par des liaisons covalentes :

Une tête polaire à caractère hydrophile chargée ou non chargée ;

Une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe, droite ou ramifiée, saturée ou partiellement insaturée, comportant éventuellement des noyaux aromatiques.

A la surface libre d'une solution aqueuse, le groupe hydrophile est en contact avec la phase liquide (eau), la partie hydrophobe est rejetée vers l'air (molécules orientées).

II.3.1.2 Classification des tensio-actifs

Suivant la nature de la partie hydrophile, ces molécules se classent en 4 catégories.

a) Les tensio-actifs anioniques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse pour fournir des TA chargés négativement (Linfield, 1976). Ils ont de plus une bonne stabilité à tous les pH, à température élevée, et en eaux dures. Par contre, ils ont un pouvoir moussant très important.

La gamme des TA anioniques est très large et ils sont les plus utilisés industriellement. Nous pouvons répartir l'ensemble de ces TA en trois groupes principaux : les sels d'acide gras, plus couramment appelés savons, les composés sulfonés et les composés sulfatés.

b) Les tensio-actifs cationiques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse pour fournir des TA chargés positivement (Jungermann, 1970). En pratique, les tensio-actifs cationiques appartiennent soit à la famille des amines soit à celle des hétérocycles azotés. Les TA cationiques sont de moins bons moussants et détergents que les TA anioniques. Mais ils ont la propriété physico-chimique de s'adsorber et de modifier en fonction de leur concentration la mouillabilité des surfaces minérales ou métalliques dont la plupart sont naturellement hydrophiles et électronégatives.

c) Les tensio-actifs amphotères

Les TA amphotères possèdent deux ou plusieurs groupements fonctionnels. Ils s'ionisent en solution aqueuse et selon les conditions du milieu, ils vont conférer au composé le caractère de TA anionique aux pH alcalins et le caractère de TA cationique aux pH acides. Cette propriété découle de leur structure moléculaire qui présente la particularité au voisinage du point isoélectrique d'avoir une solubilité et des propriétés tensio-actives minimales. Ces TA ont d'excellentes propriétés détergentes mais fournissent une mousse abondante et stable. Ils sont très peu utilisés actuellement en raison de leur prix élevé.

d) Les tensio-actifs non ioniques

Les TA non-ioniques ont la particularité d'avoir une partie hydrophile constituée d'une chaîne de polymères d'oxyde d'éthylène plus ou moins longue, de forte affinité avec l'eau, fixée sur une chaîne saturée ou faiblement insaturée. Ils ne donnent naissance à aucun ion en solution aqueuse (Schick, 1976) et sont la seconde classe en importance industrielle (Hairston, 1994). Ces TA sont compatibles avec les autres TA et moussent peu ou très faiblement. De plus, ils sont insensibles à la concentration en sels de l'eau, donc à la dureté, et aux conditions de pH.

e) Concentration Micellaire Critique (CMC)

Elle est liée au fait qu'un TA n'est pas soluble en toutes proportions dans la phase liquide (l'eau). Cette valeur marque cette limite de solubilité et correspond donc à la concentration de TA pour laquelle l'interface est « saturée par une monocouche ». A partir de cette concentration, les molécules supplémentaires s'associent dans la solution par interactions hydrophobes et polaires pour former des agglomérats appelés micelles. La cohésion de ces micelles est assurée par des liaisons de type Van Der Waals. La tension superficielle ne varie plus au delà de cette concentration.

La valeur de CMC peut être déterminée expérimentalement par la mesure de la tension superficielle ou de la conductivité en fonction de la concentration.

II.3.2 Effet des tensio-actifs sur la formation de bulles et sur leur devenir

La synthèse bibliographique de cette partie a pour but d'aider à la compréhension de l'influence des TA sur l'aire interfaciale développée par les bulles et sur le transfert de matière.

II.3.2.1 Formation de bulles sous l'influence de TA

Hughes et al., (1955), Davidson & schüler (1960), Ramahrishnan et al., (1969), Satyanarayan et al., (1969), Kumar & Kuloor (1970) et Georgescu (1999) ont étudié les effets de la tension superficielle des composés organiques sur les bulles générées dans différents régimes de bullage.

Bischof (1994) a commencé à étudier les tensio-actifs en solution et a montré que pour un temps de formation trop court (une fréquence de bullage de $0,3 \text{ s}^{-1}$), aucune influence notable de σ_L sur les bulles générées n'est observée quelle que soit la concentration en tensio-actifs.

Loubière (2002) a étudié localement l'influence des tensio-actifs sur la dynamique de formation et sur les bulles générées par différents distributeurs de gaz (orifice rigide et flexible).

Les conclusions en terme de dynamique de formation de bulles sont en présence de TA, les suivantes :

- Les processus globaux de formation de bulles par un orifice rigide et par un orifice flexible sont respectivement discontinus et continus. La croissance de la bulle est symétrique par rapport à l'axe de l'orifice et est composée de deux phases (expansion radiale et élongation avec formation d'un neck).
- Cependant, il y a une influence de la tension superficielle du liquide sur les différentes variables (et sur leurs évolutions au cours de la croissance de la bulle). Cette influence est visible entre autre sur : les profils de vitesses d'ascension dy/dt et d'accélération verticales d^2y/dt^2 , les profils de volume de bulle et de débit de gaz alimentant la bulle, les diamètres d'embase des bulles, les temps de croissance et les temps morts entre deux bulles formées et la dépendance à la vitesse d'orifice. Ces conséquences sont spécifiques à chaque orifice.

Les conclusions qui peuvent être présentées en terme de bulles générées en présence de TA sont:

- Le diamètre des bulles est réduit et est dépendant du débit de gaz ; les plus petits diamètres de bulles ne sont pas obtenus avec la solution de plus faible tension superficielle, mais avec le TA non ionique ayant la plus forte mobilité ($\sigma_{\text{dynamique}}$) ;
- Les fréquences de formation sont plus grandes.

II.3.2.2 Hydrodynamique des bulles détachées sous l'influence de TA

a) Forme sphérique (Re < 250)

En absence d'impuretés comme les tensio-actifs, la vitesse terminale d'ascension d'une bulle est définie par Hadamard, (1911) et Rybczynski, (1911) :

$$U_B = \frac{g \cdot \Delta\rho \cdot d_B^2}{6 \cdot \mu_L} \times \left\{ \frac{\kappa + 1}{3\kappa + 2} \right\} = \frac{g \cdot \Delta\rho \cdot d_B^2}{12 \cdot \mu_L} \quad (II.98)$$

Où $\kappa = \frac{\mu_G}{\mu_L}$ est le rapport des viscosités qui est égal à 0 dans le cas des bulles.

Grace et Wairegi (1986) montrent (Figure II.17) la variation de la vitesse terminale d'ascension de bulles d'air (pour de l'eau propre et contaminée) en fonction du diamètre équivalent et du nombre de Bond (Eötvos).

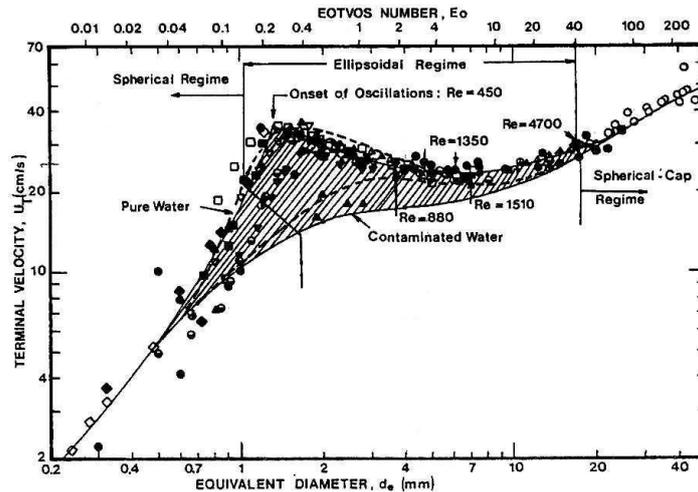


Figure II.17. Vitesse terminale d'ascension de bulles d'air dans de l'eau en fonction du diamètre équivalent et du nombre d'Eötvos (Grace & Wairegi, 1986)

b) Forme ellipsoïdale (250 < Re < 6000)

Pour des bulles ellipsoïdales, Clift et al., (1978) montrent que l'effet d'impuretés comme les tensio-actifs est très important sur la vitesse d'ascension, sur le coefficient de traînée et sur la déformation de la forme par rapport au cas de la forme sphérique

Pour calculer la vitesse d'ascension de bulles, Johnson et al., (1957), Hu et al., (1955) et Grace et al., (1976) ont développé la relation semi empirique suivante :

$$U_B = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot d_B} (J - 0,857) \cdot Mo^{-0,149} \quad (II.99)$$

Avec $J = 0,94 \cdot N^{0,7571}$ si $2 < N < 59,3$ (II.99.1)

$J = 3,42 \cdot N^{0,441}$ si $N > 59,3$ (II.99.2)

Où $N = \frac{4}{3} Eo \cdot Mo^{-0,149} \left(\frac{\mu_L}{0,0009} \right)^{-0,14}$ (II.99.3)

Pour considérer la déformation d'une bulle contaminée, Grace et al., (1976) montrent la variation du rapport (E) entre la hauteur maximale sur la longueur maximale de la bulle en fonction du nombre de Morton et du nombre de Bond (Eötvös) (Figure II.18).

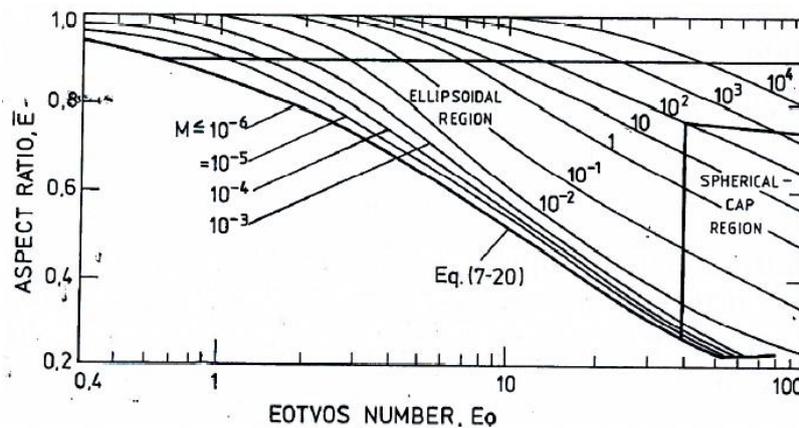


Figure II.18. Variation du rapport hauteur maximale sur longueur maximale de la bulle (E) en fonction du nombre de Morton et du nombre de Bond (Eötvös) dans des systèmes contaminés

Nous pouvons constater qu'une bulle dans le système pur a plus de déformation que dans un système contaminé. Ceci provient de l'effet d'inertie et de la vitesse d'ascension de bulle qui est une condition nécessaire pour déformer une bulle de la forme sphérique à la forme ellipsoïdale ou la forme calotte sphérique ou ellipsoïdale (Clift et al., (1978) et Uda et al., (2004)).

II.3.2.3 Influence des TA sur l'aire interfaciale

La présence de molécules d'impuretés comme les tensio-actifs à l'interface peut avoir des effets sur le comportement des bulles générées et sur la fréquence de formation associée, même si la concentration est très faible (Loubière, 2002). Ces impuretés ont aussi une influence sur la vitesse d'ascension de bulle, en particulier en termes de rigidité d'interface et de coefficient de traînée.

Comme précédemment présenté, l'aire interfaciale est une fonction du diamètre de la bulle, de la fréquence de la formation et de la vitesse d'ascension associée. Les effets des impuretés peuvent donc certainement influencer l'aire interfaciale. Cependant, les études et les modélisations ou corrélations concernant l'influence de TA sur l'aire interfaciale sont très rarement présentées parce

qu'elles dépendent de conditions opératoires très variées. De plus, l'outil numérique autorise le calcul de l'aire interfaciale d'échange mais son estimation reste dépendante de la taille des bulles introduite dans le code.

Quelques travaux concernant l'effet d'impuretés sur l'aire interfaciale sont présentés ici :

Van Dierendonck et al., (1968) ont étudié l'aire interfaciale pour les différentes phases liquides (eau, méthanol, cyclohexane, eau-glycérol...) et ont proposé la corrélation suivante :

$$a = \frac{6}{C} \cdot \left(\frac{\sigma_L}{\rho_L \cdot g} \right)^{-0,5} \left(\frac{\eta_L \cdot U_G}{\sigma_L} \right)^{0,25} \left(\frac{\rho_L \cdot \sigma_L^3}{g \cdot \eta_L^4} \right)^{0,125} \cdot \varepsilon_G \quad (\text{II.100})$$

Cockx (1997) a proposé un modèle de calcul d'aire interfaciale à partir des valeurs du diamètre de Sauter de bulle (d_B) et de la rétention de gaz (ε_G) mesurées pour une bulle sphérique et ellipsoïdale aplatie dans un système contaminé.

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_B} \cdot f_K \quad (\text{II.101})$$

$$f_K = \frac{1}{2 \cdot X^{0,333}} \left[X + \frac{\ln(X + \sqrt{X^2 - 1})}{\sqrt{X^2 - 1}} \right] \quad (\text{II.101.1})$$

$$X = \frac{1}{E} = 1 + 0,18 \cdot (0,13 \cdot d_B^2 - 0,4)^{0,8} \quad d_B > 1,75 \text{ mm} \quad (\text{II.102})$$

$$X = \frac{1}{E} = 1 \quad \text{si non} \quad (\text{II.102.1})$$

Un facteur de forme (f_K) qui tient compte de la forme ellipsoïdale des bulles est pris en considération pour différents diamètres de bulle en eau claire et en eau contaminée ($1 < d_B < 5$ mm). L'excentricité de bulle (X) est calculée à partir du rapport du grand axe (largeur) sur le petit axe (hauteur) de bulle ou la valeur de E^{-1} (l'équation II. 102). L'effet d'aplatissement pour des bulles ellipsoïdales est négligeable en eau contaminée ($f_K = 1$).

Hébrard et al., (1998) ont étudié l'évolution de l'aire interfaciale obtenue pour différentes phases liquides en colonne à bulles ($D_c = 20$ cm) en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour un distributeur de type « membrane flexible ». Quelle que soit la phase liquide, l'aire interfaciale augmente avec la vitesse superficielle du gaz. Les valeurs de a obtenues pour des solutions aqueuses à base de tensio-actifs sont supérieures à celles obtenues pour de l'eau propre.

Millies et Mewes (1999) ont proposé pour calculer l'aire interfaciale une équation basée sur un bilan de population de bulle prenant en compte le phénomène de rupture et coalescence.

Les gammes de l'application sont : $22,6 < \sigma_L < 74,9$ mN/m et $0,58 < \mu_L < 1,52$ mPa.s.

Moustiri et al., (2001) ont déterminé l'aire interfaciale développée dans une cellule de visualisation de bulle avec comme phases liquides le cyclohexane et le mélange « eau+butanol ». La mise en oeuvre d'un plan d'expérience a permis d'isoler les facteurs prépondérants dans la détermination de l'aire interfaciale.

Hibiki et Ishii (2002) ont proposé une corrélation de calcul de l'aire interfaciale basée sur l'équation de transport de la concentration de l'aire interfaciale pour le régime homogène dit « bubbly flow ».

$$a = \frac{3,2 \cdot g^{0,174}}{D_H^{0,335} \cdot \mu_L^{0,239}} \cdot \left(\frac{\sigma_L}{\Delta\rho} \right)^{-0,174} \cdot \alpha_M \cdot \varepsilon_G^{0,0796} \quad (\text{II.103})$$

ε_G , α_M et D_H sont respectivement la rétention de gaz, la puissance dissipée par unité de masse et le diamètre hydraulique équivalent. Cette corrélation est validée avec des résultats obtenus expérimentalement dans la gamme de travail : $9 < D_H < 5500$ mm, $20 < \sigma_L < 75$ mN/m, $0,41 < \mu_L < 21,1$ mPa.s⁻¹ et $7,88 \cdot 10^{-5} < U_G < 4,87$ m.s⁻¹.

L'effet conséquent des molécules de tensio-actifs sur la taille des bulles et l'aire interfaciale d'échange vient d'être mis en évidence. Il induit donc des modifications importantes des performances de transfert de matière dans les contacteurs à bulles utilisés en condition réelle. Il est donc déterminant de mettre en place une approche locale de détermination de l'aire interfaciale pour des solutions de TA ou des liquides complexes comme ceux rencontrés en réacteur biologiques, afin de bien maîtriser ensuite les performances du transfert de matière gaz/liquide.

II.3.3 Effet de sel (NaCl) sur la formation de bulles et sur leur devenir

II.3.3.1 Formation de bulles sous l'influence de sels (NaCl)

La salinité est connue pour modifier les propriétés de l'eau, par exemple, elle augmente la tension superficielle de la solution, qui peut affecter de manière significative la distribution de taille des bulles. A son tour, la taille des bulles exerce une influence notable sur le transfert de masse gaz/liquide.

Il est connu que l'ajout de sels augmente la force répulsive d'hydratation en renforçant la structure de l'eau dû à des liaisons hydrogène (Isarelachvili et al., (1982), Craig et al., (1993), Pugh et al., (1994)). Cette structure fortement hydrophile tend à stabiliser le film liquide à l'interface.

Tsang et al., (2004) postulent que les bulles sont stabilisées par des répulsions hydrophile et que la dépendance du diamètre de bulles à la concentration en électrolyte résulte de la forte dépendance des forces de répulsion de la concentration d'électrolytes.

Ruen-ngam et al., (2008) ont étudié l'influence de la salinité sur la distribution de taille de bulle dans un réacteur de type air-lift. Ils ont trouvé que le diamètre moyen de Sauter de la bulle (d_{Bs}) semble être plus faible dans l'eau salée qu'en eau pure, (figure II.19). La taille des bulles est contrôlée par deux facteurs. Le premier est la force répulsive hydrophile qui inhibe la coalescence des bulles tandis que le second est la pression de Laplace qui contrôle la coalescence et la rupture des bulles.

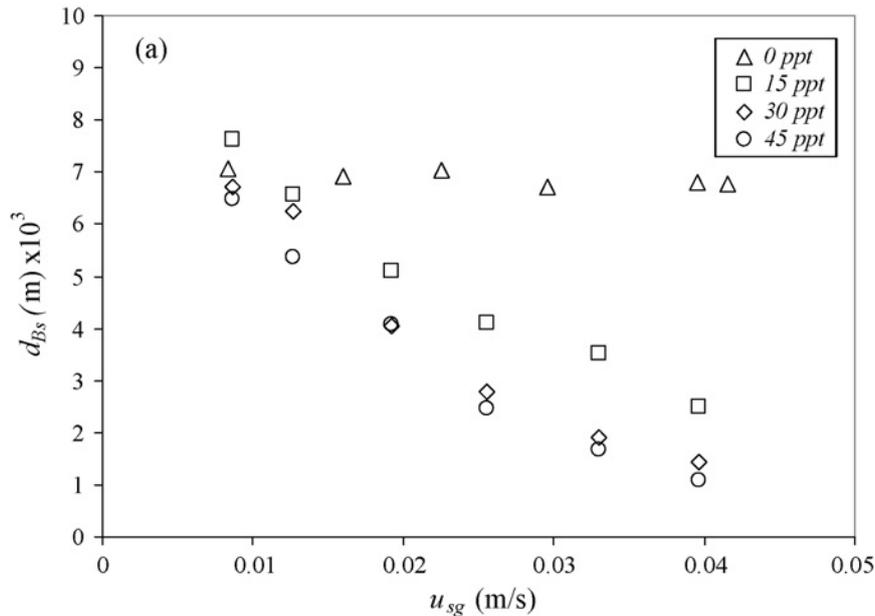


Figure II.19 Variation du diamètre moyen de sauter de la bulle (d_{Bs}) en fonction de la concentration en sel et de la vitesse superficielle du gaz, Ruen-ngam et al., (2008).

II.3.3.2 Hydrodynamique des bulles détachées en présence de sel (NaCl)

Il est reconnu dans la littérature (Craig et al., (1993), Deschenes et al., (1998), Keitel et Onken, (1982), Lessard et Zieminski, (1971), Marrucci et Nicodemo, (1967), Weissenborn et Pugh, (1995)) que la plupart des électrolytes peut considérablement empêcher la coalescence des bulles dans l'eau

Ribeiro et al., (2007) ont conduit des expériences pour étudier l'effet des électrolytes sur la fraction de gaz (ϵ) et sur le point de transition des régimes d'écoulement en colonnes à bulles. En accord avec les données des publications antérieures, ils constatent que la présence d'électrolytes dans l'eau entraîne une augmentation de la fraction de gaz, surtout lorsque cette opération s'effectue en régime de transition. Ils trouvent que la présence d'électrolytes dans l'eau peut affecter profondément l'hydrodynamique des colonnes à bulles. Des expériences conduites dans une colonne de 0,12 m de diamètre avec de l'eau et trois solutions d'électrolytes différents (NaCl, Na_2SO_4 , NaI) ont montré que, pour une vitesse superficielle de gaz donnée (U_G), la fraction de gaz (ϵ) dans la colonne dépend à la

fois de la concentration et de la nature de l'électrolyte ajouté à l'eau, même pour un fonctionnement en régime homogène, lorsque les fréquences de coalescence des bulles ne sont pas élevées.

Selon Ghosh (2004), l'augmentation de la concentration de NaCl en phase liquide réduit considérablement la fraction des bulles qui coalesce du premier coup. Cette augmentation de concentration en sel induit donc une augmentation de la surface d'échange. Une valeur seuil est obtenue (environ 0,18 M) au-delà de laquelle l'aire interfaciale d'échange produite par les bulles, n'évolue plus. Le taux de coalescence reste alors constant, la taille des bulles ne varie plus. Cette valeur seuil de concentration en NaCl est similaire à celle rapportée dans la littérature pour la coalescence binaire (Lessard et Zieminski, (1971) et Prince et Blanch, (1990)). L'effet répulsif de la force de hydratation a été suggéré d'être un facteur de stabilisation des bulles dans la solution électrolytique (Israelachvili, 1997). Avec l'ajout de sel, les forces d'hydratation répulsives augmentent, l'écart type de la population de bulle est réduit, la surface d'échange devient plus uniforme, la coalescence est réduite.

II.3.3.3 Influence du sel (NaCl) sur l'aire interfaciale d'échange et le $k_L a$

L'effet des sels sur l'augmentation de l'aire interfaciale se répercute directement sur les valeurs de $k_L a$. Zieminski et al., (1967), ont testé en colonne à bulles l'effet du sel et de la température sur le diamètre des bulles et les valeurs de l'aire interfaciale développée. Ils montrent que le diamètre des bulles diminue avec l'augmentation de la concentration en sel entraînant une augmentation de l'aire interfaciale. Les coefficients de transfert $k_L a$ augmentent proportionnellement avec la concentration en sel jusqu'à une valeur seuil. La température induit un effet important sur l'aire interfaciale en présence de sel alors qu'elle n'a que peu d'effet sur l'eau pure. En présence de sel, ils ont trouvé une augmentation de $k_L a$ de 60-70% par rapport aux valeurs obtenues avec l'eau pure à la même température. Cet effet est le résultat d'une augmentation de la surface d'échange des bulles en raison d'une diminution de coalescence et donc de taille des bulles.

II.3.4 Effet du glucose sur la formation de bulles et sur leur devenir

En colonne à bulles, aucune étude spécifique n'a été entreprise sur l'effet de la concentration en glucose sur la taille des bulles générées, les aires interfaciales d'échange et les coefficients de transfert de matière produits.

Notre étude permettra donc de renforcer les bases de données qui pourraient exister sur ce sujet.

II.3.5 Effet des milieux biologiques

L'aération par un gaz de la phase liquide à traiter peut être une étape limite du traitement biologique des eaux résiduaires urbaines puisqu'elle conditionne directement les apports d'oxygène nécessaires au métabolisme des bactéries. Généralement, le coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$ est utilisé pour évaluer de façon globale les performances du transfert de matière dans les réacteurs biologiques ; or il dépend de l'aire d'échange (a) et du coefficient de transfert côté liquide k_L qui dépendent tous les deux de nombreux paramètres. Il est donc difficile et insuffisant, pour comprendre clairement la complexité du transfert de matière gaz/liquide en réacteur biologique de se baser sur une interprétation exclusive des variations du $k_L a$. En présence de caractéristiques physico-chimiques particulières, la détermination précise des paramètres conditionnant le transfert de matière gaz/liquide (a) et (k_L) est essentielle pour mieux comprendre et maîtriser les performances des réacteurs biologiques. Malgré les nombreuses études conduites sur le sujet, permettant d'approfondir les différents processus physiques intervenant, l'opération de transfert de masse reste encore un sujet de recherche ouvert.

En condition réelle, des caractéristiques physico-chimiques très variées sont rencontrées dans les réacteurs biologiques. De ce fait, les bulles générées sont formées dans des phases liquides contaminées et complexes. Des conséquences notables sur la taille des bulles formées et donc sur l'aire interfaciale (a) ont été observées si les propriétés physico-chimiques du liquide sont modifiées (Hébrard et al.,(1998) et Loubière, (2002)).

Selon Fyferling (2007), dans les réacteurs biologiques, la présence de particules solides peut modifier les deux grandeurs que sont l'aire interfaciale d'échange et le coefficient de transfert côté liquide k_L . La modification de ces grandeurs dépend des propriétés des particules (taille, adhésion ou non sur la bulle), des milieux et des types de réacteur. Par exemple, certaines particules comme la poudre de dioxyde de manganèse, 20 μm de diamètre, utilisées dans certaines méthodes au sulfite comme catalyseur, peuvent favoriser la coalescence des bulles et donc réduire l'aire interfaciale d'échange. Mais ces mêmes particules n'ont pas d'effet en eau pure (Linek et al., 2005).

Selon le milieu biologique et la nature des matières en suspension, le blocage de l'interface par des particules solides peut induire des effets contraires sur les valeurs de k_L . Selon Ho et Ju (1988), le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers une suspension cellulaire décroît linéairement avec la concentration de cellules, et dépend non pas de la gêne stérique, mais bien du rapport du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le microorganisme, estimé à 0,31 pour *S. cerevisiae* et 0,30 pour *E. coli*. Galaction et al., (2004) ont étudié l'influence de microorganismes (*Propionibacterium shermanii*, *S. cerevisiae*, *Penicillium chrysogenum* sous forme de pellets de 1,6 à 1,75 mm de diamètre et aussi de mycélias libres) sur $k_L a$. Ils ont trouvé que la présence de cellules diminue la valeur de $k_L a$, par rapport à sa valeur mesurée à même viscosité apparente mais sans cellules. L'effet dépend des cellules utilisées et s'accroît avec

la concentration cellulaire. Cette diminution est attribuée (hypothétiquement) au blocage des interfaces gaz/liquide par adsorption de cellules sur les bulles.

Cependant, à partir de lois mécanistiques, Andrews et al., (1984) ont décrit l'écoulement du fluide autour d'une bulle et la possibilité pour des particules attirées à l'interface gaz/liquide de faire bouger l'interface à l'encontre des agents de surface qui tendent à la maintenir immobile et qui bloquent ainsi le transfert d'oxygène. Cette mise en mouvement provoque à son tour l'attraction de nouvelles particules ; cet effet boule de neige (« snowball effect ») assure la mobilité de l'interface et donc l'augmentation de k_L . A forte concentration en tensio-actifs, Andrews et al., (1984) ont pointé également l'existence d'une concentration critique en cellule pour laquelle l'interface bloquée devient subitement mobile, avec l'augmentation de k_L par trois. Contrairement à l'effet de blocage, ici la présence de cellules considérées en tant que particules solides contribue à l'augmentation de k_L .

II.3.6 Conclusion partielle

L'étude bibliographique réalisée sur la génération et l'hydrodynamique des bulles en eau claire souligne la complexité du phénomène de formation de bulles néanmoins très bien décrit par une littérature riche et complète. Des nombres adimensionnels sont définis pour caractériser les conditions de régime de bullage, d'aptitude à la rupture et à la coalescence ou pour définir les conditions d'écoulement autour de la bulle. La connaissance du coefficient de traînée, de la vitesse d'ascension U_B , de la trajectoire et des lignes de courant de l'écoulement autour d'une bulle pour les différentes formes de bulles générées permet donc d'appréhender l'hydrodynamique des bulles générées dans l'eau claire. La maîtrise de ces informations en milieux complexes est moins évidente.

L'étude bibliographique réalisée sur l'effet des paramètres opératoires conditionnant la formation des bulles montre la complexité du phénomène de génération de bulle, elle met aussi en exergue l'effet majeur des propriétés physico-chimiques de la phase liquide sur les propriétés des bulles formées ainsi que sur leur devenir (forme, vitesse ascensionnelle). Cependant la revue bibliographique réalisée souligne l'éclectisme des études conduites. De plus, l'effet du milieu liquide est rarement considéré sur la totalité des caractéristiques hydrodynamiques de la population de bulles formée. Enfin, aucune étude spécifique à l'effet du glucose sur la population de bulles générée n'est mentionnée dans la littérature.

La deuxième partie de l'étude bibliographique entreprise met donc en exergue la nécessité de compléter les données relatives à l'effet du milieu liquide sur les caractéristiques hydrodynamiques des populations de bulles générées.

En utilisant les contacteurs à bulles pour réaliser une opération de transfert gaz/liquide, il est donc primordial d'appréhender l'effet des propriétés physico-chimiques du milieu liquide sur la génération et sur l'hydrodynamique des bulles, pour contrôler les performances du transfert de matière gaz/liquide en milieux complexes.

PROBLEMATIQUES ET OBJECTIFS

Comme le montrent les deux parties de l'étude bibliographique, la prise en considération des propriétés physico-chimiques du milieu liquide dans lequel se fait le transfert est encore mal appréhendée sur les coefficients de transfert côté liquide et sur les conséquences engendrées en termes d'hydrodynamique des bulles. Seul le transfert physique est considéré dans la thèse. La présence d'une réaction chimique qui peut accélérer le transfert physique n'est pas abordée dans ce travail. Les informations acquises sur l'opération de transfert physique gaz/liquide constituent néanmoins le socle nécessaire à la description des transferts gaz/liquide en présence d'une réaction chimique.

L'objectif du travail envisagé est donc de contribuer à renforcer les connaissances relatives à l'effet de la physico-chimie des milieux liquides sur le transfert de matière gaz/liquide en l'absence de réaction chimique. Pour cela, trois milieux liquides synthétiques ont été choisis, une solution de sel, une solution de glucose et une solution de tensio-actifs. Pour chaque milieu liquide, différentes concentrations ont été envisagées pour tester l'effet de la physico-chimie sur l'hydrodynamique et le transfert de masse autour d'une bulle.

Pour atteindre cet objectif, la thèse se découpe en trois chapitres principaux :

Le deuxième chapitre positionne l'état des connaissances actuelles relatif aux opérations de transfert de matière gaz/liquide. Les notions d'équilibre des fugacités, de concentration à saturation, de potentiel d'échange et de coefficient de transfert sont développées. Elles soulignent la complexité du phénomène de transfert et la richesse des travaux réalisés sur le sujet. Néanmoins, les différents points abordés permettent aussi de constater les manques d'informations sur certaines grandeurs telles que les coefficients de transfert côté liquide et les coefficients de diffusion obtenus en milieu liquide complexes. La deuxième partie de l'étude bibliographique entreprise met aussi en exergue la nécessité de compléter les données relatives à l'effet du milieu liquide sur les caractéristiques hydrodynamiques des populations de bulles générées.

Le troisième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisées et développées pour mettre en évidence l'effet de la physico-chimie des phases liquides sur le transfert de masse gaz/liquide.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus. Une première partie est consacrée à la caractérisation physico-chimique des phases liquides utilisées. Puis leur effet sur l'hydrodynamique des trains de bulles générés est étudié ; il est ensuite pris en considération dans le calcul des aires interfaciales d'échange offertes par le train de bulles.

Une deuxième partie développe les résultats relatifs aux valeurs de coefficient de diffusion de l'oxygène mesurées dans les milieux liquides étudiés.

Une troisième partie présente les résultats relatifs aux coefficients de transfert côté liquide k_L mesurés pour un train de bulles dans les milieux liquides étudiés. Une relation est ensuite établie entre les deux grandeurs mesurées.

La fin du chapitre est ensuite consacrée à l'application des méthodes de mesure de k_L sur deux situations réelles de transfert gaz/liquide en milieu complexe.

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1 Méthode de caractérisation des fluides

L'objectif de cette partie est de décrire les méthodes utilisées pour caractériser la physico-chimie des phases liquides étudiées et de présenter les conditions opératoires d'application.

III.1.1 Mesure de la tension superficielle

Par définition, la tension superficielle est l'énergie libre développée par unité de surface associée à la formation de l'interface considérée ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$). Elle peut également s'exprimer en tant que force par unité de longueur ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Les méthodes de mesure de tension superficielle peuvent être classées en deux groupes : les méthodes statiques, effectuées avec une surface à l'équilibre et les méthodes dynamiques, effectuées sur des systèmes hors équilibre.

La méthode statique de Du Noüy par arrachement d'un anneau est utilisée dans ce travail. L'appareillage utilisé est un tensiomètre de type Digidrop GBX 3S® ($\sigma_L \pm 0,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) présenté sur la figure III.1.



Figure III.1. Tensiomètre Digidrop GBX 3S®

Cette méthode consiste à immerger un fil de platine cerclé dans un liquide au repos, une force est ensuite exercée pour extraire le fil de platine du liquide. Au cours de la remontée, le fil de platine mouillé par le liquide forme un anneau d'eau. La cohésion moléculaire du liquide traduite par la tension superficielle retient alors le cercle dans le liquide. L'opérateur via l'instrument applique une force opposée de traction qui, lorsque le fil de platine s'arrache au liquide, est directement proportionnelle à la tension superficielle.

III.1.2 Mesure de la viscosité

La viscosité correspond à la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière. La viscosité dynamique μ se mesure en Pascal-seconde (Pa.s) ou poiseuille (PI). Elle est le coefficient de proportionnalité de la force s'appliquant entre deux couches de vitesses différentes d'un fluide.

Le rhéomètre utilisé dans ce travail (RM180 Rheomat Rheometric Scientific® ($\mu_L \pm 10^{-3}$ mPa.s)) est basé sur l'utilisation de deux cylindres rotatifs concentriques, l'appareillage utilisé est présenté sur la figure III.2.



Figure III.2. Rhéomètre RM180 Rheomat Rheometric Scientific®

Dans le rhéomètre, le liquide étudié est cisailé entre deux surfaces solides développées par des cylindres, l'une au repos et l'autre mobile. Le cisaillement peut aussi être obtenu par application d'une pression motrice dans un tube d'écoulement.

III.1.3 Mesure de la masse volumique

Pour toute substance homogène, la masse volumique caractérise le rapport de la masse de substance sur son volume, elle s'exprime en kg/m^3 .

La méthode du pycnomètre (précision sur la masse volumique $\rho_L \pm 0,2 \text{ kg.m}^{-3}$) est utilisée dans ce travail (Figure III.3).



Figure III.3 Pycnomètre

Le pycnomètre est composé de deux éléments en verre s'assemblant précisément par un bouchon rodé creux surmonté d'un tube capillaire. La capacité du pycnomètre étant connue avec précision, il suffit de peser au moyen d'une balance avant et après remplissage pour déterminer par calcul la masse volumique d'un produit liquide.

III.1.4 Mesure de la valeur de saturation C^* en O_2

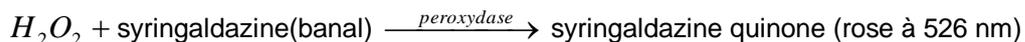
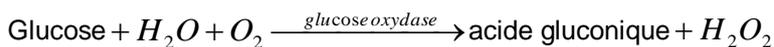
III.1.4.1 Méthode de Winkler

Le test de Winkler est utilisé pour déterminer le niveau d'oxygène dissous dans les échantillons d'eau en équilibre thermodynamique avec l'air. Un excès de sel de manganèse (II), de l'iodure (I^-) et des ions hydroxydes (OH^-), sont ajoutés à un échantillon d'eau. Un précipité blanc de $Mn(OH)_2$ se forme, il est ensuite oxydé par l'oxygène dissous contenu dans l'échantillon d'eau en un précipité brun de manganèse. Dans l'étape suivante, un acide fort (soit de l'acide chlorhydrique soit de l'acide sulfurique) est ajouté afin d'acidifier la solution. Le précipité brun formé convertit ensuite les ions iodures (I^-) en iode (I_2). La quantité d'oxygène dissous initialement présente est directement proportionnelle à la quantité d'iode formée. L'iode est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium. Le protocole expérimental est décrit en annexe II.

III.1.4.2 Méthode Colorimétrique

La méthode de Winkler est appropriée pour des solutions aqueuses diluées, mais elle échoue en présence de certains composés présents dans les milieux de culture en concentration importante (Slininger et al., 1989).

La méthode colorimétrique utilisée par Slininger et al., (1989) pour déterminer la valeur de saturation C^* en O_2 met en œuvre les réactions suivantes :



Cette méthode reste néanmoins difficile à mettre en œuvre, elle n'a pas été utilisée au cours de ce travail.

III.1.5 Mesure de la teneur azotée présente dans des échantillons liquides

Afin d'observer au cours du temps l'évolution des coefficients de transfert côté liquide k_L présents dans deux réacteurs biologiques de type granulaires, des échantillons ont été prélevés et utilisés pour la mesure des valeurs de k_L . Parallèlement, des analyses physico-chimiques des échantillons prélevés dans ces réacteurs ont été réalisées par l'utilisation de méthodologies normées (AFNOR, 1994) présentées dans le tableau ci-dessous.

Analyse	Méthode et appareillage	Norme
NH_4^+	Distillation Tekator-Kjeltec® Dosage par acidimétrie	NFT 90.015
NO_2^-	Chaîne à flux segmentés Technicon® Méthode automatique par spectrométrie d'absorption moléculaire	NFT 90.012
NO_3^-	Chaîne à flux segmentés Technicon® Méthode automatique par spectrométrie d'absorption moléculaire avec réduction des nitrates en sulfate d'hydrazine	NFT 90.012

III.2 Génération et hydrodynamique des bulles

Cette partie est consacrée d'une part à la description des dispositifs expérimentaux, et d'autre part à la présentation des conditions opératoires et des méthodes de mesures utilisées pour caractériser l'aire interfaciale générée par un train de bulles.

III.2.1 Dispositifs expérimentaux

III.2.1.1 Pilote de laboratoire utilisé pour la détermination des caractéristiques hydrodynamique d'un train de bulles

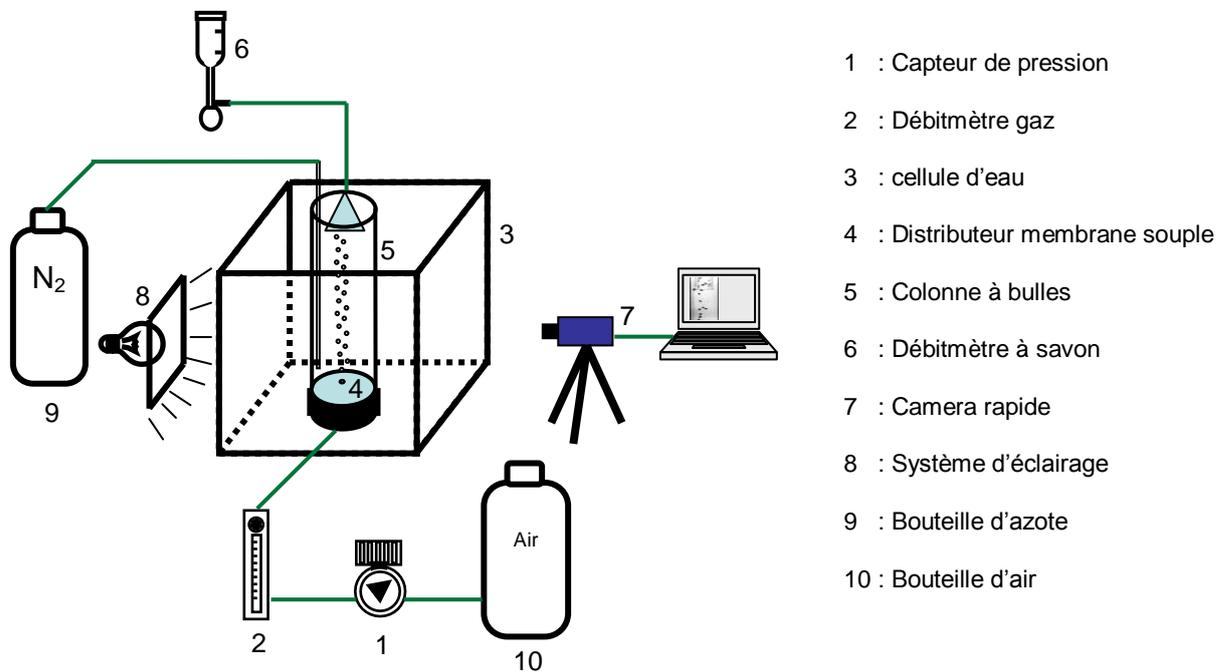


Figure III.4. Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de l'hydrodynamique des bulles générées par un orifice flexible

Le dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de l'hydrodynamique des bulles générées par un orifice flexible est présenté sur la figure III.4. Une petite colonne transparente de 35 cm de hauteur et 5 cm de diamètre (5) est immergée dans une cellule d'eau (3) pour l'élimination de la distorsion optique. Dans ce système, un train de bulles est généré en continu dans un volume défini de liquide et le débit de gaz est injecté par un distributeur de type membrane flexible (4) via un seul orifice. Le débitmètre à bulles de savon (6) est utilisé pour mesurer le débit de gaz passant par l'orifice alimentant le train de bulles. Le débit d'azote (9) est utilisé pour éliminer l'oxygène, dans la phase liquide et à la surface de la colonne à bulles. Une acquisition d'images suivie ultérieurement d'un

traitement d'image est utilisée pour atteindre les tailles de bulles et vitesses d'ascension nécessaires au calcul de l'aire interfaciale d'échange.

III.2.1.2 Présentation du distributeur de gaz de type membrane flexible

La membrane est faite à partir d'un morceau de chambre à air de camion. Elle est perforée par une aiguille de 0,8 mm de diamètre, verticalement et dans le sens intérieur – extérieur (sens du gaz)). Sa forme est circulaire avec un diamètre de 6 cm adaptable sur le support de la cellule de mesure décrit sur la figure III.5.



Figure III.5. Fixation de la membrane – Clamp

La membrane est fixée par un clamp circulaire (6 cm de diamètre) composé de deux mâchoires ; le serrage des mâchoires est réalisé grâce à un tournevis dynamométrique.

III.2.2 Conditions opératoires

Afin d'évaluer l'effet du liquide sur le régime de bullage, plusieurs conditions opératoires ont été étudiées. Elles sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Conditions opératoires

a) Conditions opératoires en eau permutée

Eau synthétique	Débit de gaz (ml.s ⁻¹)	Concentration (g.l ⁻¹)	σ_L (mN.m ⁻¹)	μ_L (mPa.s)	ρ_L (kg.m ⁻³)
Eau pure	1,2	0	72,8	1,003	996,8
Eau + Sel	1,2	1,6 – 100	73,1 – 76,1	1,002	997,3 -1064,8
Eau + Sucre	1,2	0,05 – 100	72,1 – 64,3	1,016 – 1,263	996,1 – 1034,5
Eau + TA	1,2	0,05 – 1,9	69,8 – 40,7	1,003	996,2 – 996,1

b) Conditions opératoires en eau brute

Eau nature	Débit de gaz (ml.s ⁻¹)	Site	σ_L (mN.m ⁻¹)	μ_L (mPa.s)
Réacteur	1,2	Avec Nitrite	-	1,003
biologique	1,2	Sans Nitrite	-	1,003
Cemagref	1,2	Trugny	60,1 – 71, 2	1,003
	1,2	Ingwiller	51,3 – 63,3	1,003

Dans ce travail, l'eau pure est préparée par percolation de l'eau du robinet sur résines échangeuses d'ions et charbon actif, puis filtrée sur des filtres Millipores. Les solutions de sel (NaCl), de glucose (C₆H₁₂O₆) et de tensio-actif anionique (sodiumlaurylsulphate) sont préparées avec cette eau pure. L'air utilisé dans les expériences correspond à l'air du réseau.

III.2.3 Méthode de visualisation et de traitement d'images

Dans cette partie, les méthodes de visualisation et de traitement d'images utilisées seront présentées ; elles permettent d'accéder aux grandeurs caractéristiques qui sont utilisées dans le calcul de l'aire interfaciale.

Durant leur formation, les bulles sont photographiées avec une caméra rapide de type PCO 1200 HS pouvant filmer jusqu'à 390 images. L'éclairage est réalisé par une lumière d'écran plat de LED 24V/28W. L'introduction, dans le réacteur, d'une plaque en contreplaqué blanc améliore le contraste des images. Les images sont ensuite traitées en utilisant le logiciel de traitement d'images ImageJ. L'analyse des images obtenues conduit aux diamètres équivalents des bulles, aux coordonnées du centre de gravité des bulles au cours de leur formation, aux excentricités, et aux fréquences de formation.

III.2.3.1 Mesure du diamètre des bulles

Le traitement d'image est réalisé par le logiciel ImageJ implanté sur la station de traitement. Ce traitement est basé sur un seuillage des niveaux de gris (binarisation de l'image), sur l'application d'opérateurs arithmétiques et géométriques. La figure III.6 présente une séquence typique de traitement à partir d'une image en niveau de gris.

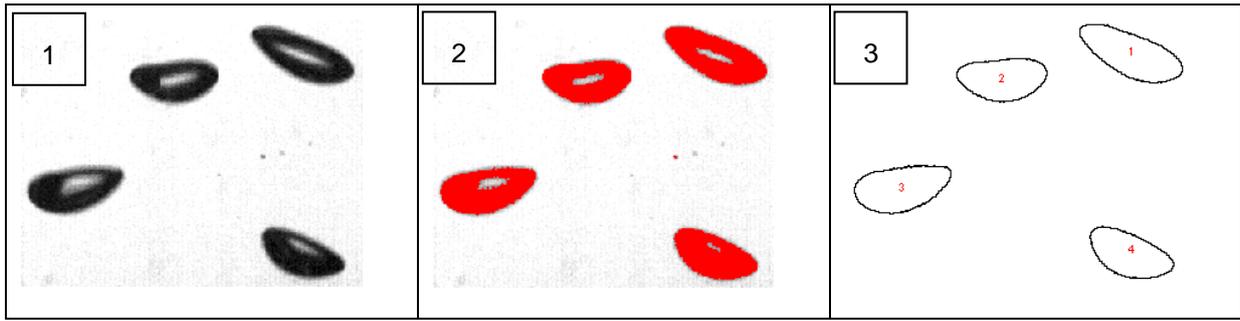


Figure III.6. Séquence typique de traitement d'image sous ImageJ ; 1 Image en niveau de gris, 2 Choix du seuil, 3 Binarisation de l'image.

Généralement, deux formes des bulles sont générées suivant le débit de gaz (Figure III.17) : des sphères ou des ellipsoïdes.

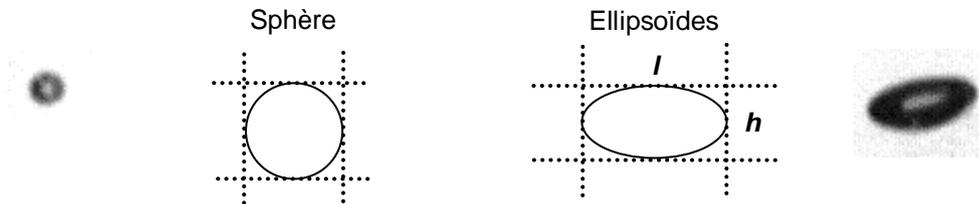


Figure III.7. Formes des bulles générées

Le diamètre équivalent de forme ellipsoïdale est défini par :

$$d_{BE} = \sqrt[3]{(l^2 \cdot h)} \quad (III.1)$$

L'excentricité (χ) est définie par :

$$\chi = \frac{l}{h} \quad (III.2)$$

Pour chaque condition opératoire, 40 bulles ont été mesurées afin de calculer le diamètre moyen. Dans le cas du distributeur membrane souple perforé d'un seul trou, ce nombre de bulles est suffisant pour être représentatif de la population de bulles étudiée (Painmanakul, 2005).

III.2.3.2 Mesure de la fréquence de formation de bulles

La fréquence de formation de bulles est le nombre de bulles formées à l'orifice du distributeur par unité de temps, elle peut être également calculée par :

$$f_B = \frac{q}{V_B} \quad (\text{III.3})$$

$$V_B = \frac{\pi \cdot d_{BE}^3}{6} \quad (\text{III.4})$$

V_B est le volume moyen de la bulle et q le débit moyen de gaz sortant de l'orifice. Dans le cas de plusieurs orifices, ce débit est calculé comme suit par l'équation (Eq. III.5) :

$$q = \frac{Q_G}{N_{OR}} \quad (\text{III.5})$$

Q_G est le débit de gaz entrant dans le réservoir et N_{OR} le nombre d'orifices situés sur le distributeur. Si la distance entre deux orifices est suffisamment grande ou s'il y a qu'un seul orifice, la coalescence ne peut pas se produire pendant la formation des bulles, la fréquence de formation de bulle est alors exprimée par :

$$f_B = \frac{N_{OR} \times q}{V_B} \quad (\text{III.6})$$

III.2.3.3 Mesure de la vitesse moyenne ascensionnelle de bulle

La distance ΔD parcourue par une bulle entre deux images est mesurée directement en considérant les deux images, elle permet de calculer la vitesse moyenne ascensionnelle de bulle par la relation :

$$U_B = \frac{\Delta D}{T_{images}} \quad (\text{III.7})$$

Le temps entre deux images est fixé par la vitesse d'acquisition : $T_{images} = 1/390s$.

III.2.4 Aire interfaciale

L'aire interfaciale (a) est un paramètre clé caractéristique de la performance du contacteur à bulles. Cette valeur traduit la surface d'échange totale des bulles par unité de volume de réacteur. Elle s'exprime par la relation :

$$a = N_B \times \frac{S_B}{V_{total}} \quad (III.8)$$

Le temps que les bulles passent dans la phase liquide est proportionnel à la hauteur d'eau (H_L) et à la vitesse ascensionnelle (U_B). En conséquence, le nombre de bulles (N_B) est calculé à partir de la fréquence de formation associée ainsi qu'à la durée passée par la bulle dans la phase liquide :

$$N_B = f_B \times \frac{H_L}{U_B} \quad (III.9)$$

Selon les formes de bulle générées, sphérique ou ellipsoïdale, la surface d'échange d'une bulle est calculée par :

pour la sphère $S_B = \pi \cdot d_B^2$ (III.10)

pour l'ellipse $S_B = 2 \cdot \pi \cdot \left[\frac{l^2}{4} + \left(\frac{l^2}{4} \times \frac{1}{2 \cdot \bar{E}} \cdot \ln \left(\frac{1 + \bar{E}}{1 - \bar{E}} \right) \right) \right]$ (III.11)

Où \bar{E} est le rapport de la hauteur (h) sur la largeur (l) des bulles générées.

III.3 Détermination du coefficient moléculaire de diffusion de l'oxygène en phase liquide

Cette partie est consacrée à la description des dispositifs expérimentaux et des méthodes utilisées pour accéder au calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide. Elle s'inspire de précédents travaux présentés dans l'étude bibliographique (Wilke et Chang (1955), Hung et Dinius (1972), Lin et al. (1998), Yapar et al., (2000), Hébrard et al., (2009)).

III.3.1 Dispositif expérimental utilisé pour la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide

La détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide repose sur la détermination du coefficient volumique de transfert $k_L a$ obtenu sur une interface libre gaz/liquide. Après désoxygénation du liquide à l'azote, le $k_L a$ est obtenu par suivi de la remontée de la concentration en oxygène de la phase liquide lorsque l'interface est soumise à un écoulement d'air. Le suivi de l'évolution de la concentration au cours du temps est réalisé à l'aide d'une sonde à oxygène de type Clark. Les détails de l'expérimentation sont présentés ci-dessous.

a) Sonde à oxygène

La figure III.8 présente la microsonde à oxygène de marque « UNISENSE » utilisée dans ce travail. Elle est couplée avec un amplificateur « PA2000 » du même constructeur.

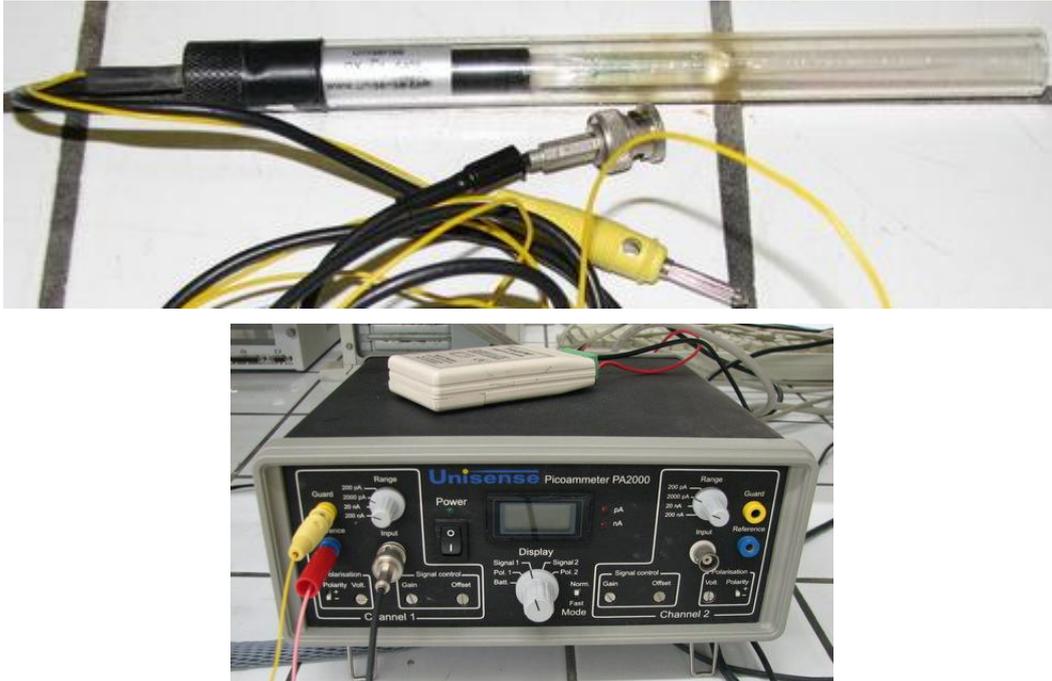
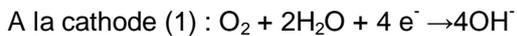


Figure III.8. Sonde à oxygène [UNISENSE] et amplificateur [PA2000]

Le principe de la sonde est celui de l'électrode de Clark. L'électrode se compose d'une cathode en or et d'une anode, plongeant dans un électrolyte. En établissant une différence de potentiel (ddp) entre les deux électrodes, l'oxygène présent dans l'électrolyte est réduit. Ce système est séparé du milieu à étudier par une membrane de polymère permettant la diffusion sélective de l'oxygène vers son intérieur. Les réactions d'oxydoréduction ayant lieu peuvent s'écrire :



Ces réactions d'oxydoréductions créent une tension entre les deux électrodes. Le courant est proportionnel à la vitesse de diffusion des molécules d'oxygène à travers la membrane, donc à la pression partielle en dioxygène dans le milieu et il est converti en signal par l'amplificateur [PA2000].

La sonde à oxygène répond linéairement dans la gamme 0% à 100% d'oxygène dissous et ce signal peut être converti linéairement en pression partielle. Pour convertir le signal S (traduisant une pression partielle) en concentration en oxygène équivalente, il faut effectuer une conversion linéaire et multiplier par la solubilité (α) de l'oxygène dans le liquide considéré à la pression atmosphérique et à la température opératoire. La concentration en oxygène dans le liquide à l'instant t est donc déterminée par :

$$C = \alpha \times \frac{(S_T - S_{\min})}{(S_{\max} - S_{\min})} \quad (\text{III.12})$$

Où S_T , S_{\max} et S_{\min} sont le signal de la pression partielle respectivement à l'instant t , à valeur nulle de concentration en oxygène dissous et à la saturation en oxygène. Des mesures de température sont réalisées grâce à un « thermomètre à pointe inox », dont la gamme de température est comprise entre -50 et $+150$ °C. Les valeurs de α sont obtenues par lecture dans le tableau (Annexe IV).

Pour les solutions organiques ou complexes, la méconnaissance des valeurs de concentration en oxygène dissous à saturation rend ensuite difficile la détermination quantitative de la concentration en oxygène dissous à l'instant t .

b) Dispositif expérimental

L'installation expérimentale utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène est décrite sur la figure III.9.

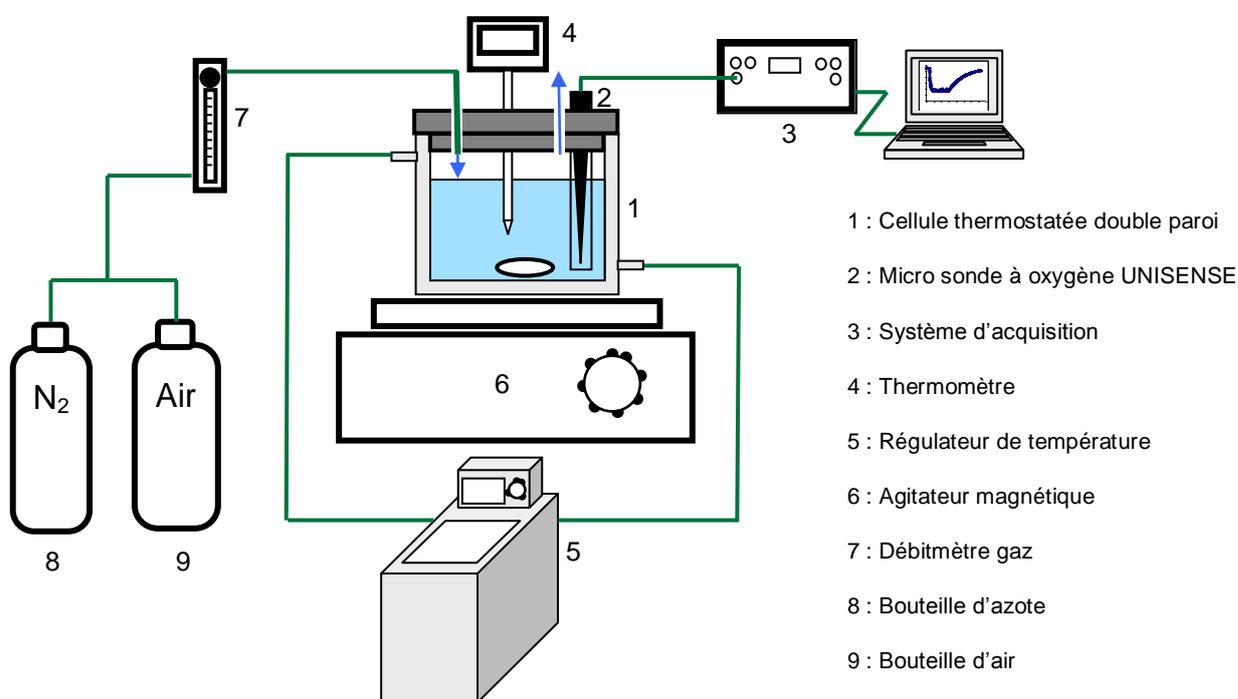


Figure III.9. Schéma d'installation globale

c) Protocole expérimental de détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide

Le protocole expérimental permettant de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide est le suivant :

1) Le cristalliseur à double paroi est relié à un bain thermostaté, qui permet de maintenir la température de la solution constante.

2) Le niveau d'eau dans la colonne est ajusté à une hauteur de 3,5 cm, la solution est homogénéisée par un agitateur magnétique qui tourne à 100 tours par minute sans induire de déformation de l'interface. L'épaisseur du ciel gazeux ainsi obtenue est égale à 1,2 cm.

3) Un débit d'air est introduit par bullage dans la solution de façon à atteindre la valeur de saturation en oxygène de la phase liquide. Ce débit d'air introduit dans la solution est régulé à 2,85 litre par seconde. La concentration d'oxygène en phase liquide à saturation est alors mesurée par la sonde à oxygène Unisense OX-25-4046 reliée à un système d'acquisition.

4) A l'aide d'une vanne à trois voix placée en amont, le débit d'air est remplacé par un débit d'azote. Le bullage d'azote ainsi créé permet d'atteindre une valeur nulle de la concentration en oxygène dissous dans la phase liquide.

5) Lorsque le signal de la sonde à oxygène (S) atteint une valeur minimale et stationnaire, l'injection d'azote est arrêtée. Elle est remplacée par l'injection en surface d'un débit d'air constant introduit alors directement dans le ciel gazeux.

6) Le signal (S) remonte ensuite progressivement pour atteindre finalement une valeur constante correspondant à la valeur initiale de concentration en oxygène à saturation.

7) L'acquisition des données est alors arrêté, le signal est sauvegardé et exploité afin de déterminer la valeur du coefficient volumique de transfert d'oxygène $k_L a$.

Le temps de réponse de la sonde à oxygène Unisense OX-25-4046 est inférieur à 50 ms, il permet de mesurer au cours du temps la concentration en oxygène dissous sans erreur importante.

A titre d'exemple, la figure III.10 reporte l'évolution observée de la concentration en oxygène de la phase liquide au cours du temps en respectant le protocole opératoire défini précédemment.

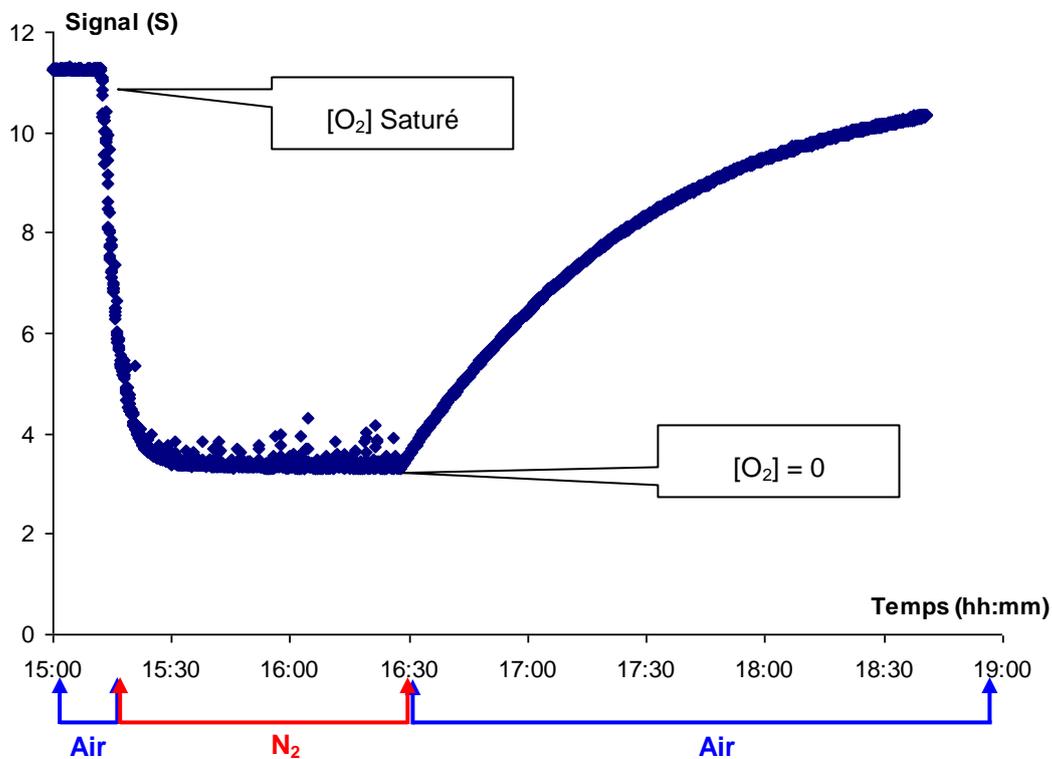


Figure III.10. Exemple d'évolution de la concentration en oxygène dans la phase liquide au cours du temps

La partie de la courbe correspondant à la remontée en oxygène sera ensuite utilisée pour calculer le $k_L a$.

III.3.2 Méthode de calcul des coefficients de diffusion de l'oxygène

Cette méthode est basée sur la détermination du coefficient volumique de transfert $k_L a$ à partir de l'expérience décrite précédemment.

a) Calcul du coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$

Dans le chapitre II, il a été montré que pour un réacteur fermé contenant un certain volume de liquide, avec un débit de gaz constant et sans présence de réaction chimique, le bilan matière pouvait s'écrire :

$$k_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L) = \frac{dC}{dt} \quad (\text{III.13})$$

Cette équation s'adapte tout à fait à l'expérience décrite au paragraphe III.3.1. Par intégration de cette équation différentielle sur la période transitoire, il est possible d'exprimer l'évolution de la concentration d'oxygène dissous en fonction du temps :

$$\text{Ln} \frac{C^* - C}{C^* - C_0} = -k_L a \cdot t \quad (\text{III.14})$$

Sachant que, pour convertir le signal S mesuré par la sonde en concentration d'oxygène équivalente, il faut effectuer une conversion linéaire et multiplier par la solubilité (α) de l'oxygène, la concentration en oxygène dans le liquide à l'instant t est donc déterminé par :

$$C = \alpha \cdot \frac{S - S_0}{S^* - S_0} \quad (\text{III.15})$$

Puisque α est une constante pour une solution donnée à une température opératoire, en combinant les équations 14 et 15, le calcul de $k_L a$ devient possible sans connaître les valeurs quantitatives des concentrations en oxygène :

$$\text{Ln} \frac{S^* - S}{S^* - S_0} = -k_L a \cdot t \quad (\text{III.16})$$

Le $k_L a$ est égal à la pente de la droite : $Ln \frac{S^* - S}{S^* - S_0} = -k_L a \cdot t$. Il est déterminé à partir des seules

variations du signal (S) donné par la sonde au cours du temps. Un exemple de linéarité est reporté sur la figure III.11.

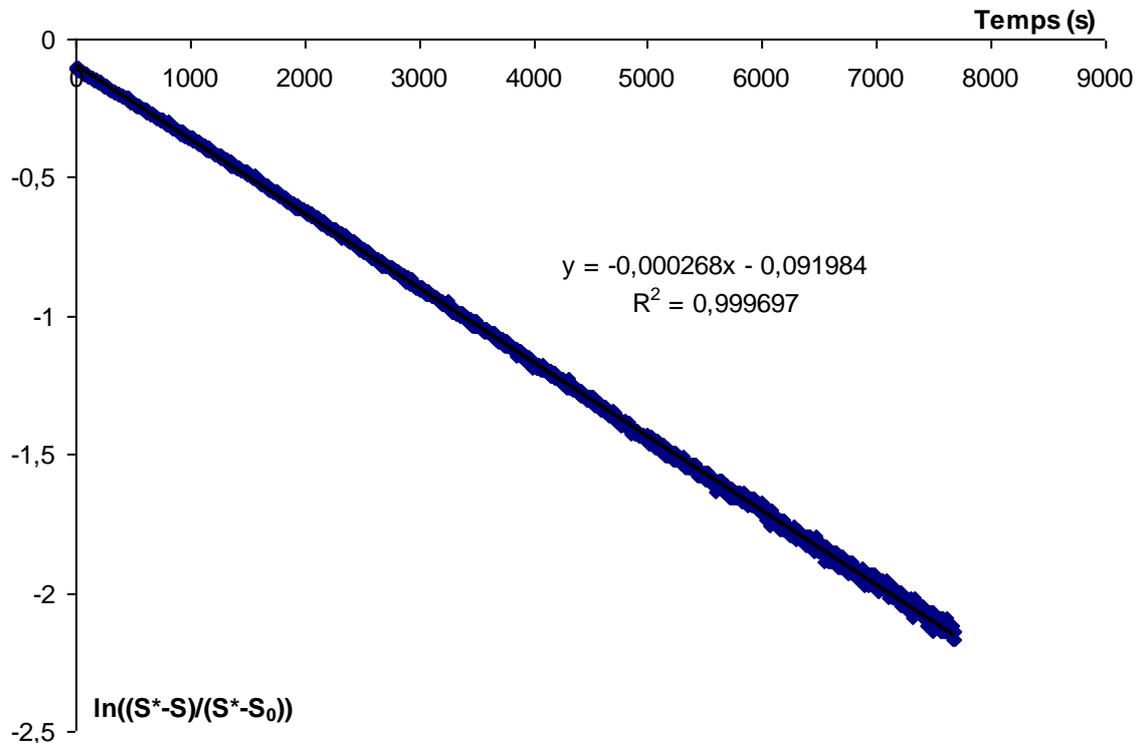


Figure III.11. Exemple de linéarisation du signal pour la détermination du $k_L a$

b) Calcul des coefficients de transfert côté liquide k_L

Le calcul du coefficient de transfert côté liquide k_L est obtenu en divisant le coefficient de transfert volumique d'oxygène $k_L a$ par l'aire interfaciale d'échange (a). Or, l'aire interfaciale d'échange développée dans un contacteur gaz/liquide s'exprime par :

$$a = \frac{S_L}{V_L} \tag{III.17}$$

Dans le cas du cristalliseur à double paroi comme contacteur gaz/liquide, la surface d'échange est l'interface de la solution, et le volume d'échange est le volume de liquide contenu dans le cristalliseur.

Connaissant l'aire interfaciale (a) et les coefficients de transfert volumique associés $k_L a$, les valeurs du coefficient de transfert côté liquide noté k_L sont accessibles par :

$$k_L = \frac{k_L a}{a} \quad (III.18)$$

Dans le chapitre II (équation II.22), il a été montré que dans le cas de l'écoulement d'un liquide cisailé par un gaz, l'expression générale du coefficient de transfert prend la forme suivante :

$$\frac{k_L}{U_i} = C_1 \cdot Sc^{-0,5} \quad (III.19)$$

sachant que le nombre de Schmit s'exprime par :

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \times D_{AB}} \quad (III.20)$$

Finalement, il est possible d'accéder au calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide :

$$D_{AB} = \frac{\mu_L}{\rho_L} \times \left(\frac{k_L}{C_1 \cdot U_i} \right)^2 = \frac{\mu_L}{\rho_L} \times \left(\frac{k_L}{C_2} \right)^2 \quad (III.21)$$

III.4 Détermination des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L générés par un train de bulles

Cette partie est consacrée, d'une part à la description des dispositifs expérimentaux utilisés pour la détermination des coefficients de transfert, et d'autre part, à la présentation de la méthode de calcul des coefficients de transfert de matière mesurés sur un train de bulles.

III.4.1 Dispositif expérimental

III.4.1.1 Pilote de laboratoire

L'installation expérimentale utilisée pour la détermination des coefficients de transfert côté liquide k_L sur un train de bulles, est décrite sur la figure III.12. Elle est dans l'ensemble similaire à celle utilisée pour la caractérisation de l'hydrodynamique des bulles (figure III.4). Dans ce système, un train de bulle est généré en continu dans un volume défini de liquide correspondant à une hauteur d'eau de 35 cm.

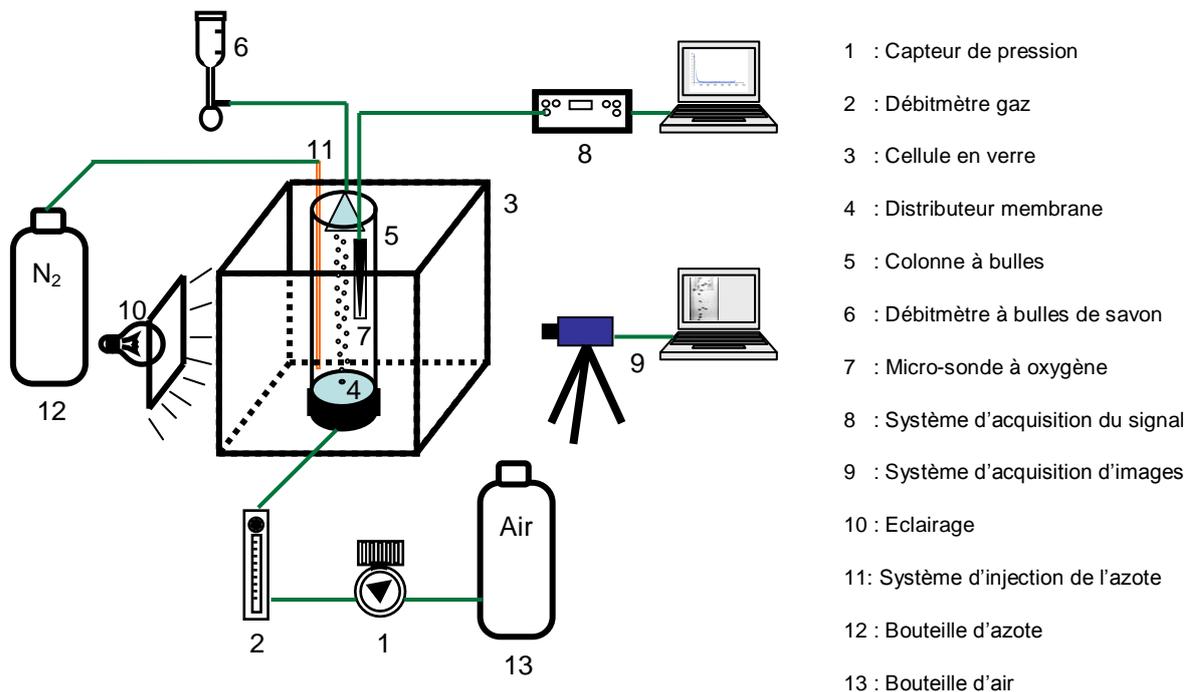


Figure III.12. Dispositif expérimental utilisé pour la détermination des coefficients de transfert de matière

Un débit d'azote injecté par un tube rigide vertical est utilisé pour l'élimination de l'oxygène dans la phase liquide et pour l'élimination de l'oxygène à la surface de la colonne à bulles (11). Ce tube rigide

utilisé pour l'injection de l'azote peut être déplacé verticalement ; selon sa position, il permet de désoxygéner la solution par bullage (position basse) ou de désoxygéner directement le ciel gazeux (position haute). La sonde à oxygène « UNISENSE », dont le temps de réponse est très rapide et inférieur à 50 ms, a été employée pour mesurer au cours du temps le changement de la concentration en oxygène dissous (7).

Dans ce travail, le distributeur de gaz utilisé est de type membrane flexible avec un seul pore présenté dans la figure III.5. La gamme des débits de gaz utilisée est celle présentée dans le tableau III.1.

Une acquisition d'images suivie ultérieurement d'un traitement d'images (Paragraphe III.2.3) est utilisée pour atteindre les tailles de bulles et vitesses d'ascension nécessaires au calcul de l'aire interfaciale.

III.4.2 Méthode de calcul du $k_L a$

a) Le protocole expérimental

Cette méthode est basée sur un bilan matière réalisé en régime stationnaire sur une quantité de sulfite introduite dans le liquide et réagissant avec l'oxygène transféré par bullage d'air dans la phase liquide selon l'équation suivante :



La quantité de sulfite consommée sur une durée de bullage est estimée à l'aide d'un dosage en retour du sulfite restant par le thiosulfate de sodium. Elle permet de calculer la quantité d'oxygène transférée et de remonter au calcul du $k_L a$. Quel que soit le type de liquide étudié le protocole expérimental est le suivant :

1) Avant toutes expériences, la colonne est rigoureusement nettoyée à l'eau du robinet puis à l'aide d'eau permutée afin d'éliminer toutes traces de tensio-actifs qui pourraient provenir de manipulations antérieures.

2) Quel que soit le liquide à étudier, un volume de solution égal à 350 mL est ensuite introduit dans la colonne. Un débit d'air égal à $1,2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ est introduit via le distributeur de gaz dans la colonne. Le capuchon de la colonne qui permet de soutenir les sondes et de limiter les échanges gazeux en surface est mis en place.

3) Le débit de gaz sortant est ensuite mesuré précisément par le débitmètre à bulles de savon. La valeur de la concentration en oxygène de la phase liquide obtenue à saturation dans les conditions de l'essai est relevée à l'aide de la micro-sonde à oxygène immergée dans la solution et soutenue par le capuchon de la colonne.

4) Pendant ce temps, une acquisition d'images suivie ultérieurement d'un traitement d'images, est réalisée. Le traitement d'images permettra d'atteindre les tailles de bulles et vitesses d'ascension nécessaires au calcul de l'aire interfaciale.

5) Ensuite, le débit d'air introduit via la membrane est coupé. Un faible débit d'azote est injecté directement dans la solution en utilisant le système mobile d'injection décrit précédemment. Ce débit d'azote permet d'éliminer complètement la concentration en oxygène dissous présente dans la phase liquide. La variation alors perçue par la micro-sonde à oxygène correspond à une diminution suivie d'une stabilisation totale du signal.

6) Lorsque la concentration en oxygène est nulle, une quantité connue de sulfite de sodium est injectée dans la colonne. Elle est au préalable calculée par estimation de la quantité d'oxygène transférée sur un temps donné de bullage, dans le volume de liquide présent dans la colonne, en considérant une valeur de $k_L a$ possible. La masse de sulfite introduite doit être supérieure à la valeur calculée, de façon à être sûr d'avoir un excès de sulfite après le temps de bullage choisi.

7) L'injection d'azote sous forme de bulles est maintenue un moment pour bien mélanger le sulfite de sodium et la solution étudiée.

8) L'injection d'azote est ensuite réalisée directement dans le ciel gazeux en déplaçant le système d'injection vers le haut de la colonne. Le maintien d'azote en surface permet de limiter l'opération de transfert au train de bulles uniquement. Le débit d'air injecté au travers du distributeur de gaz est ensuite rétabli à l'instant t à sa valeur initiale de $1,2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Le bullage d'air est maintenu sur un temps correspondant à celui utilisé pour le calcul de la quantité de sulfite à introduire, soit 2 minutes. Sur cette période, la concentration en oxygène dans le liquide en présence de sulfite reste nulle, l'oxygène transféré par les bulles d'air réagissant directement avec le sulfite de sodium dissous. Une fois le temps de bullage prévu écoulé, l'aération est instantanément arrêtée.

9) La quantité de sulfite restant dans la colonne est ensuite dosée en retour après réaction avec une solution d'iodure de potassium et d'iodate de potassium en milieu acide et en présence d'amidon. L'iode formé est ensuite dosée par le thiosulfate de sodium. La réaction et le dosage se font directement dans la colonne pour éviter tous problèmes de réaction entre les échantillons et l'oxygène de l'air. La quantité mesurée permet ensuite de calculer les valeurs de $k_L a$.

La figure III.13 rend compte de l'évolution observée du signal délivré par la micro-sonde au cours du temps en respectant le protocole opératoire défini précédemment.

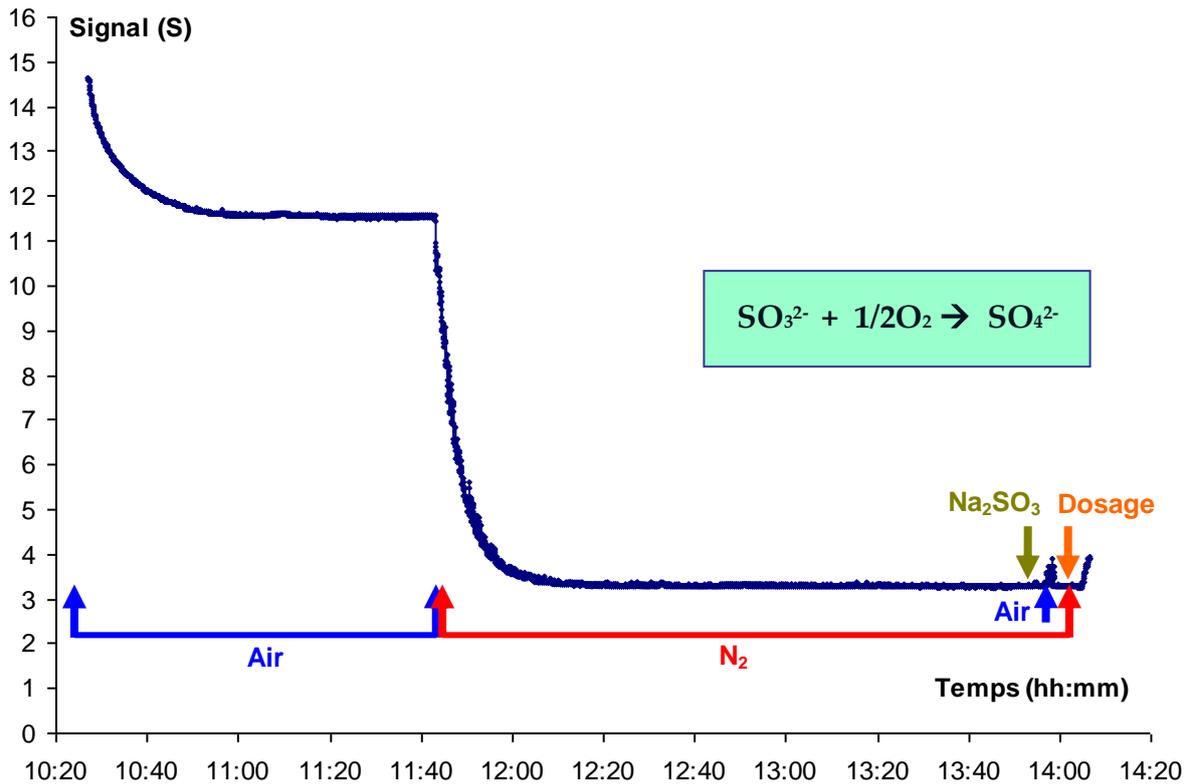


Figure III.13. Exemple d'évolution du signal S donné par la micro-sonde au cours du temps.

b) Calcul des valeurs de $k_L a$

La quantité de sulfite ayant réagi avec l'oxygène au cours du bullage notée M_S est obtenue par différence entre la quantité initiale de sulfite introduite M_T et la quantité de sulfite restante M_R .

$$M_S = M_T - M_R \quad (III.23)$$

La masse d'oxygène transférée au cours du bullage est calculée par l'équation suivante :

$$m_{O_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{Na_2SO_3}} \cdot M_S \quad (III.24)$$

Le flux d'oxygène transféré pendant la durée du bullage est défini par l'expression suivante :

$$\phi = \frac{m_{O_2}}{t_{a\acute{e}ration}} = k_L \cdot a \cdot V_L \cdot C^* \quad (III.25)$$

Connaissant le volume liquide de la colonne V_L et la valeur de C^* le calcul de $k_L a$ devient possible :

$$k_L \cdot a = \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{Na_2SO_3}} \cdot M_S}{t_{a\acute{e}ration} \cdot V_L \cdot C^*} \quad (III.26)$$

La concentration en oxygène dissous à saturation mesurée par la sonde correspond bien dans notre cas à la valeur présente en tout point de la colonne. En effet le calcul présenté en annexe I rend compte d'une faible valeur de modification de la concentration en oxygène dans la bulle (5%), supposant que sur l'ensemble de la colonne le potentiel d'échange moyenne logarithmique correspond à la valeur de C^* mesuré par la sonde.

Comme nous l'avons précisé précédemment, pour les solutions organiques ou complexes concentrées, la méconnaissance des valeurs de concentration en oxygène dissous à saturation rend difficile l'utilisation de la micro-sonde à oxygène de type Clark pour déterminer quantitativement la concentration en oxygène dissous dans la solution. Des méthodes chimiques de mesure de la concentration doivent être alors envisagées (Winkler et Colorimétrie).

c) Calcul des valeurs de k_L

A partir des valeurs de diamètre de bulles, de fréquence de formation et de vitesse ascensionnelle déterminées expérimentalement, il est possible de calculer selon la démarche décrite au paragraphe III.2.4, la valeur correspondante de l'aire interfaciale a générée par le train de bulles:

$$a = N_B \times \frac{S_B}{V_{total}} = f_B \times \frac{H_L}{U_B} \times \frac{S_B}{V_{total}} \quad (III.27)$$

Les valeurs des coefficients volumiques de transfert $k_L a$ sont déterminées par la méthode précédemment présentée au paragraphe III.4.2. Selon Painmanakul (2005), cette méthode est plus fiable et plus précise que la méthode classique, ce sont les résultats obtenus par cette méthode qui seront présentés par la suite.

Connaissant l'aire interfaciale a et les coefficients de transfert volumique associés $k_L a$, les valeurs du coefficient de transfert côté liquide noté k_L sont accessibles par :

$$k_L = \frac{k_L \cdot a}{a} \quad (III.28)$$

L'erreur commise sur la détermination de k_L est relative aux erreurs commises sur (a) (15 %) et sur $k_L a$ (15 %) (Painmanakul, 2005).

III.5 Transfert de matière gaz/liquide en réacteur biologique

Deux réacteurs biologiques de type granulaire (hétérotrophe et autotrophes) ont été étudiés au LISBP par Wan (2009) afin de suivre au cours du temps l'influence de la composition du substrat sur les mécanismes de granulation biologique. L'opportunité de disposer au laboratoire de ces deux réacteurs biologiques aérobies a suscité la mise en place au début de notre étude de nouvelles approches de caractérisation du transfert de matière gaz/liquide très localisées et développées précédemment sur des milieux modèles synthétiques (Painmanakul et al., (2005), Sardeing et al., (2006), Painmanakul et Hébrard (2008), Hébrard et al., (2009)).

Les méthodes de caractérisation de l'hydrodynamique et de détermination du coefficient de transfert côté liquide précédemment décrites ont été appliquées sur le suivi de ces deux réacteurs granulaires disponibles au laboratoire afin d'identifier l'effet de la physico-chimie du liquide interstitiel sur l'opération de transfert gaz/liquide. La méthode de détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide n'a pas été mise en œuvre sur ces réacteurs.

III.5.1 Eaux usées synthétiques

L'effluent d'entrée utilisé par Wan (2009) pour alimenter ces deux réacteurs biologiques R1 et R2, est composé de glucose, d'acétate de sodium, d'éthanol et de propionate de sodium comme seule source de carbone. Le tableau III.2 résume les gammes de concentration employées au cours de cette étude.

Initialement, la DCO de l'effluent synthétique est égale à 750 mg.L^{-1} et le flux d'alimentation qui est séquencé est maintenu à un pH de 7,2 en modifiant la concentration en bicarbonate. Lorsque la charge organique de l'effluent est augmentée, les concentrations de DCO, N et P sont automatiquement adaptées de façon à maintenir un ratio constant (COD: N: P = 61:4:1). Deux réacteurs biologiques de type granulaire et de géométrie similaire, ont été testés. Le premier réacteur noté R1 est alimenté par un effluent d'entrée synthétique ne contenant pas de NaNO_3 , le second réacteur biologique noté R2 est alimenté par un effluent d'entrée synthétique de composition similaire mais contenant 100 mg.L^{-1} de NaNO_3 afin de maintenir une condition strictement anoxie durant la phase non aérée (et non pas anaérobie).

Tableau III.2. Composition des effluents d'entrée des réacteurs R1 et R2 (Wan, 2009)

Composé	Réacteur (SBAR)	
	R1	R2
25% de DCO pour chaque source de carbone : glucose, acétate de sodium, éthanol et propionate de sodium (mg DCO.L ⁻¹)	750	750
NH ₄ Cl (mg N.L ⁻¹)	37,5	37,5
NaNO ₃ (mg N.L ⁻¹)	0	100
NaHCO ₃ (mg.L ⁻¹)	100	100
KH ₂ PO ₄ (mg P.L ⁻¹)	22	22
MgSO ₄ 7H ₂ O (mg.L ⁻¹)	12	12
CaCl ₂ (mg.L ⁻¹)	30	30
FeSO ₄ (mg.L ⁻¹)	4	4
Eléments traces (CuSO ₄ 5H ₂ O, MnCl ₂ , ZnCl ₂) ; (1mL.L ⁻¹) ;		

III.5.2 État de fonctionnement biologique des réacteurs R1 et R2

La figure III.14 présente le type de réacteur biologique utilisé dans la thèse de Wan (2009). Des granules aérobies ont été cultivées dans deux réacteurs de type air-lift séquentiels et fermés SBARs (Sequencing Batch Airlift Reactors), l'un sans nitrate (R1) et l'autre avec nitrate (R2). Chaque réacteur est cylindrique en polyacrylate à double enveloppe et d'un volume utile de 17 L. Le diamètre intérieur est de 15 cm et la hauteur totale est de 105 cm (H/D = 7). Une plaque (longueur 83 cm, largeur 15 cm) est placée verticalement au milieu du réacteur, divisant ainsi la colonne en deux zones : ascension et descente. L'air est introduit par un diffuseur de type fines bulles au bas du réacteur (taille de bulle voisine de 3 mm), qui permet d'assurer la circulation de l'air du liquide et des solides. L'influent synthétique (alimentation renouvelée tous les deux jours) est stocké dans un tank réfrigéré à 4°C afin d'éviter la dégradation des composés. L'influent alimente la colonne par un piquage dans le quart bas de la colonne et l'eau traitée est vidangée en milieu de colonne. Les deux réacteurs R1 et R2 fonctionnent dans un mode séquentiel avec un cycle défini comme suit : alimentation, aération, décantation et vidange.

Les réacteurs ont été exploités sur des cycles successifs de 6 h, avec 30 min pour l'alimentation de l'influent, 270 min pour l'aération, 30 min de décantation et 30 min pour la vidange. Au 80^{ème} jour des deux réacteurs, la charge du réacteur R1 a été augmentée ainsi que l'aération qui a été doublée, la charge du réacteur R2 a été maintenue mais l'aération a été fortement diminuée.

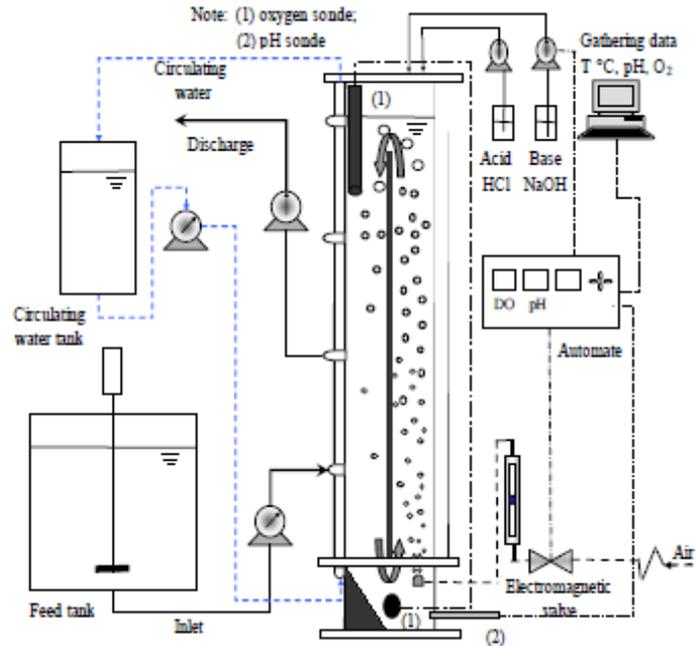


Figure. III.14. Schéma d'un système SBAR (Wan, 2009).

Le fonctionnement des réacteurs R1 et R2 de Wan (2009) est séparé en 3 phases : 1^{er} phase (jour 1-37), 2^{ème} phase (jour 38-79) et 3^{ème} phase (jour 80-100). Les stratégies d'aération adoptées pour les deux réacteurs sont présentées dans la figure III.15.

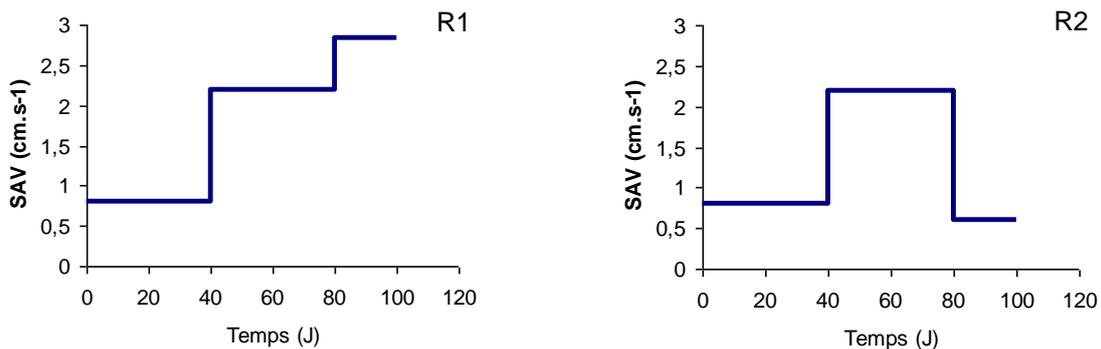


Figure III.15. Condition d'aération des réacteurs R1 et R2 (Wan, 2009)

La première et la deuxième phase d'aération sont identiques pour les deux réacteurs. La première phase d'aération est associée à une vitesse superficielle de gaz égale à 0,8 cm.s⁻¹ (Superficial Air Velocity SAV=0,8 cm.s⁻¹), la deuxième phase d'aération est associée à une vitesse superficielle de gaz plus importante égale à 2,2 cm.s⁻¹ permettant d'augmenter la formation des granules.

La troisième phase d'aération est différente pour les deux réacteurs. Pour le réacteur R1, l'aération augmente, elle est associée à une vitesse superficielle plus importante égale à $2,83 \text{ cm.s}^{-1}$ correspondant à l'optimum de formation des granules selon (Tay et al., 2001) ; les durées de cycles successifs de décantation et de vidange ont été diminuées à 10 min au lieu de 30 min pour favoriser la transformation des flocs en granules. Pour le réacteur R2, l'aération diminue, elle est associée à une vitesse superficielle de gaz égale à $0,6 \text{ cm.s}^{-1}$ afin de maintenir la forme et la taille des granules.

Dans ces conditions de fonctionnement, des prélèvements liquides ont été réalisés au cours du temps afin de suivre l'évolution des coefficients de transfert côté liquide k_L .

III.5.3 Mode de prélèvement des échantillons

Les échantillons correspondant à l'influent des réacteurs R1 et R2 sont directement prélevés dans le tank réfrigéré puis introduits dans la petite colonne à bulles du système de mesure de coefficient de transfert présenté sur la figure III.12 pour réaliser la détermination du k_L . Les échantillons correspondant au surnageant des réacteurs R1 et R2 sont prélevés en fin de cycle (6h) durant la phase de vidange. Ils sont ensuite centrifugés (9000g) avant introduction dans la colonne à bulles du système de mesure pour réaliser la détermination du k_L . Cette centrifugation permet de séparer les Matières En Suspension (MES) présentes dans l'échantillon. Les fluides issus de la centrifugation ont été caractérisés par mesure de la tension superficielle. Le faible volume d'échantillon prélevé n'a pas permis de réaliser en parallèle des mesures de masse volumique et de viscosité. L'eau du robinet a été utilisée comme référence pour la mesure des coefficients de transfert côté liquide k_L .

III.5.4 Méthode de calcul du $k_L a$ en milieux biologiques

a) Le protocole expérimental

La méthode est basée sur un bilan matière réalisé sur une quantité de sulfite introduite dans le liquide et réagissant avec l'oxygène transféré comme présenté dans le paragraphe III.4.2.

Cependant l'échantillon prélevé dans le milieu biologique est très complexe. Certains composés peuvent interagir en parallèle ou influencer la réaction entre le sulfite et l'oxygène. En conséquence, pour chaque expérience réalisée sur des échantillons provenant du milieu biologique, une expérience complémentaire est réalisée en suivant le même protocole opératoire mais en supprimant l'étape d'aération réalisée sur deux minutes. La comparaison des deux quantités de sulfite restant permet ainsi d'accéder à la quantité de sulfite ayant interagi avec les composés présents dans l'échantillon prélevé et d'isoler la quantité de sulfite ayant réagi avec l'oxygène.

b) Calcul des valeurs de $k_L a$

Le calcul du $k_L a$ est réalisé avec la même approche que celle utilisée au paragraphe III.4.2. Mais, la quantité de sulfite ayant réagi avec l'oxygène au cours du bullage notée M_S est obtenue par :

$$M_S = (M_{T(\text{avec l'air})} - M_{T(\text{sans l'air})}) - (M_{R(\text{avec l'air})} - M_{R(\text{sans l'air})}) \quad (\text{III.29})$$

La masse d'oxygène transférée au cours du bullage est calculée par l'équation III.24.

Le flux d'oxygène transféré pendant la durée du bullage est défini par l'expression III.25.

Connaissant le volume liquide de la colonne V_L et la valeur de C^* , le calcul de $k_L a$ devient possible par l'équation III.26.

c) Calcul des valeurs de k_L

Connaissant l'aire interfaciale a et les coefficients de transfert volumique associés $k_L a$, les valeurs du coefficient de transfert côté liquide noté k_L sont accessibles par l'équation III.28.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Les caractéristiques des phases liquides étudiées

Les liquides étudiés ont été caractérisés par la mesure des valeurs de masse volumique, de viscosité dynamique et de tension superficielle. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.1.

Tableau. IV.1 Caractéristiques des phases liquides étudiées

	C (g.L ⁻¹) ^(*)	σ_L (mN.m ⁻¹)	μ_L (mPa.s)	ρ_L (kg.m ⁻³)	C_L^* à 20°C ($\times 10^{-3}$ g.L ⁻¹)
Eau pure	0	72,8	1.003	996,8	9,09
Sel (NaCl)	1,6 (0,0138)	73,1	1,002	997,3	9,01
	2,4 (0,0207)	73,2		997,9	8,96
	3,2 (0,0276)	73,4		998,7	8,92
	4 (0,0345)	73,6		999,2	8,88
	6 (0,0517)	73,8		1000,7	8,77
	32 (0,2750)	75,0		1018,9	7,52
	100 (0,8621)	76,1		1064,8	5,13
Sucre (Glucose)	0,05	72,1	1,016	996,1	9,09
	5	71,4	1,112	996,3	9,07
	10	71,0	1,144	1000,2	9,04
	20	70,5	1,176	1003,9	9,00
	50	68,3	1,216	1015,4	8,86
	100	64,3	1,263	1034,5	8,64
Tensio-actif	0,05	69,8	1,003	996,2	9,09
	0,2	60,5	1,003	995,9	9,09
	1,9	40,7	1,003	996,1	9,09
	10	39,7	1,003	1000,0	9,09
	pur	33,0	35	1050,0	9,09

^(*) La force ionique est précisée entre parenthèses (mol.L⁻¹)

Il apparaît dans le tableau. IV.1 que les valeurs de viscosité des solutions contenant du sel ou des tensio-actifs ne sont pas significativement modifiées, bien que la valeur de viscosité obtenue avec le tensio-actif pur soit très élevée. En revanche, les valeurs de viscosité des solutions de glucose augmentent sensiblement avec la concentration en glucose comme constaté par Van Stroe-Biezen et al., 1993 (Figure IV.1).

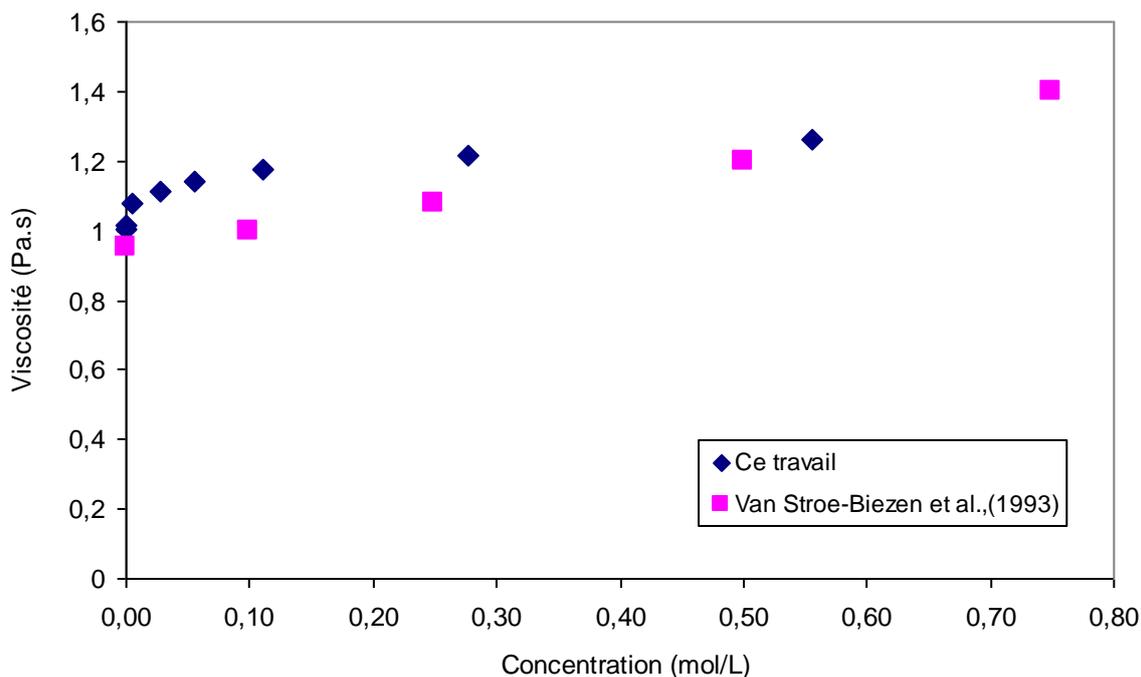


Figure IV.1. Evolution de la viscosité dynamique en fonction de la concentration en glucose

Pour les valeurs de masse volumique, les variations observées en fonction des concentrations en sels, glucose ou tensio-actifs varient de façon limitée, moins de 2% par rapport à l'eau pure, excepté pour les concentrations de sel et glucose les plus élevées avec respectivement +6,8% et +3,8% d'augmentation.

Pour les valeurs de tension superficielle, qui caractérisent la cohésion moléculaire du liquide, les valeurs mesurées sur les solutions de glucose sont presque inchangées, une légère diminution est observée aux concentrations les plus élevées. Concernant les solutions salines, les valeurs de tension superficielles augmentent avec la concentration en sel. En présence de sel, les forces attractives de cohésion moléculaire augmentent, induisant une augmentation de l'énergie de surface. Ce phénomène se retrouve aussi en présence de substances inorganiques telles que les sels d'acide minéraux ou autre électrolytes et solutions ioniques. Pour les solutions de tensio-actifs, la tension superficielle diminue sensiblement avec la concentration en tensio-actif. En présence de tensio-actifs, les forces attractives de type polaires sont limitées, la cohésion moléculaire est réduite, l'énergie de surface diminue par adsorption des tensio-actifs à l'interface gaz/liquide.

Dans ce travail, les mesures de la tension superficielle sont obtenues par une méthode de mesure statique qui ne prend donc pas en considération la cinétique de colonisation de l'interface gaz/liquide. Il est important de remarquer que les temps caractéristiques pour atteindre l'équilibre d'adsorption à interface gaz/liquide peuvent différer d'un tensio-actif à l'autre. Loubière et Hébrard (2004) ont mesuré les valeurs de tension superficielles d'un liquide par une méthode dynamique qui rend compte de la cinétique de colonisation de l'interface gaz/liquide par les tensio-actifs. Selon les caractéristiques des tensio-actifs, les temps de colonisation peuvent être plus ou moins rapides. Néanmoins, en

dynamique, les valeurs de tension superficielle, mesurées lorsque l'interface gaz/liquide (bulle) proposée aux tensio-actifs est maintenue suffisamment longtemps, sont égales aux valeurs de la méthode statique. Loubière et Hébrard (2004) ont trouvé qu'en méthode dynamique, la valeur statique se retrouve après un temps maximum de 200 ms.

Dans ce travail, les temps caractéristiques des deux méthodes, train de bulles et interface libre, sont bien supérieurs à ce temps maximum d'équilibre d'adsorption des tensio-actifs égal à 200 ms. En effet pour la méthode du train de bulles, le temps de résidence moyen d'une bulle dans la colonne calculé par (H_L/U_B) est supérieur à une seconde ; l'expérience conduite sur l'interface libre pour accéder à la détermination du coefficient de diffusion dure plusieurs heures, dans ces conditions l'état d'équilibre relatif à l'adsorption des tensio-actifs est donc atteint.

IV.2 Hydrodynamique des bulles

En milieux liquides complexes comme dans les réacteurs biologiques, les phases liquides ont des caractéristiques physico-chimiques très variées associées à leur composition hétérogène. L'objectif de cette partie est donc d'étudier l'influence de sel (NaCl), de sucre (glucose) et de tensio-actifs sur la formation des bulles et leur évolution dans la colonne à bulles. Ces composés sont généralement présents dans les solutions synthétiques préparées pour l'alimentation des milieux biologiques. Dans cette partie, les diamètres des bulles, les vitesses d'ascension des bulles, les fréquences de formation ainsi que l'aire interfaciale d'échange sont étudiés.

IV.2.1 Diamètres et fréquences des bulles générées

Afin de qualifier le train de bulles utilisé dans nos expériences, des images représentatives des populations de bulles obtenues pour l'eau et le glucose sont présentées sur la figure IV.2.

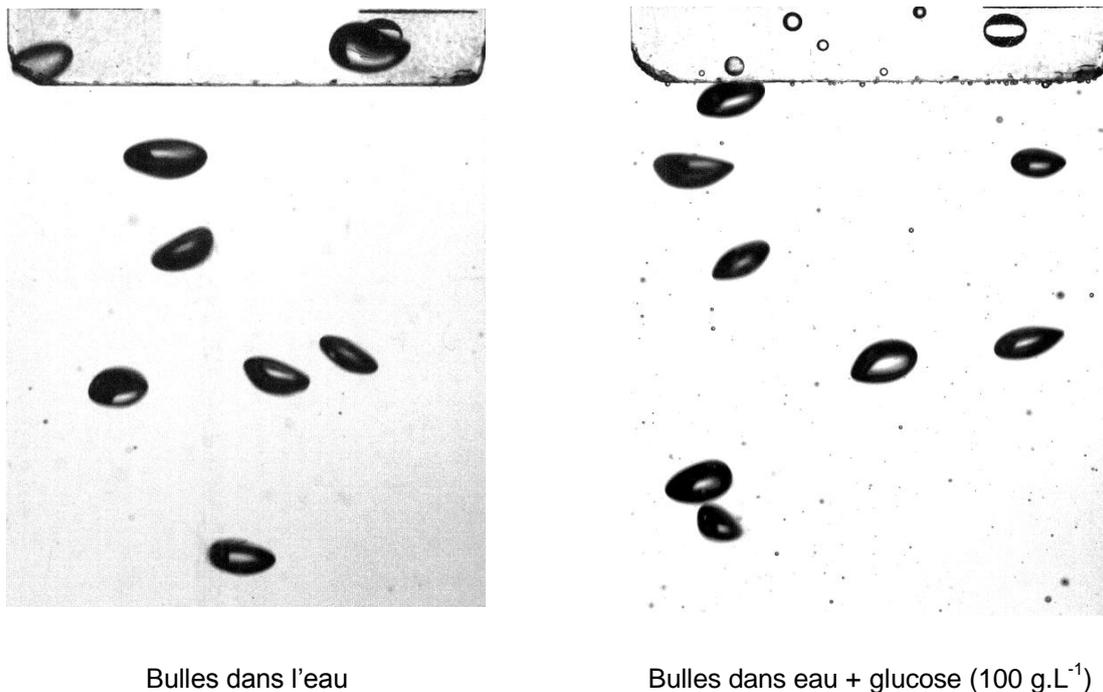


Figure IV.2. Aspect qualitatif des bulles générées dans le dispositif expérimental de la figure III.12

Pour les membranes flexibles, quelle que soit la phase liquide, les diamètres des bulles augmentent de manière logarithmique avec le débit de gaz injecté (Painmanakul, 2005). Cependant dans ce travail, le débit de gaz injecté est maintenu constant et égal à $1,2 \text{ mL.s}^{-1}$. Donc la variation observée du diamètre des bulles et de la fréquence de formation n'est que la conséquence de la nature et de la concentration des phases liquides étudiées.

Diamètre des bulles

La figure IV.3 reporte les diamètres des bulles obtenus à débit de gaz constant (1,2 mL/s) pour les différents types de solutions étudiés en fonction de leur concentration.

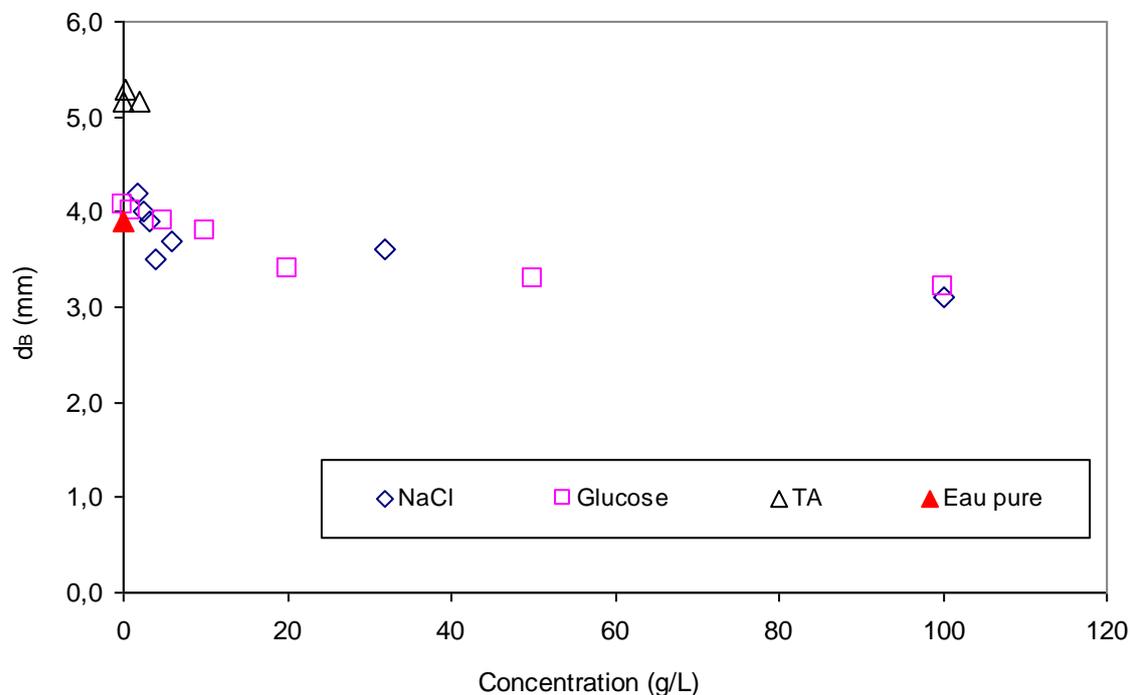


Figure IV.3. Effet de la nature du liquide et de la concentration sur la taille des bulles générées

Il apparaît sur la figure IV.2 que l'augmentation de concentration en sel ou en glucose induit une diminution du diamètre des bulles pouvant varier de 4 à 3,2 mm pour des variations de concentration respectivement comprises entre 0,05 et 100 g.L⁻¹. Cependant les valeurs de tension superficielle associées augmentent avec la concentration de sel (76,1mN/m) et diminuent avec celle de glucose (64,3mN/m). Ces résultats tendent à montrer que pour le sel, le diamètre des bulles n'est plus contrôlé par le bilan des forces au détachement (équilibre de TATE), mais plutôt par la puissance dissipée dans la phase liquide qui conditionne les phénomènes de rupture et de coalescence limités en présence de sel pouvant donc induire une diminution de taille alors que la tension superficielle est plus élevée.

Dans le cas du glucose, le diamètre des bulles mesuré diminue avec la concentration et la valeur de tension superficielle, le diamètre des bulles est alors contrôlé par l'équilibre des forces exercé à la naissance des bulles.

Les valeurs de diamètre obtenues avec le tensio-actif anionique sont inattendues, à faible concentration, elles sont supérieures à celle de l'eau. Les résultats obtenus par Painmanakul (2005) avec ce tensio-actif montraient une diminution de taille de bulle par rapport à l'eau du robinet, mais il soulignait que ce tensio-actif avait moins d'incidence que les tensio-actifs non ioniques et cationiques sur la taille des bulles générées. La seule explication possible peut donc venir du fait que l'orifice de la

membrane a subi une modification de diamètre lors du nettoyage de l'orifice par l'utilisation d'une aiguille.

Fréquence de bullage

La figure IV.4 reporte les fréquences de formation de bulles, obtenues à débit de gaz constant ($1,2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$) pour les différents types de solutions étudiés en fonction de leur concentration.

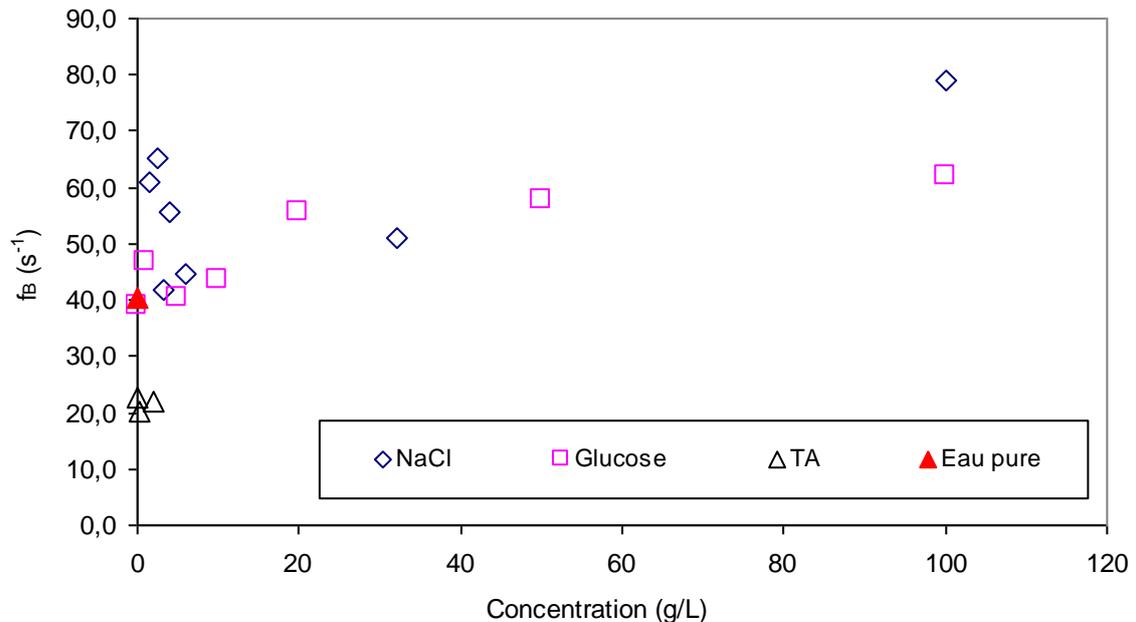


Figure IV.4. Effet de la nature du liquide et de la concentration sur la fréquence des bulles générées.

Il apparait sur la figure IV.4 que, à débit de gaz constant, la fréquence de formation des bulles calculée varie de façon inversement proportionnelle à la variation de taille des bulles. Elle est comprise entre 20 s^{-1} et 80 s^{-1} .

IV.2.2 Hydrodynamique des bulles générées et aire interfaciale

Dans cette partie, l'effet de la présence de sel (NaCl), sucre (glucose) et tensio-actif est considéré sur la vitesse d'ascension des bulles.

Vitesse ascensionnelle des bulles

La figure IV.5 montre la variation de la vitesse d'ascension en fonction de la concentration pour les différentes phases liquides.

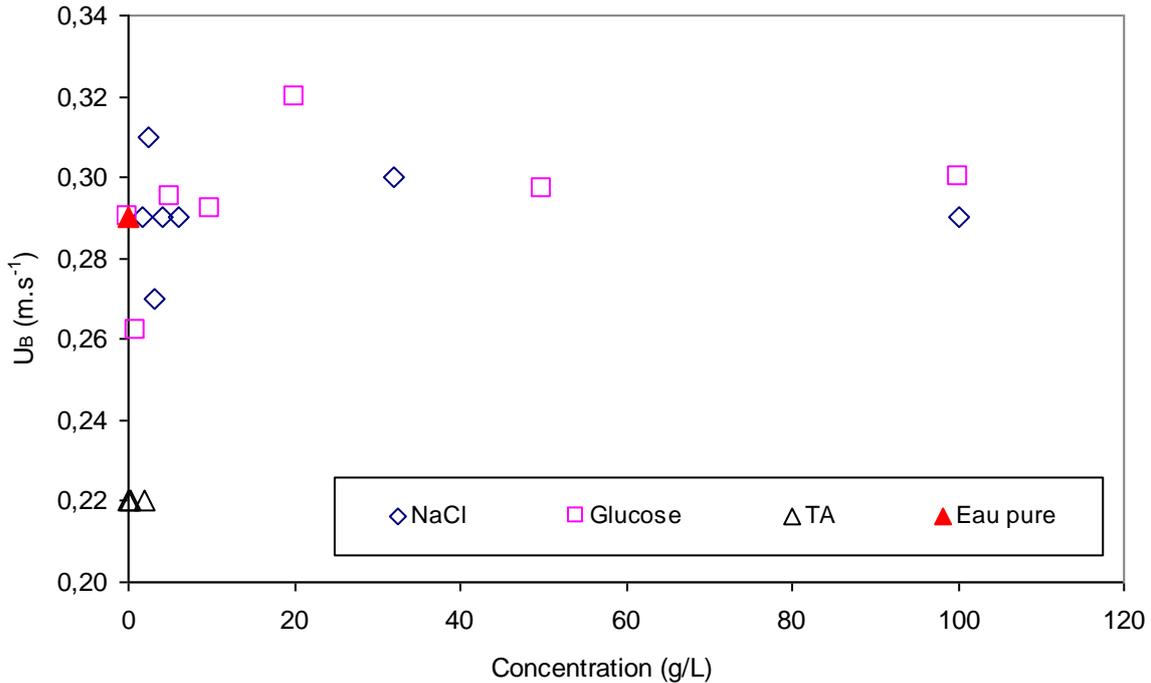


Figure IV.5. Variation des vitesses ascensionnelles des bulles en fonction de la concentration des différentes phases liquides.

Les vitesses d'ascension des bulles obtenues dans la solution de sel et de sucre sont un peu plus importantes que celles obtenues dans l'eau pure. Si on compare ces résultats à ceux obtenus par Grace et Wairegi (1986) (Figure IV.6), il apparaît tout d'abord que toutes nos valeurs de vitesse d'ascension sont comprises entre les limites définies par Grace et Wairegi (1986) pour l'eau pure et l'eau contaminée ; dans les deux cas (sel et sucre) une augmentation de la vitesse ascensionnelle des bulles avec une diminution de diamètre sur l'intervalle 3-5 mm est observée, elle correspond plutôt à l'observation de Grace et Wairegi (1986) dans le cas de l'eau non contaminée. Dans le cas des solutions de tensio-actifs, les valeurs de vitesses ascensionnelles sont comprises entre celles de l'eau claire et de l'eau contaminée. La contamination tend donc à réduire considérablement les vitesses ascensionnelles des bulles.

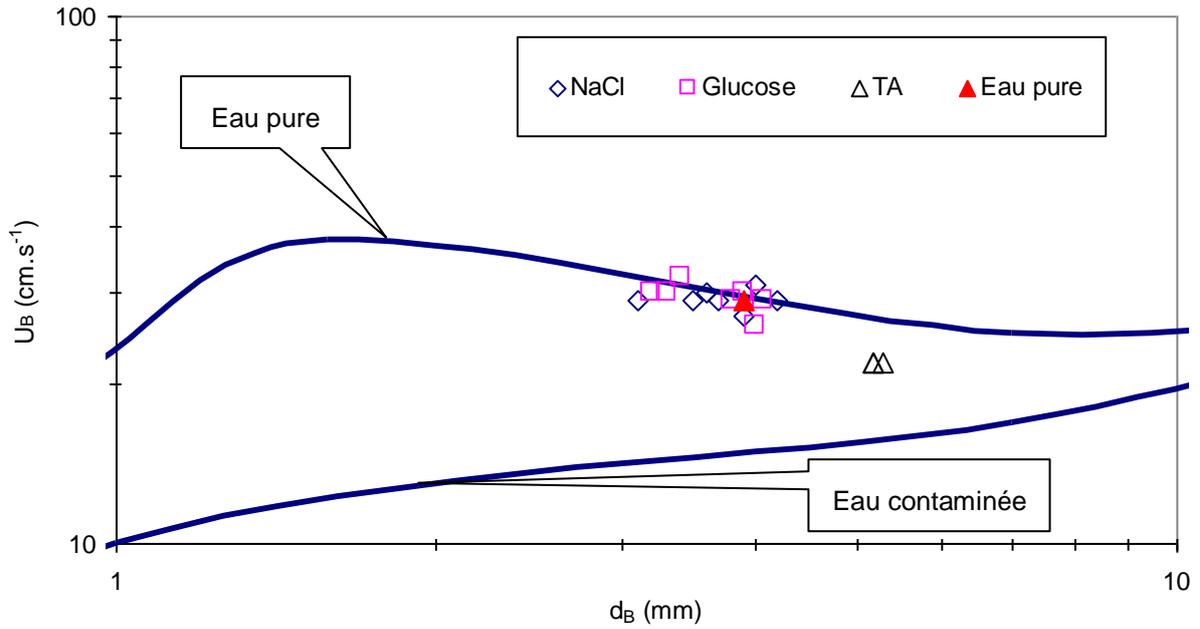


Figure IV.6. Vitesses d'ascension de bulles en fonction du diamètre de bulles pour les différentes phases liquides en comparaison avec le diagramme de Grace et Wairegi (1986)

Aire interfaciale développée par le train de bulles

La figure IV.7 reporte les aires interfaciales calculées, obtenues à débit de gaz constant (1,2 mL.s⁻¹) pour les différents types de solutions étudiés en fonction de leur concentration.

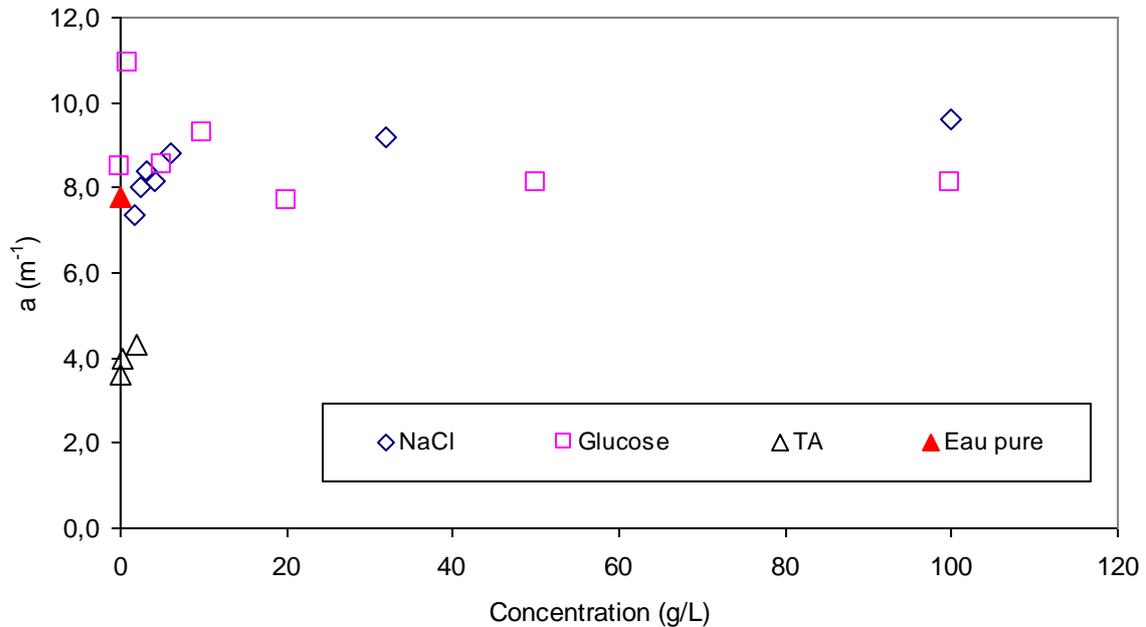


Figure IV.7. Aire interfaciale d'échange (a) en fonction de la concentration pour les différentes phases liquides

L'aire interfaciale d'échange (a) est calculée à partir de la taille de bulle (d_B), la fréquence de formation (f_B) et la vitesse d'ascension (U_B). La figure IV.7 présente l'évolution de l'aire interfaciale (a) en fonction de la concentration pour les différentes phases liquides. Ces résultats montrent que quelle que soit la phase liquide, l'aire interfaciale augmente légèrement avec les concentrations. En présence de sel (NaCl), les aires interfaciale générées sont supérieures à celles obtenues dans l'eau et en présence de sucre (glucose) ou de tensio-actifs.

IV.3 Validation des méthodes de mesure

Après avoir caractérisé la nature des phases liquides étudiées ainsi que l'hydrodynamique des bulles générées, ce paragraphe sera consacré à la validation des méthodes de mesure des coefficients de diffusion de l'oxygène et des méthodes de mesure des coefficients de transfert de matière.

IV.3.1 Coefficient de diffusion de l'oxygène

L'étude bibliographique du chapitre II a souligné l'existence de différentes méthodes de mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène dans un liquide. La méthode retenue dans notre étude et développée au chapitre III a été validée en comparant nos résultats à ceux obtenus par Hébrard et al., (2009).

Validation de la méthode

La constante C_2 de l'équation III.21 qui correspond au produit $C_1 \cdot U_i$ est calculée expérimentalement pour nos conditions opératoires de débit de gaz et vitesse d'agitation lente du liquide. Ce calcul est possible à partir d'une expérience réalisée avec de l'eau pure à 20°C, pour laquelle le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau est connu et pris égal, selon Wilke et Chang (1955), à $2,11 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Afin de valider et calibrer la méthode de détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus par Hébrard et al., (2009).

Dans cet objectif, les expériences ont été réalisées à 20°C avec de l'eau pure, sur le pilote expérimental décrit sur la figure III.9, pour atteindre le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L). Dans des conditions définies et constantes de vitesse d'agitation du liquide et de vitesse d'écoulement de l'air en surface, trois expériences ont été conduites. Les résultats des valeurs de k_L et C_2 obtenues à partir de l'équation III.21 sont reportés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Valeurs de k_L et C_2 obtenues successivement sur de l'eau pure à 20°C

Essai	k_L ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	C_2
1	$9,83 \times 10^{-6}$	$2,14 \times 10^{-4}$
2	$9,27 \times 10^{-6}$	$2,02 \times 10^{-4}$
3	$8,95 \times 10^{-6}$	$1,95 \times 10^{-4}$

La valeur moyenne du coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) retenue est égale à $9,35 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

La valeur de constante C_2 retenue dans ce travail est égale à $2,04 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, celle obtenue par Hébrard et al., (2009) est égale à $2,22 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Une différence inférieure à 4% est donc observée

sur cette valeur de C_2 , elle peut être due à une légère différence de condition opératoire de fonctionnement (vitesse de rotation de l'agitateur, écoulement de l'air en surface). A partir de cette valeur moyenne de la constante C_2 , la valeur du coefficient de diffusion peut être calculée pour d'autres liquides en utilisant l'équation III.21. La figure IV.8 reporte les valeurs des coefficients de diffusion prédites par l'équation de Wilke et Chang (1955), obtenues expérimentalement par Hébrard et al., (2009) et obtenues dans ce travail. La méthode utilisée par Hébrard et al., (2009) permet de prédire correctement à partir de la valeur C_2 , les coefficients de diffusions à 5°C et 50°C quelle que soit la valeur de viscosité.

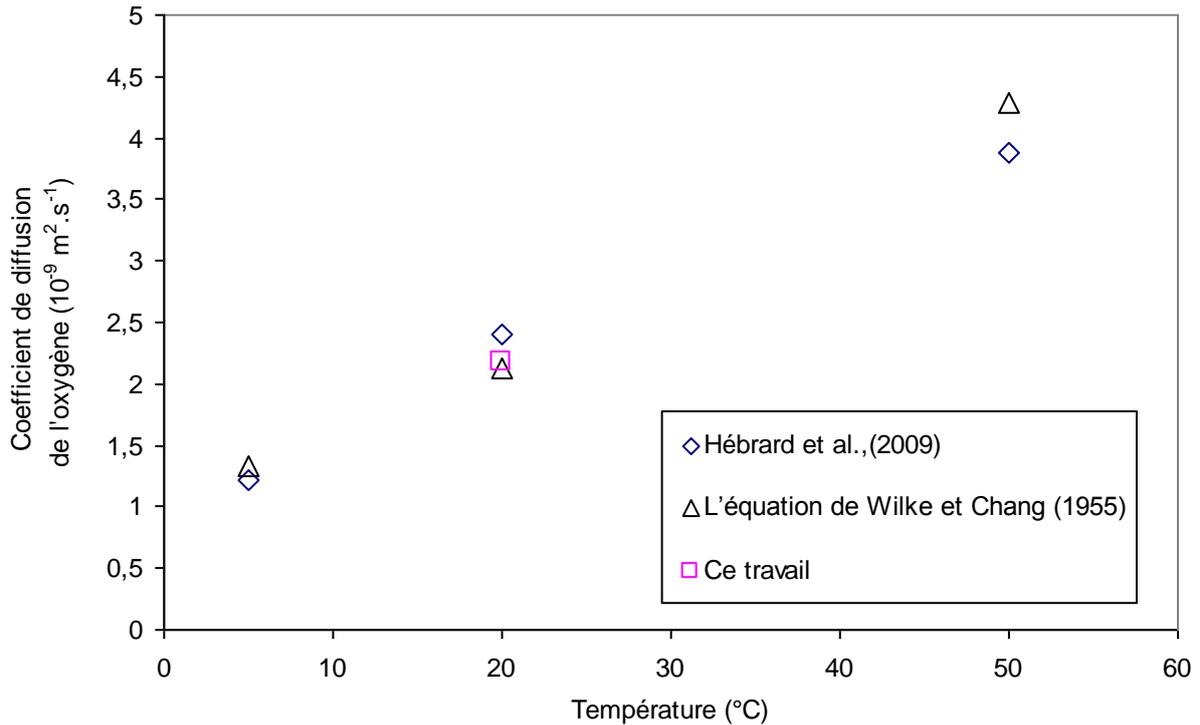


Figure IV.8. Relation entre le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau et les températures

Calcul d'erreur

Il est très important d'estimer correctement l'erreur commise sur la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène afin de pouvoir commenter ensuite les variations observées. D'après les équations III.16, 17, 18 et 21, l'incertitude sur le coefficient de diffusion de l'oxygène s'exprime de la manière suivante en considérant la valeur de C_2 constante:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta \mu_L}{\mu_L} + \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L} + 2 \frac{\Delta k_L}{k_L} \quad (\text{IV.1})$$

Avec

$$\frac{\Delta k_L}{k_L} = \frac{\Delta k_L \cdot a}{k_L \cdot a} + \frac{\Delta a}{a}$$

$$\frac{\Delta k_L \cdot a}{k_L \cdot a} = 2,5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta H_L}{H_L} = 10^{-3} / (3,5 \times 10^{-2}) = 2,9 \times 10^{-2}$$

$$\text{Donc } \frac{\Delta k_L}{k_L} = (2,5 + 2,9) \times 10^{-2} = 5,4 \times 10^{-2}$$

$$\text{Donc, l'incertitude sur } D : \frac{\Delta D}{D} = 10^{-3} + 10^{-4} + 2 \times 5,4 \times 10^{-2} = 10,71 \times 10^{-2} = 10,8\%$$

Le calcul réalisé conduit à une valeur de l'erreur très acceptable.

IV.3.2 Coefficient de transfert de matière

L'étude bibliographique du chapitre II a souligné l'existence de différentes méthodes de mesure du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L . La méthode retenue dans notre étude et développée au chapitre III a été validée par Painmanakul (2005) sur un train de bulles.

Validation de la méthode

La figure IV.9 reporte les valeurs des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L obtenus par Painmanakul (2005) pour de l'eau, une solution de sel (4 g.L^{-1}) et une solution de glucose ($0,05 \text{ g.L}^{-1}$) à différents débits de gaz. Les intervalles de confiance reportés sur la figure IV.9 sont ceux calculés par Painmanakul (2005). Dans notre travail, le débit de gaz est fixé à $1,2 \text{ mL.s}^{-1}$ afin d'obtenir un régime de bullage dynamique (Chapitre II).

La figure IV.9 montre que nos valeurs de k_L obtenues pour l'eau, la solution de sel et celle de glucose à $1,2 \text{ mL/s}$, sont comprises dans l'intervalle d'erreur de $\pm 30\%$ calculé par Painmanakul (2005). Les différences observées sur la valeur du coefficient de transfert de matière k_L entre notre travail et celui de Painmanakul (2005) sont égales à 21%, 8% et 18% pour l'eau, la solution de sel et la solution de glucose respectivement. Les différences observées entre les valeurs de k_L sont donc le résultat d'erreurs systématiques associées au protocole opératoire et d'erreur aléatoires associées à l'opérateur.

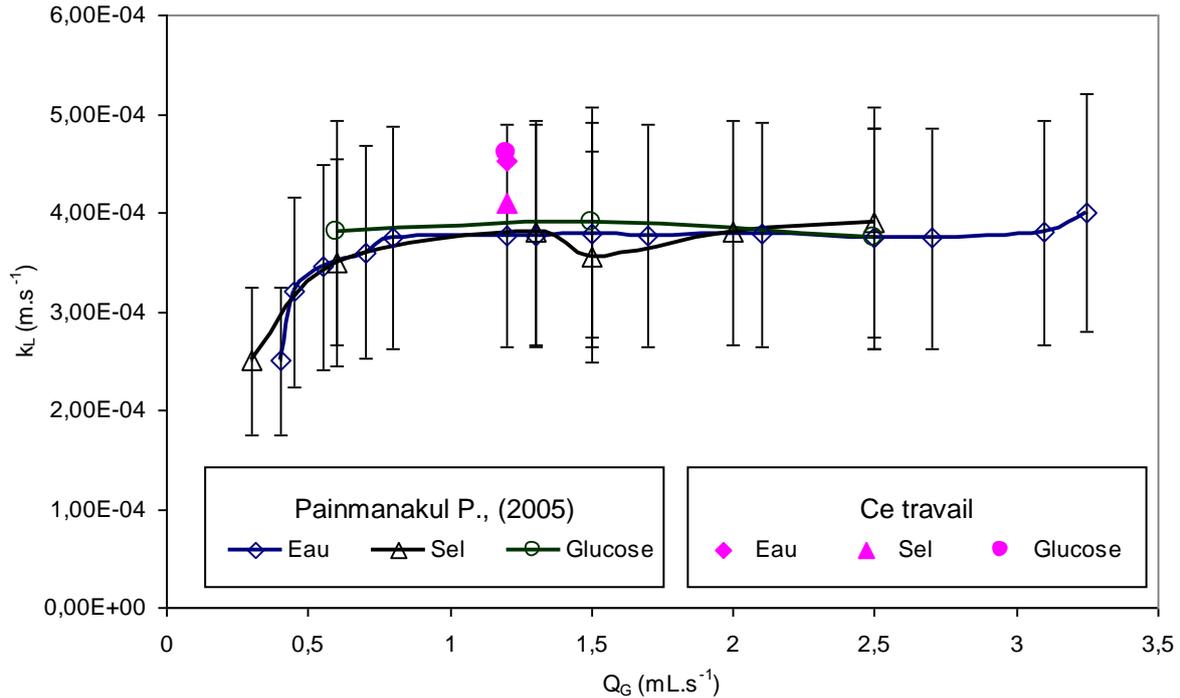


Figure IV.9. Coefficient de transfert de matière côté liquide k_L en fonction du débit de gaz et de l'opérateur

Calcul d'erreur

Les expériences mises en œuvre pour déterminer les coefficients de transfert côté liquide sont conduites sur un train de bulles. Elles reposent sur un bilan matière établi sur la quantité de sulfite de sodium consommée par réaction avec l'oxygène transféré par les bulles. D'après les équations III.28, l'incertitude sur le coefficient de transfert de matière côté liquide s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\Delta k_L}{k_L} = \frac{\Delta k_L \cdot a}{k_L \cdot a} + \frac{\Delta a}{a} \quad (\text{IV.2})$$

Pour le coefficient volumique de transfert de matière, selon l'équation III.26 :

$$\frac{\Delta k_L \cdot a}{k_L \cdot a} = \frac{\Delta M_{total}}{M_{total}} + \frac{\Delta M_{res \tan t}}{M_{res \tan t}} + \frac{\Delta t_{aération}}{t_{aération}} + \frac{\Delta V_L}{V_L} + \frac{\Delta C^*}{C^*} \quad (\text{IV.3})$$

Donc :

$$\frac{\Delta M_{total}}{M_{total}} = \frac{\Delta M_{pesée}}{M_{pesée}} + \frac{\Delta V_{pipette}}{V_{pipette}} + \frac{\Delta V_{fiolle}}{V_{fiolle}} = 0,0001/0,17 + 0,03/20 + 0,04/50 = 0,29 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta M_{res \tan t}}{M_{res \tan t}} = \frac{\Delta M_{dosage}}{M_{dosage}} = 0,1/15 = 0,67 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta t_{a\acute{e}ration}}{t_{a\acute{e}ration}} = 0,2/120 = 0,17 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta V_L}{V_L} = 0,1/35 = 0,29 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta C^*}{C^*} = 0,1/20 = 0,5 \times 10^{-2}$$

Donc, l'incertitude sur k_{La} : $\frac{\Delta k_L \cdot a}{k_L \cdot a} = 2 \times 10^{-2} = 2\%$

Et pour l'aire interfaciale, selon l'équation III.27 :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta f_B}{f_B} + \frac{\Delta U_B}{U_B} + \frac{\Delta H_L}{H_L} + \frac{\Delta S_B}{S_B} + \frac{\Delta V_{total}}{V_{total}} \quad (IV.4)$$

Soit

$$f_B = \frac{q}{V_B} = \frac{\left(\frac{V_{gaz}}{t} \right)}{\left(\frac{\pi \cdot d_B^3}{6} \right)} ; d_B = \sqrt[3]{l^2 \cdot h}$$

$$S_B = 2 \cdot \pi \cdot \left[\frac{l^2}{4} + \left(\frac{l^2}{4} \times \frac{1}{2 \cdot \bar{E}} \cdot \ln \left(\frac{1 + \bar{E}}{1 - \bar{E}} \right) \right) \right] ; \bar{E} = \frac{h}{l}$$

Donc

$$\frac{\Delta f_B}{f_B} = \frac{\Delta V_{gaz}}{V_{gaz}} + \frac{\Delta t}{t} + 3 \left[\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta l}{l} \right) + \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta h}{h} \right) \right] = 0,02/1,2 + 0,2/7 + 2 \times 0,05/4 + 0,05/2 = 9,5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta U_B}{U_B} = \frac{\Delta z}{z} + \frac{\Delta t}{t} = 0,01/30 + 0,0025/0,1 = 2,5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta H_L}{H_L} = 0,1/35 = 0,29 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta S_B}{S_B} = 2,56 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta V_{total}}{V_{total}} = 1/369 = 0,27 \times 10^{-2}$$

Donc, l'incertitude sur a : $\frac{\Delta a}{a} = 15,1 \times 10^{-2} = 15\%$

Et finalement, l'incertitude sur k_L : $\frac{\Delta k_L}{k_L} = 2\% + 15\% = 17\%$

En conclusion la méthode de mesure utilisée pour déterminer le coefficient de transfert côté liquide k_L est entachée d'une erreur conséquente de 20%.

IV.3.3 Concentration en oxygène de la phase liquide à saturation

Dans ce travail, les coefficients de transfert de matière côté liquide k_L obtenus sur un train de bulles ont été mesurés en régime permanent par la méthode du bilan matière établi sur la quantité de sulfite de sodium ayant réagi avec l'oxygène (l'équation III.26). Comme présenté au chapitre II, cette quantité est fonction du potentiel d'échange présent au cours de l'opération de transfert. La concentration en oxygène de la phase liquide à saturation C^* doit donc être calculée précisément pour chaque type de solutions.

Pour les solutions de sel étudiées dans ce travail, les valeurs de $k_L a$ ont été déterminées en utilisant les valeurs de saturation C^* corrigées et proposées par la société Unisense pour des mesures réalisées en solution saline (Annexe IV).

Pour les solutions de glucose, la méthode chimique de Winkler a été utilisée pour déterminer l'effet de glucose sur la concentration en oxygène à saturation. Mais, cette méthode a été très difficile à mettre en œuvre et elle n'a pas donné de valeurs reproductibles. Slininger et al., (1989) soulignent qu'une interaction apparaît entre le glucose et les composés chimiques de la méthode.

Slininger et al., (1989) ont mesuré la solubilité de l'oxygène dans un milieu de fermentation. Ils ont montré en utilisant une méthode colorimétrique, que la solubilité de l'oxygène diminue de 5% lorsque la concentration de glucose varie de 0 à 100 g/L.

Par conséquent, dans ce travail, une diminution de 5% de la concentration en oxygène à saturation par rapport à l'eau pure a été utilisée pour nos solutions de glucose.

Pour les solutions de tensio-actif, aucune information n'est communiquée dans la littérature sur les valeurs de concentration en oxygène à saturation. Cependant, la notion de concentration micellaire critique (CMC) obtenue pour notre tensio-actif anionique à $1,9 \text{ g.L}^{-1}$, laisse supposer que la valeur obtenue à saturation et donnée par la micro-sonde Unisense est très proche de celle de l'eau.

Par conséquent, dans ce travail la valeur de saturation en oxygène considérée pour les solutions de tensio-actifs est choisie égale à celle donnée par la micro-sonde Unisense.

IV.4 Influence de la qualité physico-chimique du liquide sur le coefficient de diffusion de l'oxygène

Les coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus avec les échantillons étudiés sont présentés dans le tableau. IV.3. Toutes les solutions donnent des valeurs de coefficient de diffusion inférieures à celle obtenue avec de l'eau pure. Les solutions avec sel, glucose et tensio-actif influencent donc les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène, et pour chaque type de solution, l'effet de la concentration est important. Les différences observées entre chaque type de solution, soulignent aussi le rôle majeur de la nature chimique du « solvant » sur le coefficient de diffusion de l'oxygène. L'influence de chaque composé sur le coefficient de diffusion de l'oxygène sera donc traitée.

Tableau IV.3. Les coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus avec les échantillons synthétiques

	C (g.L ⁻¹)	C (mol.L ⁻¹)	D (×10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)
Eau pure	0		1,98
	1,6	2,76×10 ⁻²	1,99
Sel (NaCl)	2,4	4,14×10 ⁻²	1,81
	3,2	5,52×10 ⁻²	1,43
	4	6,90×10 ⁻²	1,53
	6	1,03×10 ⁻¹	1,44
	32	5,52×10 ⁻¹	1,46
	100	1,72	1,16
Sucre (Glucose)	0,05	2,8×10 ⁻⁴	2,12
	5	2,78×10 ⁻²	2,13
	10	5,56×10 ⁻²	1,97
	20	1,11×10 ⁻¹	1,74
	50	2,78×10 ⁻¹	1,67
	100	5,56×10 ⁻¹	1,39
Tensio-actif anionique	0,05	1,3×10 ⁻⁴	1,68
	0,2	5,3×10 ⁻⁴	1,38
	1,9	5,00×10 ⁻³	0,76
	10	2,63×10 ⁻²	0,70
Pure solution			0,55

IV.4.1 Influence du sel

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène obtenues dans les solutions de sel ramenées à celle obtenue dans l'eau, sont reportées sur la figure IV.10 en fonction des concentrations en sel. Il apparaît que les valeurs mesurées des coefficients de diffusion de l'oxygène en présence de sel, diminuent de 40% avec l'augmentation de la concentration (0-100 g.L⁻¹).

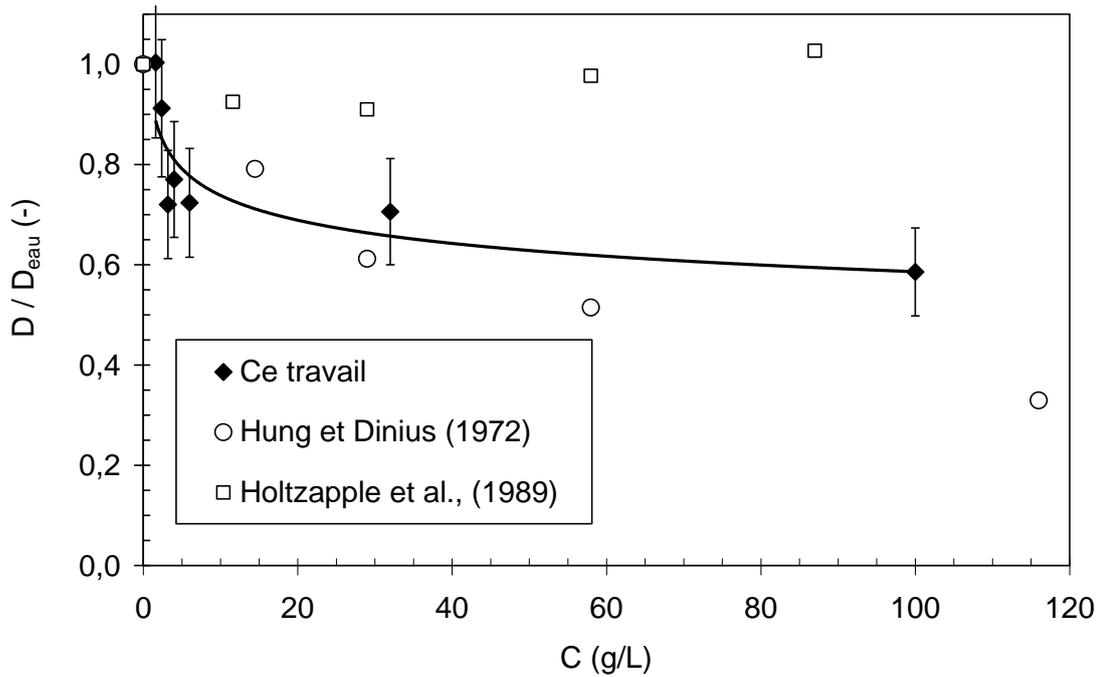


Figure IV.10 Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction des concentrations de sel

Nos valeurs de coefficient de diffusion de l'oxygène sont comparées sur la figure IV.10, à celles obtenues expérimentalement par Hung et Dinius (1972) et modélisées par Holtzapple et al., (1989). Elles sont soit inférieures soit supérieures aux leurs, mais elles restent du même ordre de grandeur.

Parce que les relations générales pour prédire la diffusivité des gaz dissous dans les solutions électrolytiques ne sont pas encore homogènes dans la littérature, plusieurs corrélations ont été proposées :

$$D = D_{eau} \cdot (1 - k \cdot \sqrt{C}) \quad (IV.5)$$

$$D = D_{eau} \cdot (1 - A \cdot C) \quad (IV.6)$$

$$\frac{D}{D_{eau}} - 1 = \frac{B}{1 + r} \cdot C \quad (IV.7)$$

Où k et A sont les constantes empiriques de Hung et Dinius (1972) et de Ratcliff et Holdcroft (1963) respectivement. B est le coefficient de viscosité de Jones et Dole et r est l'énergie d'activation de Rodolsky et Amer (1958).

Dans ce travail, ces corrélations ne donnent pas de résultats satisfaisants si on les corrèle à nos valeurs expérimentales par la méthode des moindres carrés.

L'application de l'équation IV.5 à nos données expérimentales conduit à une valeur de constante k égale à 0,058 et 0,44 (déviations standard de 36%) si l'on considère respectivement les concentrations

en sel exprimées en g.L^{-1} et en mole.L^{-1} . La valeur de 0,44 obtenue lorsque l'unité de concentration est exprimée en mol.L^{-1} , est bien en accord avec celle égale à 0,452 rapportée par Hung et Dinius (1972).

Cependant, pour les solutions de sel, la variation relative de D/D_{eau} par rapport à la variation de concentration en sel exprimée en g.L^{-1} , peut être mieux décrite (standard déviation de 6,5%) si l'on choisit l'équation IV.8:

$$D = D_{\text{eau}} \cdot \left(1 - k_{(8)} \cdot C^{n_{(8)}}\right) \quad (\text{IV.8})$$

Où $k_{(8)}$ et $n_{(8)}$ sont les coefficients empiriques reportés dans le tableau IV.4.

IV.4.2 Influence du glucose

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène obtenues dans les solutions de glucose ramenées à celle obtenue dans l'eau, sont reportées sur la figure IV.11 en fonction des concentrations en glucose. Il apparaît que les valeurs mesurées des coefficients de diffusion de l'oxygène en présence de glucose, diminuent de 30% avec une augmentation de la concentration de 0 à 100 g.L^{-1} pour atteindre la valeur de $1,39 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 100 g.L^{-1} .

La tendance observée sur la figure IV.11 est la même que celle décrite par Van Stroe-Biezen et al., (1993) qui ont mesuré le coefficient de diffusion de l'oxygène dans une solution de glucose, par une méthode électrochimique. Ils ont trouvé que la diminution du coefficient de diffusion atteint 26% lorsque la concentration de glucose varie de 0 à 100 g.L^{-1} dans leur milieu de fermentation.

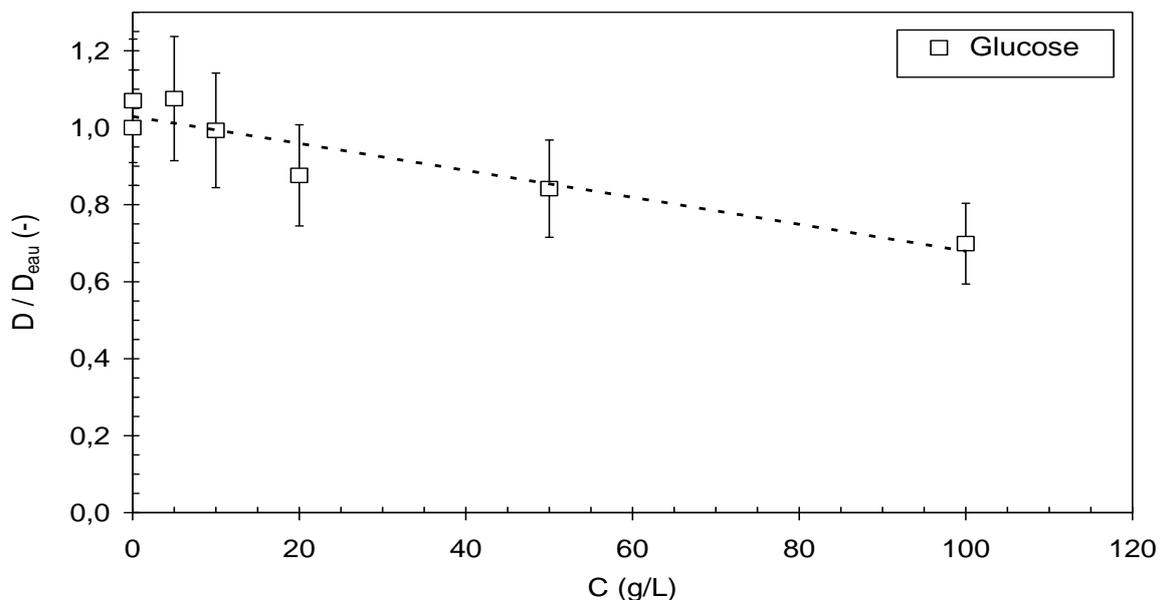


Figure IV.11 Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction des concentrations en glucose

L'augmentation de viscosité de la solution de glucose avec l'augmentation de la concentration (Figure IV.1) est responsable de la diminution du coefficient de diffusion. Sur la figure IV.12, les valeurs relatives de coefficient de diffusion de l'oxygène sont reportées par rapport à l'inverse de la viscosité. Comme prévu par l'équation de Stokes-Einstein et la corrélation de Wilk et Chang (1955), elles varient de façon inversement proportionnelle à la viscosité.

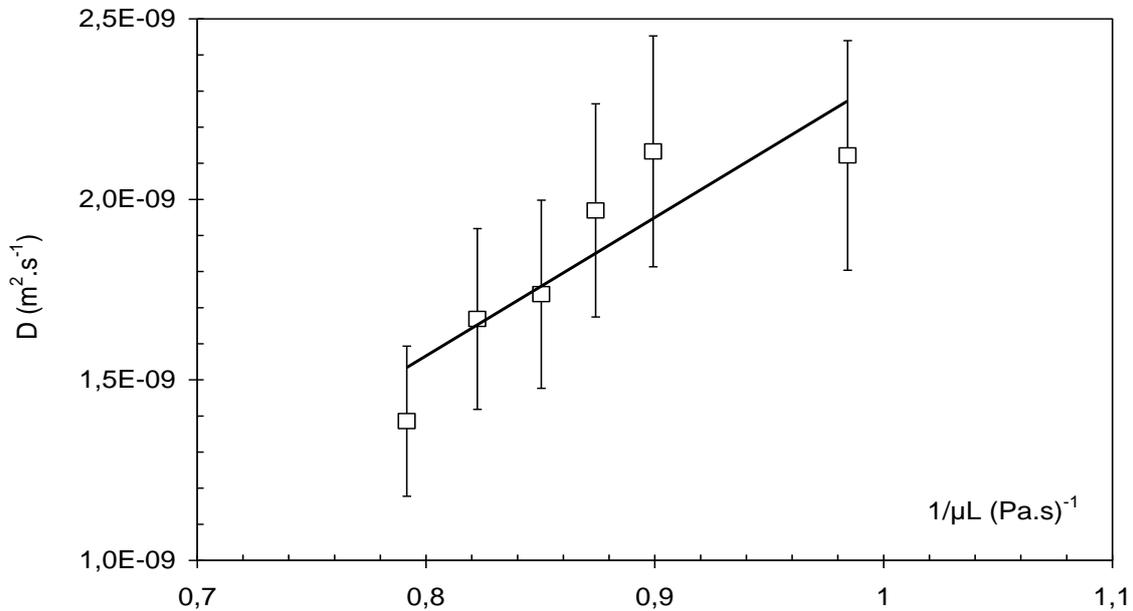


Figure IV.12 Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction de la viscosité de la solution de glucose

La variation relative de D/D_{eau} en fonction de la concentration de glucose est bien corrélée par l'équation IV.8 utilisée précédemment pour les solutions de sel ; la déviation standard correspondante est égale à 3,4%. La variation relative de D/D_{eau} observée en fonction de la concentration atteint 30% pour une valeur de concentration égale à 100 g.L^{-1} .

Le tableau IV.4 présente les coefficients empiriques $k_{(8)}$ et $n_{(8)}$ obtenus pour les différentes solutions étudiées. La valeur de $k_{(8)}$ est inférieure aux valeurs obtenues avec les autres solutions et la valeur de $n_{(8)}$ est supérieure aux valeurs de $n_{(8)}$ obtenues avec les autres solutions.

Il est aussi possible d'introduire une autre façon d'exprimer l'effet de la concentration sur le coefficient de diffusion, en utilisant le modèle proposé par Schumpe et al., (1978), pour décrire l'effet d'un électrolyte sur le coefficient de diffusion :

$$\log\left(\frac{D}{D_{\text{eau}}}\right) = -k_{(9)} \cdot C \quad (\text{IV.9})$$

Où la constante $k_{(9)}$ est similaire à la constante de Sechenov lorsque l'on considère la solubilité plutôt que la concentration dans l'équation IV.5.

La constante de Sechenov dépend des paramètres suivants: nature de la phase gazeuse, température et espèces présentes dans la solution. Elle peut donc être calculée à partir de la constante ionique des ions et de la force ionique de la solution. Schumpe et al., (1979) ont appliqué ce modèle de prédiction du coefficient de diffusion aux solutions contenant des substances organiques comme le méthanol, l'éthanol, le propane ou le glycérol. Ils ont trouvé que les valeurs de la constante de Sechenov variaient entre 0,1 et 0,4 lorsque l'unité des concentrations C est exprimée en mol.L^{-1} . L'application de l'équation IV.9 à nos données expérimentales conduit à une valeur de $k_{(g)}$ égale à 0,28 ; la déviation standard associée est de 12%. Cette valeur de la constante est du même ordre de grandeur que celle de la constante de Sechenov identifiée en utilisant les solubilités. Ce parallèle solubilité/concentration pourrait suggérer un effet similaire de la concentration en glucose et de sa solubilité sur le coefficient de diffusion de l'oxygène. D'autres types de composés organiques devraient être testés pour justifier cette hypothèse.

IV.4.3 Influence de tensio-actif

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène obtenues dans les solutions de tensio-actifs ramenées à celle obtenue dans l'eau, sont reportées sur la figure IV.13 en fonction des concentrations en tensio-actifs. Il apparaît que les valeurs mesurées des coefficients de diffusion de l'oxygène en présence de tensio-actifs, diminuent de 65% avec l'augmentation de la concentration de 0 à 10 g.L^{-1} pour atteindre la valeur de $0,55 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque le tensio-actif est pur (Hébrard et al., 2009). Pour la concentration micellaire critique ($1,9 \text{ g.L}^{-1}$), le coefficient de diffusion de l'oxygène est à peu près égal à $0,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit 0,4 fois la valeur de l'eau pure.

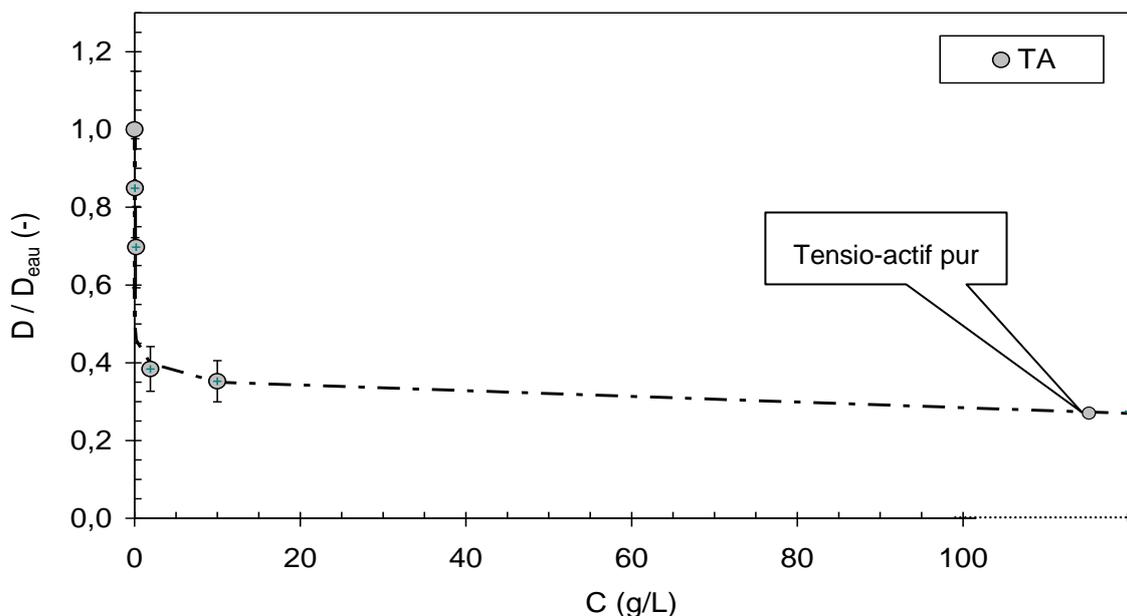


Figure IV.13 Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction des concentrations en tensio-actif

La diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène avec la concentration en tensio-actifs est très soudaine. Elle correspond à une colonisation très rapide de l'interface par les tensio-actifs lorsque la concentration augmente. Le dessin présenté sur la figure IV.14 représente schématiquement la colonisation progressive de l'interface par les tensio-actifs, suivie d'une accumulation qui conduit à la formation de couches superposées. Dans ces conditions de concentration, la CMC est atteinte, la solution offre une résistance au transfert qui correspond à celle de la solution de tensio-actif pure. D'après les résultats de la figure IV.13, les coefficients de diffusion associés sont alors similaires, ils correspondent à des résistances au transfert similaires.

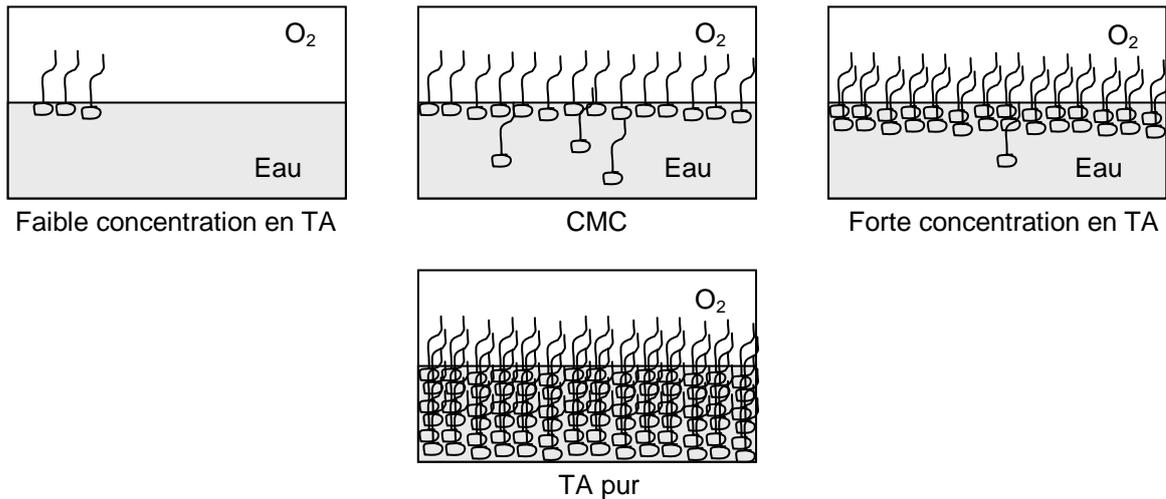


Figure IV.14 Schéma de colonisation progressive de l'interface par les tensio-actifs (TA)

Les temps de manipulation associés à la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène à l'interface libre sont supérieurs à quelques heures, la stabilité du phénomène de colonisation de l'interface par les tensio-actifs peut donc être considérée comme instantanée. Donc la mesure du coefficient de diffusion est ici indépendante du temps.

La variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en tensio-actif peut être modélisée par l'équation IV.10 ou équation de puissance :

$$\frac{D}{D_{eau}} = -k_{(10)} \cdot C^{n_{(10)}} \quad (IV.10)$$

Avec $k_{(10)} = 0,512$ et $n_{(10)} = -0,15$ (déviati on standard de 6%)

Dans le cas des solutions de tensio-actifs, le lien entre diffusion et concentration est corrélé au phénomène de recouvrement de l'interface et aux valeurs très faibles du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution pure.

IV.4.4 Comparaison des valeurs obtenues pour les différentes solutions

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène obtenues dans les solutions de sel, de glucose et de tensio-actifs ramenées à celle obtenue dans l'eau, sont reportées sur la figure IV.15 en fonction des concentrations.

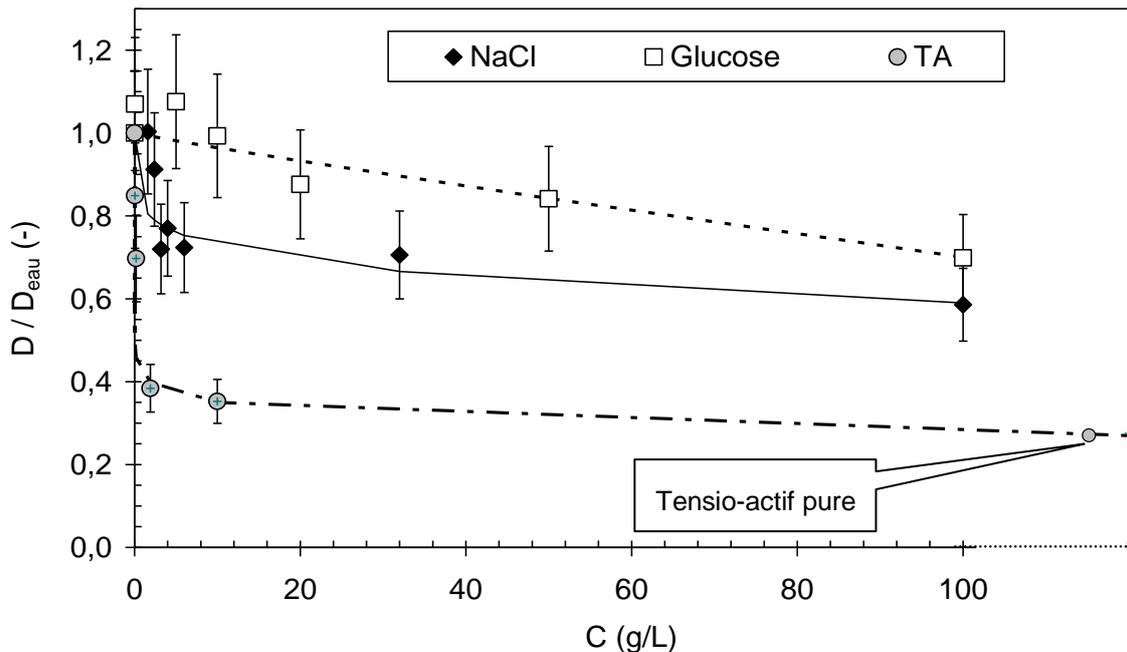


Figure IV.15. Variations des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction de concentrations pour les différentes solutions étudiées.

La comparaison des résultats obtenus montre que le type de substance introduit dans la solution, influence la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène et son taux de variation par rapport à la concentration. Les mécanismes contrôlant la réduction du coefficient de diffusion sont certainement différents et fonction de la nature du composé ajouté qui peut induire une modification de la force ionique de la solution, de son encombrement moléculaire, de sa viscosité, de son affinité vis-à-vis du soluté. Cependant, quelle que soit la nature des trois composés testés, l'effet de concentration tend à diminuer la valeur des coefficients de diffusion.

Pour quantifier les tendances observées, le modèle décrit par l'équation IV.8 a été utilisé.

Les valeurs de $k_{(8)}$ et $n_{(8)}$ obtenues sont reportées pour les trois types de solution dans le tableau IV.4. Les déviations standards observées sont comprises entre 3,4 et 13,6%. Il apparaît que les valeurs de $k_{(8)}$ et $n_{(8)}$ sont dépendantes de la nature du composé introduit. Les valeurs obtenues pour le tensio-actif sont cependant très différentes de celles obtenues avec le sel et le glucose.

Tableau IV.4. Coefficient empirique de l'équation. IV.8

$$\frac{D}{D_{eau}} = 1 - k_{(g)} \cdot C^{n_{(g)}} \text{ [Eq. IV.8]}$$

	$k_{(g)}$	$n_{(g)}$	Déviatiou standard (%)
Sel (NaCl)	0,179	0,180	6,5
Glucose	0,0046	0,907	3,4
Tensio-actif	0,584	0,047	13,6

IV.5 Influence de la qualité physico-chimique du liquide sur le coefficient de transfert de matière mesuré sur un train de bulles

La détermination du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L repose sur la séparation du $k_L a$ et du a . Cette partie présente les valeurs de $k_L a$ obtenues pour les différents types de solution étudiés. Les valeurs de k_L sont ensuite calculées en considérant les valeurs d'aires interfaciales présentées au paragraphe IV.2 relatif à l'hydrodynamique des bulles. Les valeurs de k_L obtenues seront commentées pour chaque composé puis comparées entre elles. Une modélisation empirique sera ensuite proposée.

IV.5.1 Présentation des valeurs de $k_L a$ obtenues sur le train de bulles

Les coefficients volumiques de transfert de matière $k_L a$ obtenus avec les échantillons étudiés sont présentés sur la figure IV.16 en fonction des concentrations.

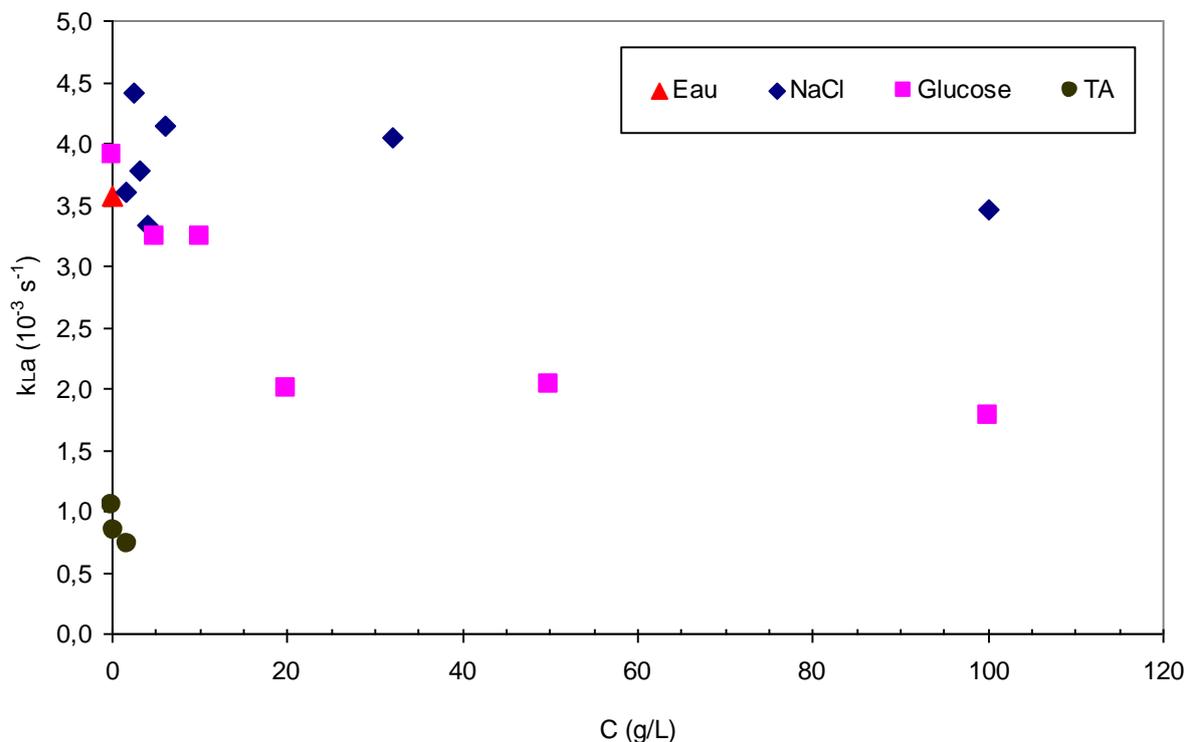


Figure IV.16. Variation du coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$ en fonction des concentrations pour les différentes phases liquides

Il apparaît sur la figure IV.16, que les solutions de glucose et de tensio-actif donnent des valeurs de coefficients volumiques de transfert de matière $k_L a$ inférieures à celles obtenues avec de l'eau pure. Les mécanismes contrôlant la réduction du $k_L a$ sont certainement différents et fonction de la nature du composé ajouté qui peut induire une modification simultanée du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L et de l'aire interfaciale d'échange a .

La figure IV.7 reporte les aires interfaciales d'échange obtenues en fonction des concentrations, pour les différents types de solutions étudiés. Pour les solutions de glucose, toutes les valeurs de l'aire interfaciale d'échange sont égales à celles obtenues avec de l'eau pure. La réduction du coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$ observée pour les solutions de glucose est donc due à une diminution du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L . Dans le cas des solutions de tensio-actifs, les valeurs de l'aire interfaciale d'échange diminuent avec l'augmentation de la concentration. Pour les solutions de tensio-actifs, la réduction du coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$ est donc due à la diminution simultanée du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L et de l'aire interfaciale d'échange a .

A l'inverse, la solution de sel donne des valeurs de coefficients volumiques de transfert de matière $k_L a$ légèrement supérieures à celle obtenues avec de l'eau pure. En accord avec la figure IV.7, les valeurs de l'aire interfaciale obtenues avec la solution de sel sont légèrement supérieures à celle obtenue avec de l'eau pure. Pour les solutions de sel, le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L et l'aire interfaciale d'échange a sont donc responsables de la légère augmentation du coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$.

Les solutions de sel, glucose et tensio-actif influencent donc les valeurs des coefficients volumiques de transfert de matière $k_L a$ et pour chaque type de solution, l'effet de la concentration est important. Les différences observées entre chaque type de solution, soulignent aussi le rôle majeur de la nature chimique du « solvant » sur le coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$.

IV.5.2 Coefficient de transfert de matière côté liquide

Les coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) obtenus avec les échantillons étudiés sont présentés dans la figure IV.17. Toutes les solutions donnent des valeurs de (k_L) inférieures à celle obtenue avec de l'eau pure. Les solutions avec sel, glucose et tensio-actif influencent donc les valeurs des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L), et pour chaque type de solution, l'effet de la concentration est important. Les différences observées entre chaque type de solution, soulignent aussi le rôle majeur de la nature chimique du « solvant » sur le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L). L'influence de chaque composé sur le coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) sera ensuite détaillée.

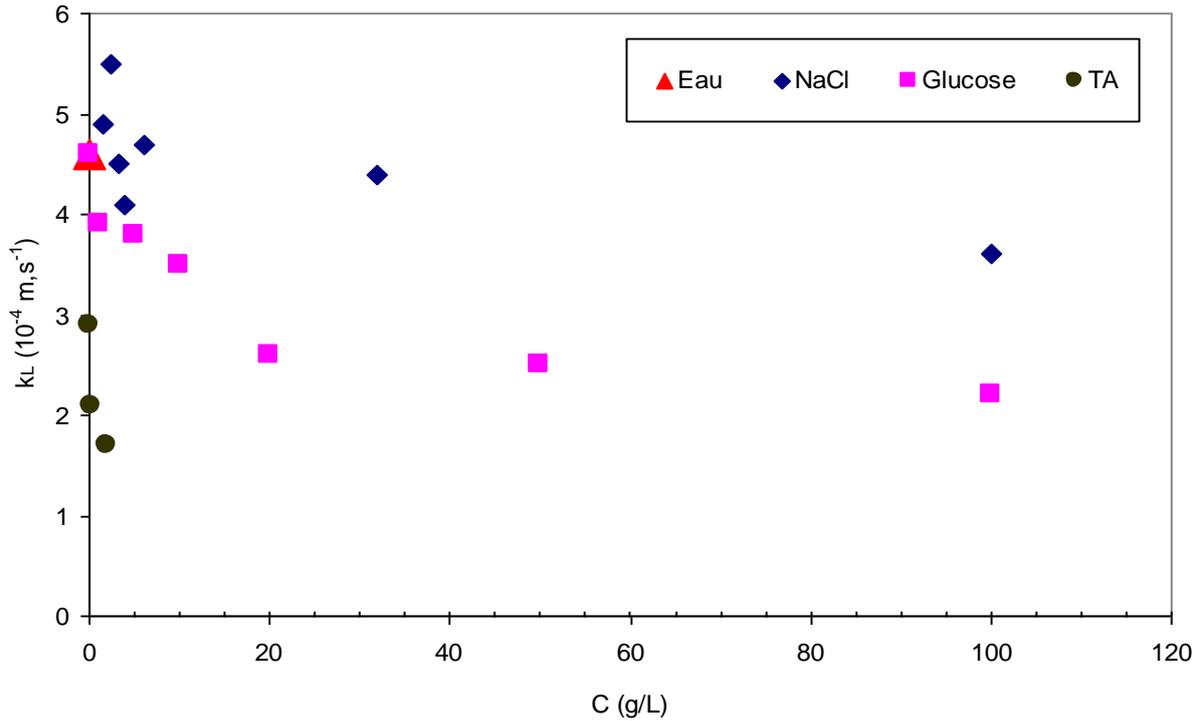


Figure. IV.17. Variation du coefficient de transfert de matière k_L en fonction des concentrations pour les différentes phases liquides

IV.5.2.1 Influence du glucose

Il apparaît sur la figure. IV.17 que les valeurs des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L mesurées en présence de glucose, diminuent de 53% avec une augmentation de la concentration de 0 à 100 g.L⁻¹ pour atteindre la valeur de $2,2 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹ à 100 g.L⁻¹.

Les valeurs des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L obtenues dans les solutions de glucose ramenées à celle obtenue dans l'eau, sont reportées sur la figure IV.18 en fonction des concentrations en glucose.

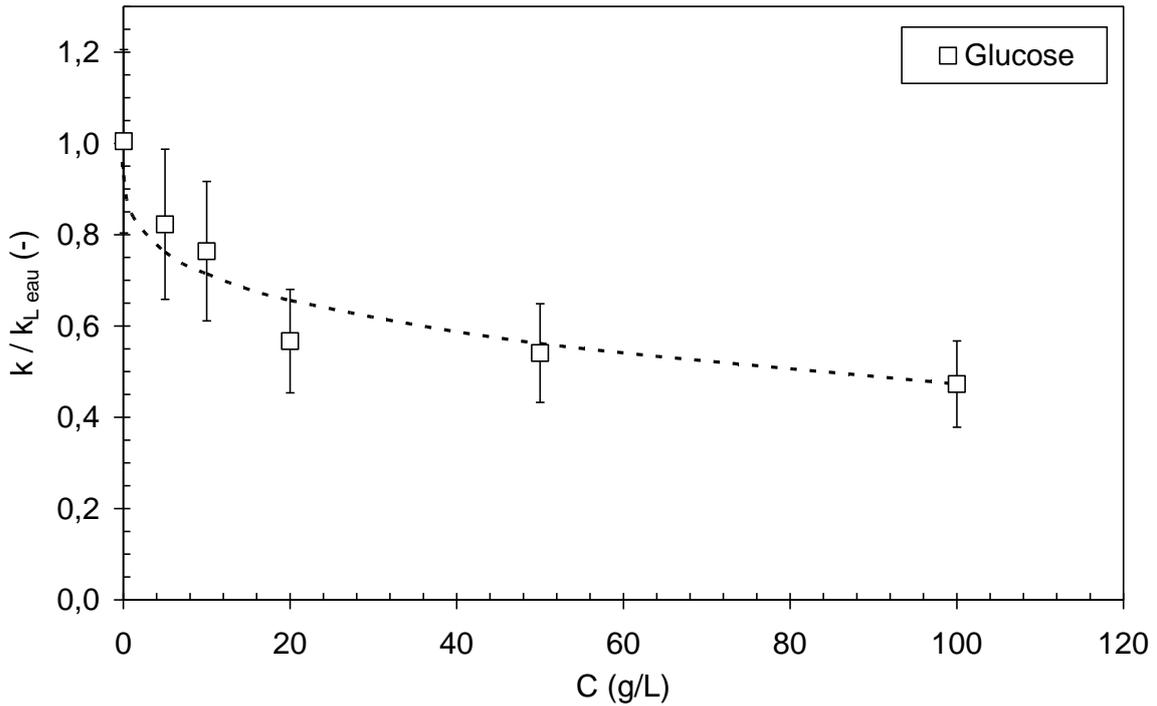


Figure. IV.18 Variation relative des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) en fonction des concentrations en glucose

La diminution du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L avec les concentrations de glucose, peut être décrite par les mêmes relations que celles utilisées pour décrire les variations des coefficients de diffusion vis-à-vis des concentrations en glucose (équations IV.8 et IV.10) :

$$\frac{k_L}{k_{L,water}} = 1 - k_{(11)} \cdot C^{n_{(11)}} \quad (IV.11)$$

et

$$\frac{k_L}{k_{L,water}} = k_{(12)} \cdot C^{n_{(12)}} \quad (IV.12)$$

Où $k_{(11)}$, $n_{(11)}$, $k_{(12)}$ et $n_{(12)}$ sont des coefficients empiriques présentés dans le tableau. IV.5.

Il est important de remarquer que les coefficients $k_{(11)}$ et $n_{(11)}$ identifiés par ajustement aux valeurs expérimentales de k_L sont différents de ceux qui ont été trouvés pour décrire le taux de variation des coefficients de diffusion D/D_{eau} (Tableau IV.4). De plus, l'ajustement des données expérimentales aux équations IV.11 et IV.12 conduit à des valeurs de déviation standard plus favorables à l'équation IV.11. La relation de type Sechenov associée à l'équation IV.9 n'est pas adaptée pour les coefficients de transfert côté liquide k_L .

IV.5.2.2 Influence du sel

Les figures IV.17 et IV.19, montrent que dans le cas de la solution de sel, la variation des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L vis-à-vis de la concentration est plus faible que pour celle du glucose. Il apparaît ainsi que les valeurs mesurées des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L en présence de sel, diminuent de 21% avec une augmentation de la concentration de 0 à 100 g.L⁻¹ pour atteindre la valeur de $3,6 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹ à 100 g.L⁻¹.

Ces résultats montrent aussi qu'aux faibles concentrations de sel ($C_{sel} \leq 2,4$ g.L⁻¹), les valeurs de k_L sont supérieures à celles de l'eau. De plus, aux faibles valeurs de concentration, les mesures ont été réalisées trois fois avec beaucoup d'attention et elles sont reproductibles.

Cependant la valeur de variation est comprise dans l'intervalle d'incertitude ($\pm 20\%$) défini précédemment dans la partie validation des méthodes de mesure (IV.3.2), il est donc difficile d'essayer d'interpréter cette variation.

Les valeurs des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) obtenues dans les solutions de sel ramenées à celle obtenue dans l'eau, sont reportées sur la figure IV.19 en fonction des concentrations en sel.

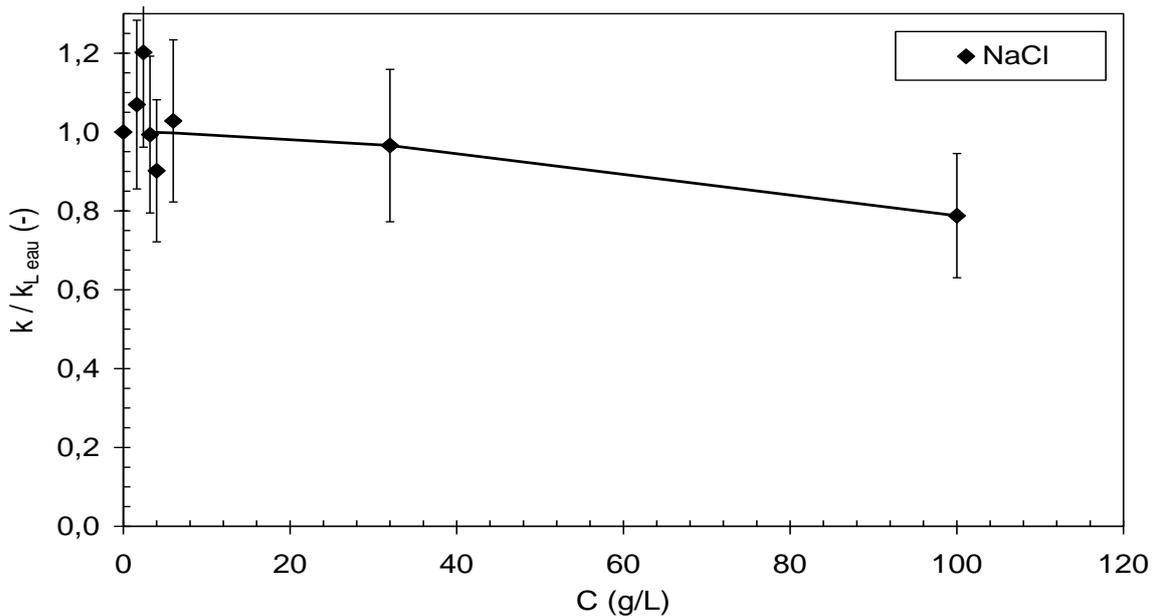


Figure. IV.19 Variation relative des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) en fonction des concentrations en sel

Pour les solutions de sel ayant des concentrations supérieures à 2,4 g.L⁻¹, l'équation IV.11 est utilisée pour décrire le taux de variation de $k_L/k_{L_{eau}}$ reporté sur la figure IV.19. Les déviations standards obtenues sont de 3%, les coefficients $k(11)$ et $n(11)$ associés sont déterminés et présentés dans le tableau IV.5. Ils diffèrent nettement de ceux utilisés pour décrire la variation de D/D_{eau} en fonction de

la concentration en sel. Il est à noter que ni l'équation IV.12, ni l'équation IV.5 ne sont adaptées à la description de la variation de k_L vis-à-vis de la concentration de sel.

IV.5.2.3 Influence du tensio-actif

Il apparaît sur les figures IV.17 et IV.20, que les valeurs mesurées des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L , diminuent fortement en présence de tensio-actif, avec une diminution constatée de 63% lorsque la concentration augmente de 0 à 1,9 g.L⁻¹ pour atteindre une valeur de k_L égale à 1,7x10⁻⁴ m.s⁻¹ à 100 g.L⁻¹.

Les valeurs des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) obtenues dans les solutions de tensio-actifs ramenées à celle obtenue dans l'eau, sont reportées sur la figure IV.20 en fonction des concentrations en tensio-actif.

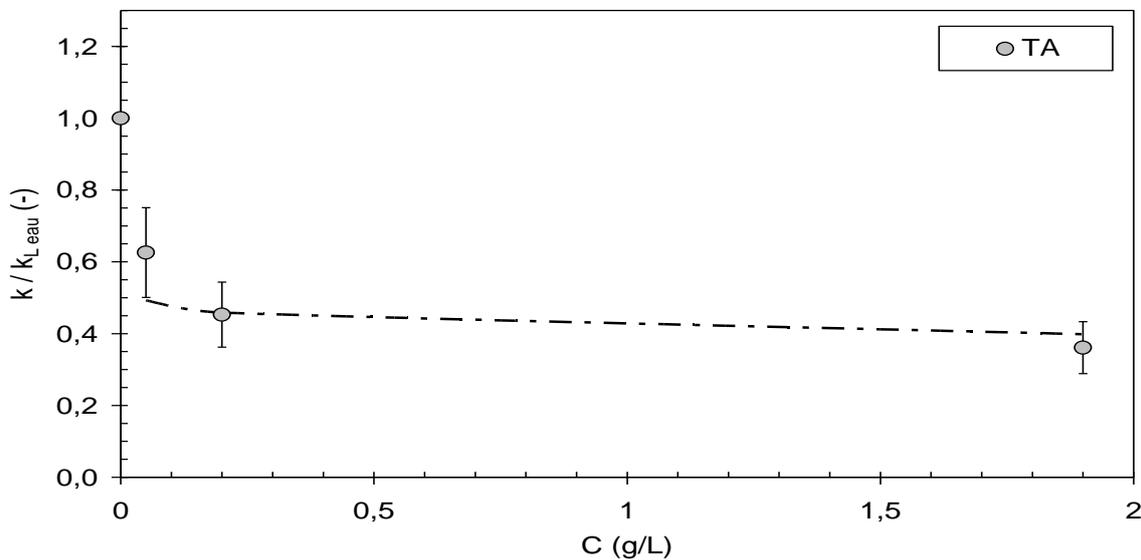


Figure. IV.20. Variation relative des coefficients de transfert de matière côté liquide (k_L) en fonction des concentrations en tensio-actifs

Concernant les solutions de tensio-actifs, l'impact de la concentration sur k_L est plus significatif que pour les autres substances. Contrairement aux solutions de sel et de glucose, le taux de variation de $k_L/k_{L,eau}$, reporté sur la figure IV.20 en fonction des concentrations de tensio-actif, peut être modélisé par l'équation IV.11. Dans ce cas, la déviation standard est égale à 11% et les coefficients $n_{(11)}$ et $k_{(11)}$ sont les mêmes que ceux obtenus pour la modélisation des coefficients de diffusion. Comme autre alternative à la modélisation des coefficients de transfert en présence de tensio-actifs, l'équation IV.12 permet d'identifier les coefficients $n_{(12)}$ et $k_{(12)}$ pour une déviation standard égale à 5% (Tableau IV.5).

IV.5.2.4 Comparaison des valeurs obtenues pour les différentes solutions

Les valeurs des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L obtenues dans les solutions de sel, de glucose et de tensio-actifs ramenées à celle obtenue dans l'eau, sont reportées sur la figure IV.21 en fonction des concentrations.

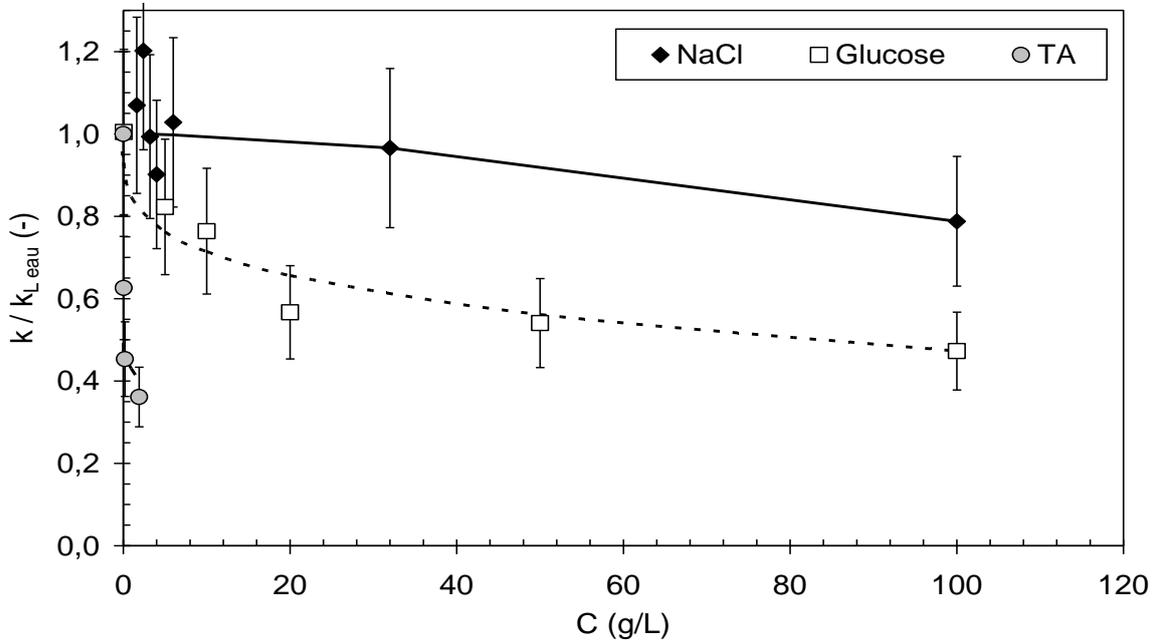


Figure. IV.21. Les coefficients de transfert de matière en fonction des concentrations

La comparaison des résultats obtenus montre clairement l'effet des substances introduites dans la solution sur la résistance de transfert de matière côté liquide. De plus, pour les solutions étudiées dans ce travail, il apparaît que les relations modélisant les variations de $k_L/k_{L,eau}$ et de D/D_{eau} vis-à-vis des concentrations sont de la même forme que l'équation IV.11 ou l'équation IV.12 respectivement pour les solutions de sel ou de glucose et les solutions de tensio-actifs. Seules les valeurs des coefficients empiriques k et n diffèrent. Par conséquent, il devient intéressant de prêter une attention particulière à l'établissement de corrélations entre $k_{L,medium}/k_{L,eau}$ et D_{medium}/D_{eau} .

Tableau. IV.5. Valeurs de k et n relatives aux équations IV.11 et IV.12 permettant la modélisation des coefficients de transfert obtenus pour les différentes solutions testées.

	$\frac{k_L}{k_{L,eau}} = 1 - k_{(11)} C^{n_{(11)}} \text{ [Eq. IV.11]}$			$\frac{k_L}{k_{L,eau}} = k_{(12)} C^{n_{(12)}} \text{ [Eq. IV.12]}$		
	$k_{(11)}$	$n_{(11)}$	déviati standard (%)	$k_{(12)}$	$n_{(12)}$	déviati standard (%)
Sel (NaCl)	$1,34 \times 10^{-4}$	1,599	2,9	-	-	-
Glucose	0,155	0,266	5,1	0,826	-0,098	16
Tensio-actif	0,584	0,047	11	0,386	-0,15	5

IV.6 Corrélation existant entre les coefficients de transfert de matière côté liquide et les coefficients de diffusion de l'oxygène

La figure IV.22 présente les variations des coefficients de transfert de matière côté liquide mesurés via un train de bulle, en fonction des coefficients de diffusion de l'oxygène estimés séparément (interface libre) pour les différentes solutions étudiées. La valeur du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L de l'eau pure égale à $4,6 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ sera considérée comme référence. Elle correspond à celle présentée par Roustan et al., (2003), dans des conditions similaires. Les résultats reportés sur les figures IV.15 et IV.21 ont montré que l'ajout croissant de glucose, sel ou tensio-actifs diminuait parallèlement les valeurs de D et k_L . Cette diminution simultanée du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L et du coefficient de diffusion de l'oxygène D vis-à-vis de la concentration se retrouve clairement sur la figure IV.22. En effet les valeurs de k_L apparaissent sur la figure IV.22 directement corrélées aux valeurs de D . Cette corrélation établie entre les deux grandeurs k_L et D souligne donc l'importance du calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène en milieu complexe pour prédire correctement le coefficient de transfert côté liquide k_L .

Il est important de noter que pour la solution de sel (sauf la plus concentrée), les caractéristiques physico-chimiques de l'eau pure (ρ_L , μ_L , σ_L) sont conservées de même que les conditions hydrodynamiques contrôlant la génération des bulles (Re_B). La réduction du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L peut donc être attribuée qu'à la modification du coefficient de diffusion de l'oxygène associée à une augmentation du nombre de Schmidt (Tableau IV.6).

Dans le cas de la solution de glucose, les caractéristiques physico-chimiques diffèrent ; la viscosité et la masse volumique augmentent avec la concentration de glucose. Les conditions hydrodynamiques locales autour de la bulle (Re du tableau IV.6) évoluent donc avec la viscosité même si les diamètres de bulle restent du même ordre de grandeur (3,1 à 3,9 mm de diamètre). Dans le cas du glucose, les paramètres qui contrôlent le transfert de matière côté liquide, impliquent donc simultanément les mécanismes de diffusion de l'oxygène et les effets de la turbulence à l'interface.

Pour les solutions de tensio-actifs, la tension superficielle diminue avec la concentration mais la masse volumique et la viscosité restent stables. Toutefois, les nombres de Reynolds restent presque constants pour toutes les concentrations. Donc, dans les cas des tensio-actifs, le seul responsable de la réduction du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L est le coefficient de diffusion de l'oxygène qui diminue avec la concentration.

Dans l'état actuel de nos résultats, la généralisation de la modélisation décrivant la variation du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L avec le coefficient de diffusion de l'oxygène D est donc prématurée. En effet, les incertitudes expérimentales sur les deux paramètres k_L et D sont trop élevées et le nombre de substances étudiées est insuffisant pour couvrir tous les domaines

représentatifs (solutions électrolytiques, organiques et contenant des tensio-actifs). Aucune relation liant les nombres adimensionnels de Sh , Re et Sc n'est donc proposée. Cependant, les résultats de ce travail soulignent l'importance de mesurer correctement les coefficients de diffusion de l'oxygène en milieu complexe, ils montrent aussi que la variation du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L avec le coefficient de diffusion de l'oxygène D est fortement corrélée à la nature des composés présents dans l'eau.

Par la suite, l'étude du coefficient de diffusion de l'oxygène dans des solutions complexes devra être poursuivie. Elle constituera une clé importante pour la compréhension et la modélisation des phénomènes de transfert de matière.

Tableau IV.6. Conditions hydrodynamiques contrôlant les bulles générées

	C (g.L ⁻¹)	d_B (mm)	f_B (Hz)	U_B (m.s ⁻¹)	Re_B (-)	Sc (-)	Sh (-)
Eau pure	0	3,9	40,3	0,29	1118	507	894
Sel (NaCl)	1,6	4,2	34	0,29	1187	505	1028
	2,4	4,0	35,6	0,30	1183	555	1203
	3,2	3,9	41,7	0,30	1154	703	1227
	4	3,5	55,5	0,29	1001	657	933
	6	3,7	44,6	0,29	1080	698	1221
	32	3,6	50,9	0,30	1089	703	1126
	100	3,1	79,0	0,29	964	810	956
Glucose	0,05	4,1	39,0	0,29	1146	481	887
	5	3,9	40,3	0,29	1003	523	682
	10	3,8	43,6	0,29	958	581	673
	20	3,5	55,8	0,32	844	674	517
	50	3,4	57,9	0,30	829	718	495
	100	3,4	61,9	0,30	823	881	522
Tensio-actif	0,05	5,16	22,7	0,22	1102	598	877
	0,2	5,29	20,3	0,22	1129	728	792
	1,9	5,17	22	0,22	1130	1322	1120

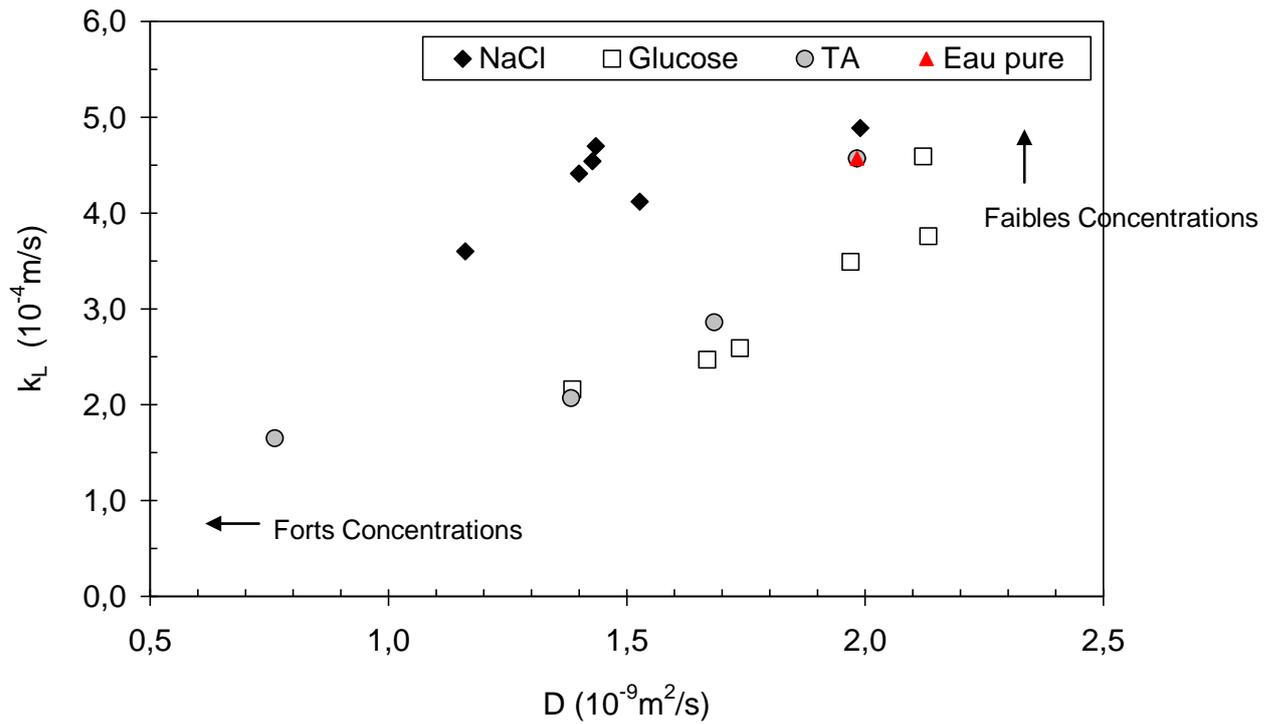


Figure. IV.22. Variations des coefficients de transfert de matière côté liquide (via un train de bulle) en fonction des coefficients de diffusion de l'oxygène pour les différentes solutions étudiées.

IV.7 Transfert de matière en réacteur biologique

Dans cette partie du travail, la méthode de mesure des coefficients de transfert de matière côté liquide développée précédemment est appliquée sur un réacteur biologique granulaire développé dans le cadre de la thèse de Wan (2009). L'objectif pour nous est d'évaluer la robustesse de la méthode appliquée sur un milieu réel et de mettre en valeur ses potentialités pour le suivi d'un réacteur biologique.

IV.7.1 Caractéristiques des phases liquide étudiées

Dans le travail de Wan (2009) l'influence de la période alimentaire pré-anoxique sur la formation de granules dans un SBAR (Sequencing Batch Airlift Reactor) est évaluée en modifiant au cours du temps les compositions des phases liquides alimentant les réacteurs (R1) et (R2) ainsi que les durées des phases d'aération et de décantation.

La figure IV.23 présente les concentrations d'ammonium, de nitrite et nitrate mesurées dans les surnageants des deux réacteurs étudiés. Il apparaît pour le réacteur (R1), pendant les périodes I et II, qu'une nitrification efficace permet l'élimination totale de l'ammonium en sortie. Cependant, en phase III (début à 80 jours), quand l'aération est poussée à 900 L.h^{-1} et le temps de décantation diminué à 10 min, l'ammonium et les nitrites commencent à s'accumuler à cause de la diminution du taux de nitrification.

Par contre, pour le réacteur (R2), la présence d'ammonium n'est pas détectée dans le surnageant pendant les périodes I, II et III. Pour le réacteur (R2), les périodes I et II sont similaires à celles du réacteur (R1) mais la période III est associée à une diminution de l'aération à 200 L.h^{-1} et le temps de décantation est maintenu égal à 30 minutes. La nitrification est donc opérationnelle sur toute la durée de l'expérience. Néanmoins, parce que la dénitrification est insuffisante pour éliminer les nitrates et les nitrites, des valeurs élevées de concentration en nitrites et nitrates sont observées dans les surnageant des périodes I, II et III.

L'évolution de la qualité des surnageants au cours du temps est donc fonction des deux réacteurs (R1) et (R2), elle peut influencer les performances de transfert de matière gaz/liquide. Le paragraphe suivant présentera donc les résultats relatifs aux valeurs de k_L obtenues sur les deux réacteurs au cours de leur fonctionnement.

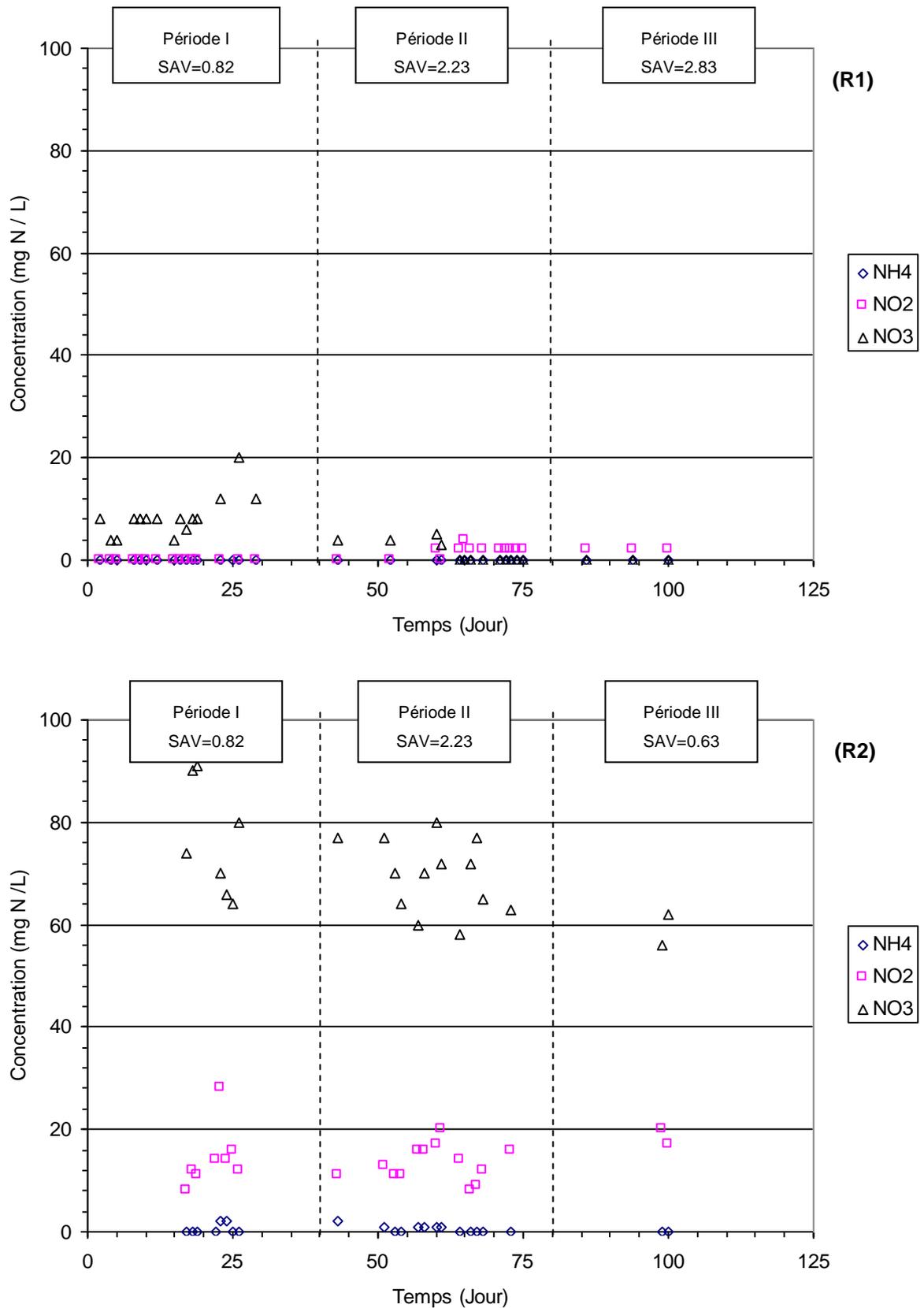


Figure. IV.23. Evolution temporelle de la concentration en ammonium, nitrite et nitrate dans le surnageant des réacteurs R1 et R2 respectivement

IV.7.2 Effet de la physico-chimie sur l'évolution temporelle de l'aire interfaciale et de la taille des bulles mesurées dans (R1) et (R2)

La figure IV.24 présente l'évolution temporelle de l'aire interfaciale (a) mesurée sur le pilote de la figure III. 12 pour un débit de gaz donné constant et différentes qualités de fluides : eau du réseau, influent d'entrée (R1 et R2) et surnageant (R1 et R2). Les valeurs de l'aire interfaciale obtenues avec l'eau du réseau sont comprises entre 6,5 et 7,5 m^{-1} . Le tableau IV.7 regroupe l'ensemble des paramètres ayant permis la mesure de (a) dans la colonne du pilote de la figure III.12 pour les différents types d'eau prélevés sur les deux réacteurs au 38^{ème} jour. Les valeurs obtenues sont différentes puisqu'elles varient de 5,8 à 7,9 m^{-1} mais ces variations ne peuvent pas être corrélées aux seules valeurs de tension superficielles mesurées qui varient faiblement, elles peuvent aussi dépendre de la fréquence de formation des bulles.

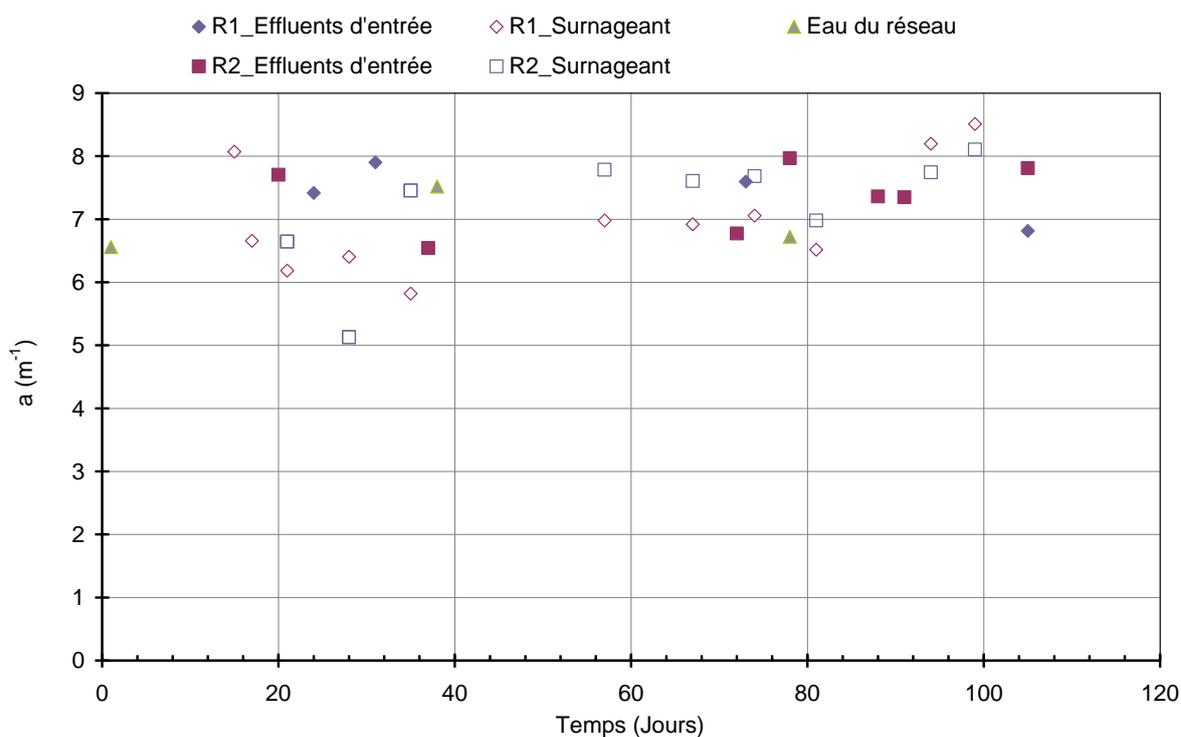


Figure. IV.24. Evolution temporelle de l'aire interfaciale pour les différentes qualités d'eau

Tableau IV.7. Valeurs de (a) mesurées au 38^{ème} jour et paramètres associés

	Aire interfaciale (m ⁻¹)	Tension de surface (mN.m ⁻¹)	Diamètre de bulle (mm)	Fréquence de formation f _B (s ⁻¹)	Vitesse d'ascension U _B (m.s ⁻¹)
Eau du réseau	7,5	72,1	3,9	38,5	0,27
Effluent d'entrée de R1	7,9	72,9	3,7	46,4	0,28
Effluent d'entrée de R2	6,5	72,5	4,2	31,7	0,28
Surnageant de R1	5,8	72,6	4,3	32,8	0,32
Surnageant de R2	7,4	72,4	4,2	34,2	0,28

IV.7.3 Effet de la physico-chimie sur le coefficient de transfert de matière

La figure IV.25 présente l'évolution temporelle du coefficient de transfert de matière coté liquide (k_L) mesurée pour l'influent des réacteurs R1 et R2 ainsi que pour le surnageant des réacteurs R1 et R2. Le coefficient de transfert de matière coté liquide (k_L) mesuré dans l'eau du réseau est de l'ordre de $4 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature (Painmanakul et al., 2005). Les valeurs de k_L mesurées pour l'influent d'entrée des réacteurs R1 et R2 à 20 jours sont inférieures à celles de l'eau ($k_L = 2 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$). La composition de la solution synthétique utilisée pour alimenter le réacteur biologique modifie donc le coefficient de transfert côté liquide k_L . La valeur de tension superficielle obtenue pour l'influent d'entrée des réacteurs R1 et R2 (Tableau IV.7) ne permet pas de justifier la diminution de k_L par l'effet des tensio-actifs sur le coefficient de diffusion (Hébrard et al., 2009). L'effet de charge en DCO de l'influent sur les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène est plus probable. Jamnongwong et al., (SFGP 2009) ont constaté un effet direct de la concentration en glucose sur le coefficient de diffusion de l'oxygène. Pour les valeurs de k_L relatives au surnageant du réacteur R2, on constate une nette diminution de k_L après 80 jours. Cette variation correspond à une variation de fonctionnement opérée sur le réacteur R2 après 80 jours, l'aération ayant été fortement diminuée à charge constante. Au même moment l'aération du réacteur R1 a été augmentée parallèlement à une augmentation de la charge. La cinétique d'élimination de la DCO dans le réacteur R2 étant alors plus faible, une augmentation de la charge restante en fin de cycle pourrait expliquer une telle diminution de k_L .

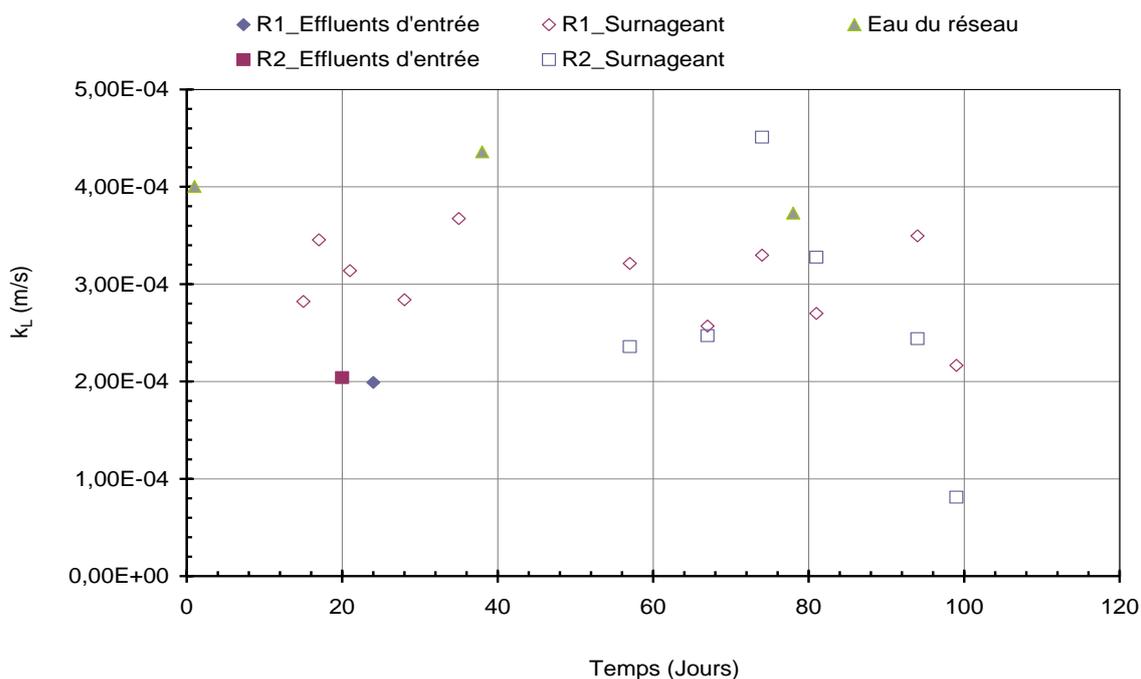


Figure IV.25. Evolution temporelle du coefficient de transfert de matière coté liquide k_L dans un réacteur biologique

La méthode de mesure du coefficient de transfert côté liquide k_L sur le réacteur granulaire a été mise en œuvre dès le début de la thèse pour pouvoir disposer du réacteur biologique granulaire. Son application s'est avérée délicate et lourde à mettre en œuvre pour suivre régulièrement les évolutions du réacteur biologique. L'absence de mesure du coefficient de diffusion ne permet pas de justifier les hypothèses émises pour expliquer la diminution de k_L observée après 80 jours dans le réacteur (R2). Néanmoins, le suivi des deux réacteurs biologiques nous a permis de percevoir l'intérêt de mesurer au cours du temps l'évolution des caractéristiques physico-chimiques du surnageant pour analyser leurs répercussions sur les performances de transfert gaz/liquide des réacteurs biologiques.

IV.8 Transfert de matière sur l'eau des sites d'Ingwiller et de Trugny

Dans cette partie du travail, les méthodes de mesure des coefficients de transfert de matière côté liquide et du coefficient de diffusion de l'oxygène développées précédemment sont appliquées sur des eaux utilisées pour la qualification par le CEMAGREF des performances d'aération de nouvelles stations d'épuration de traitement d'eaux résiduaires urbaines. L'objectif pour nous est d'évaluer comme précédemment la robustesse de nos méthodes sur un milieu réel et de mettre en valeur leurs potentialités.

IV.8.1 Caractéristiques des phases liquide étudiées

Dans ce travail, les échantillons ont été prélevés pour nous par le CEMAGREF sur les sites de Trugny et Ingwiller pour la qualification des performances d'aération de ces stations d'épuration. La qualification est réalisée par application de la norme prEN 12255-15 (2004) sur le bassin d'aération fonctionnant avec de l'eau claire. Cette eau peut être de l'eau de nappes phréatiques, de l'eau de rivière ou de l'eau du robinet. Les eaux prélevées sur les deux sites ont une apparence un peu jaune et claire. Les échantillons ont été apparemment prélevés après l'application de la norme prEN qui permet l'obtention des valeurs de $k_L a$, soit après introduction d'une importante quantité de sulfite de sodium nécessaire à la désoxygénation de l'eau. L'origine de l'eau ne nous a pas été précisée et les échantillons ont transité sur une période relativement longue durant l'été. La figure IV.26 présente les valeurs de tension superficielle des échantillons prélevés. Les valeurs de tension superficielle mesurées sur les deux sites sont moins élevées que celle de l'eau du robinet et les valeurs de tension superficielle obtenues sur le site d'Ingwiller sont plus faibles que celles du site de Trugny. Il est difficile de justifier ces différences sans connaître précisément l'origine des eaux.

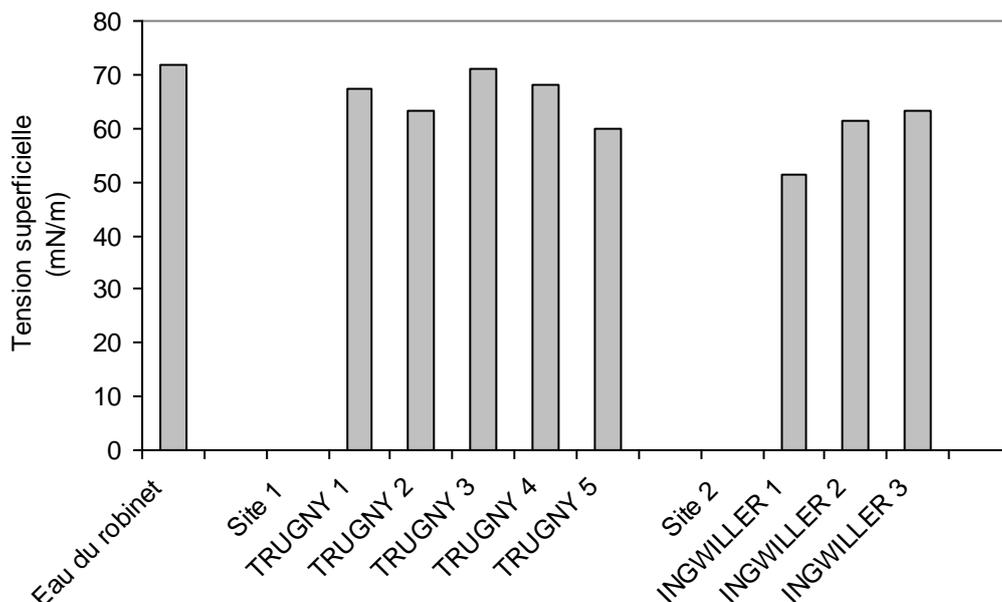


Figure IV.26. Caractéristiques physico-chimiques de la phase liquide

Les caractéristiques hydrodynamiques des bulles générées sont présentées dans le tableau IV.8. Toutes les expériences mises en œuvre pour la détermination des valeurs du coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) et du coefficient de diffusion de l'oxygène (D_{O_2}) sont réalisées dans les conditions opératoires décrites aux paragraphes précédents. Le débit d'air dans la colonne à bulles est égal $1,2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tableau IV.8. La génération et l'hydrodynamique des bulles

Echantillon	U_B ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	d_B (mm)	f_B (s^{-1})	a (m^{-1})	Re_B
Eau du robinet	0,30	3,5	55,7	7,8	1045
TRUGNY 1	0,30	3,6	48,4	7,8	1084
TRUGNY 2	0,30	3,5	55,6	8,7	1020
TRUGNY 3	0,28	3,5	52,6	8,6	984
TRUGNY 4	0,29	3,6	50,3	7,9	1048
TRUGNY 5	0,32	3,5	54,2	7,2	1112
INGWILLER 1	0,29	3,4	57,8	8,2	989
INGWILLER 2	0,30	3,4	58,6	8,4	1006
INGWILLER 3	0,28	3,5	51,4	8,6	998

Il apparaît sur le tableau IV.8, que la taille des bulles générées dans l'eau des deux sites reste approximativement constante. Les diamètres des bulles obtenues sur le site d'Ingwiller sont un peu plus faibles que ceux du site de Trugny.

Les vitesses d'ascension de bulles obtenues dans le site de Trugny sont un peu plus élevées que celles du site d'Ingwiller. En comparaison avec le diagramme de Grace et Wairegi (1986) (Figure IV.27), il apparaît que les vitesses d'ascension des bulles obtenues dans les deux cas sont comprises entre les valeurs de U_B correspondant à l'eau pure et contaminée.

De plus, les valeurs de la fréquence de formation (f_B), de l'aire interfaciale (a) et du nombre de Reynolds (Re) sont approximativement similaires à celles de l'eau du robinet. La nature des eaux prélevées sur les deux sites n'affecte donc que faiblement l'hydrodynamique et l'aire interfaciale d'échange du train de bulles généré.

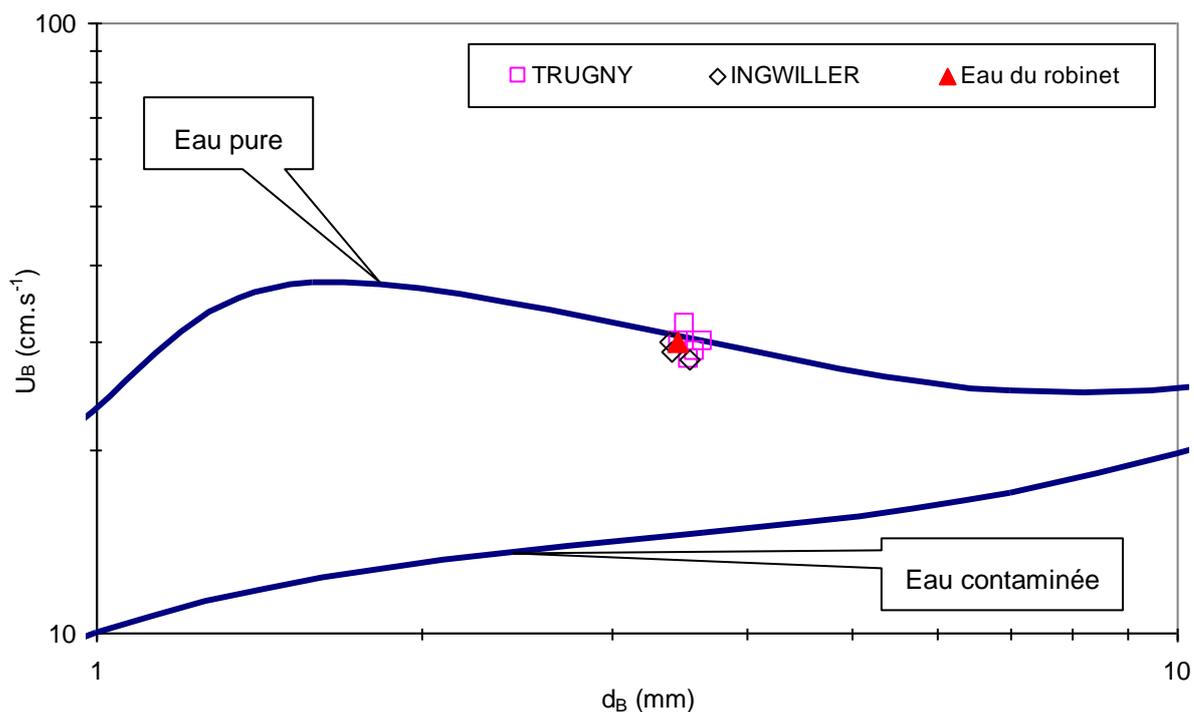


Figure IV.27. Vitesses d'ascension des bulles en fonction du diamètre de bulles pour les différentes phases liquides en comparaison avec le diagramme de Grace et Wairegi (1986)

IV.8.2 Effet de la qualité de l'eau sur le coefficient de transfert de matière

La figure IV.28 présente les variations des coefficients de transfert de matière côté liquide (via un train de bulles) en fonction des coefficients de diffusion de l'oxygène pour les échantillons des deux sites. La valeur de k_L mesurée avec de l'eau du robinet est représentée par un triangle, elle est égale à $4,3 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Il est important de noter que pour les échantillons prélevés sur les deux sites, les conditions hydrodynamiques de bullage (U_B , d_B , f_B , a et Re_B) sont pratiquement conservées. Donc, la réduction ou l'augmentation du coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) mesurée, peut être attribuée qu'à la modification du coefficient de diffusion de l'oxygène.

Dans le cas des échantillons du site de Trugny, les valeurs de k_L sont très élevées et associées à des valeurs de coefficient de diffusion faibles. Ces valeurs de k_L semblent être fausses car modifiées par la présence de composés issus de la transformation du sulfite de sodium utilisé pour la désoxygénation de l'eau par le CEMAGREF. Les valeurs du coefficient de transfert de matière côté liquide (k_L) ont donc été surestimées. La réalisation d'un « blanc » aurait du être envisagée pour confirmer cette hypothèse.

L'application de nos deux méthodes de détermination du k_L et de D sur des eaux naturelles souligne l'importance de bien considérer la nature des phases liquides testées de façon à être sûr qu'aucune interaction n'existe entre les composés chimiques présents dans la solution testée et ceux intervenants dans le protocole de mesure. Néanmoins, l'application simultanée des deux méthodes de mesure pour la qualification d'une opération de transfert gaz/liquide paraît très intéressante.

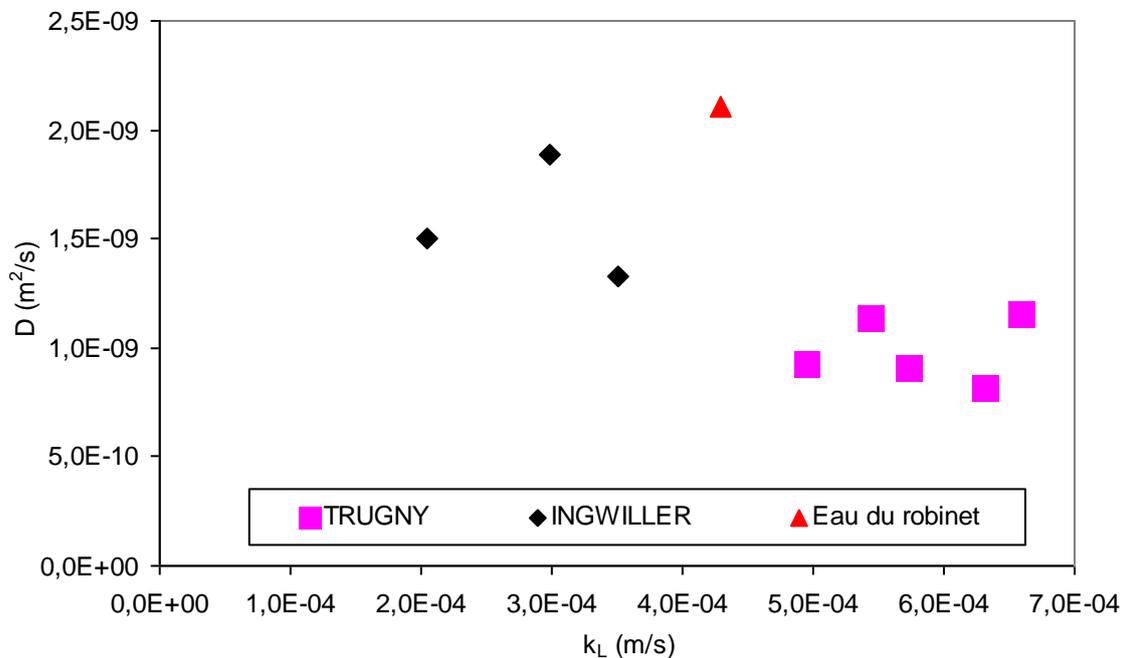


Figure IV.28 Les variations des coefficients de transfert de matière côté liquide (via un train de bulle) en fonction des coefficients de diffusion de l'oxygène

Chapitre V : Conclusion générale et Perspectives

Conclusions

L'opération de transfert de matière gaz/liquide conditionne directement les performances des contacteurs gaz/liquide en représentant bien souvent l'étape limitant l'efficacité du procédé. Elle est donc une étape très importante en génie des procédés. En condition réelle, la diversité des situations de transfert de matière gaz/liquide, associée à la variété des systèmes de distribution de gaz et des caractéristiques physico-chimiques des liquides, rend difficile la prédiction et le dimensionnement des opérations de transfert. Des conséquences remarquables liées à la diversité des milieux sur les grandeurs caractérisant l'hydrodynamique des contacteurs gaz/liquide et les grandeurs caractérisant le transfert de matière ont été observées dans la littérature, néanmoins elles restent difficiles à quantifier précisément.

Dans le deuxième chapitre, l'étude bibliographique réalisée sur les phénomènes de transfert de matière gaz/liquide souligne clairement la complexité du phénomène de transfert. Elle permet de constater les manques d'informations relatifs à certaines grandeurs telles que les coefficients de transfert côté liquide et les coefficients de diffusion en milieu liquide complexe.

L'étude bibliographique réalisée sur l'effet des paramètres opératoires conditionnant la formation des bulles montre aussi la complexité du phénomène de génération de bulles. Elle met aussi en exergue la nécessité de compléter les données relatives à l'effet du milieu liquide sur les caractéristiques hydrodynamiques des populations de bulles générées.

L'objectif de ce travail est donc de renforcer les connaissances relatives à l'effet de la physico-chimie des milieux liquides sur le transfert de matière gaz/liquide en l'absence de réaction chimique.

La variation de concentration de composés tels que les sels (NaCl), sucres (glucose) et tensio-actif généralement présents dans les procédés de traitement biologique des eaux résiduaires urbaines, est donc étudiée séparément pour déterminer leur influence sur l'hydrodynamique des bulles générées, sur le coefficient de diffusion de l'oxygène et les coefficients de transfert côté liquide.

Les résultats obtenus soulignent que pour les trois types de solutions liquides étudiées, le coefficient de diffusion de l'oxygène est plus faible que celui déterminé dans l'eau pure. La diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène dépend significativement de la nature du composé introduit. Afin de quantifier les tendances observées, les modèles de la littérature ont été utilisés pour exprimer la variation des coefficients de diffusion vis-à-vis de la concentration.

L'équation IV.8, $D = D_{eau} \cdot (1 - k_{(s)} \cdot C^{n(s)})$, montre bien la relation existant entre les valeurs de D/D_{eau} et la concentration des composés introduits. Dans le cas des tensio-actifs, elle souligne, que l'effet de la concentration sur la diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène est beaucoup plus marqué que pour les solutions de glucose ou de sel.

En parallèle, les expériences réalisées pour déterminer le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L sur un train de bulles généré dans les mêmes solutions liquides, montrent clairement l'effet des substances introduites sur la résistance de transfert de matière côté liquide k_L .

L'analyse d'image appliquée au train de bulles obtenues dans les solutions liquides étudiées, révèle une faible influence des caractéristiques physico-chimiques sur l'hydrodynamique des bulles générées excepté aux fortes concentrations de sel et de glucose pour lesquelles une variation du nombre de Reynolds est constatée.

Pour les solutions faiblement concentrées, la réduction du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L ne peut donc être attribuée qu'à la variation du coefficient de diffusion de l'oxygène associée à une augmentation du nombre de Schmidt. De plus, pour les solutions étudiées dans ce travail, il apparait que les relations modélisant les variations de $k_L/k_{L_{eau}}$ et de D/D_{eau} vis-à-vis des concentrations sont de la même forme.

Il apparait donc clairement dans nos résultats une diminution simultanée du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L et du coefficient de diffusion de l'oxygène D vis-à-vis de la concentration. En effet les valeurs de k_L sont directement corrélées aux valeurs de D . Cette corrélation établie entre les deux grandeurs k_L et D , pour quelques solutions liquides choisies, souligne l'importance d'estimer convenablement les coefficients de diffusion de l'oxygène en milieu complexe pour prédire correctement le coefficient de transfert côté liquide k_L . Or, pour la prédiction des coefficients de diffusion de l'oxygène dans un liquide, la littérature propose aujourd'hui des corrélations expérimentales applicables uniquement à l'eau sans possibilité d'intégrer l'effet de concentration d'un constituant. Notre étude révèle qu'il est indispensable de renforcer les connaissances relatives aux coefficients de diffusion et aux coefficients de transfert en milieux complexes, elle propose des corrélations expérimentales permettant d'exprimer les coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction des concentrations des milieux liquides étudiés.

Dans une dernière partie, les méthodes de détermination des coefficients de diffusion et des coefficients de transfert ont été appliquées aux milieux réels afin de tester la robustesse des protocoles opératoires proposés sur les milieux synthétiques.

Premièrement, la méthode de mesure des coefficients de transfert de matière côté liquide k_L a été proposée et mise en œuvre pour suivre et comprendre l'évolution des performances d'aération d'un réacteur biologique de type granulaire développé dans le cadre de la thèse de Wan (2009). Elle a permis de corrélérer les modifications du k_L observées après 80 jours aux modifications des conditions opératoires du réacteur biologique (aération). Cependant, l'absence de mesure du coefficient de diffusion a rendu impossible la justification des hypothèses émises pour expliquer la diminution de k_L observée après 80 jours dans le réacteur (R2). Néanmoins, les résultats soulignent l'intérêt de développer plus systématiquement ce type d'approche sur des réacteurs biologiques en la couplant à la mesure des coefficients de diffusion si l'on souhaite appréhender correctement les variations de performance du système d'aération. Ils mettent aussi en exergue la nécessité de compléter les modèles de prédiction des coefficients de diffusion de l'oxygène en milieu complexe.

Deuxièmement, les méthodes de mesure des coefficients de transfert de matière côté liquide et du coefficient de diffusion de l'oxygène développées ont été appliquées sur des eaux utilisées pour la

qualification par le CEMAGREF des performances d'aération de nouvelles stations d'épuration de traitement d'eaux résiduaires urbaines.

Les deux méthodes de détermination du k_L et de D sur des eaux naturelles soulignent l'importance de bien considérer la nature des phases liquides testées de façon à être sûr qu'aucune interaction n'existe entre les composés chimiques présents dans la solution testée et ceux intervenants dans le protocole de opératoire de mesure. L'application simultanée des deux méthodes de mesure pour la qualification d'une opération de transfert gaz/liquide reste néanmoins très intéressante.

Perspectives

Il serait intéressant de poursuivre cette étude en :

1. effectuant les expériences sur un nombre de substances étudiées suffisant pour couvrir tous les domaines représentatifs des milieux liquides rencontrés dans les opérations de transfert (solutions électrolytiques, organiques, contenant des tensio-actifs et des flocculants biologiques).
2. approfondissant l'influence des caractéristiques physico-chimiques des milieux complexes sur la génération de bulles et sur leur devenir.
3. approfondissant le rôle du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} sur le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L .
4. effectuant un travail d'approfondissement sur la détermination des valeurs du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L en milieux complexes réels.
5. effectuant un travail d'approfondissement sur la mesure des valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} en milieux complexes afin de modéliser précisément l'évolution du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L .
6. développant des modèles fiables et simples pour prédire le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L .
7. validant les résultats relatifs aux variations du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L en fonction du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} sur des conditions réelles.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

A-B**AKITA K. & YOSHIDA F. (1973)**

Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns

Ind.Eng.Chem.Pro.Des.Dev., 12, 76.

AFNOR. (1994)

Recueil de normes française-Qualité de l'eau.

AHMED T. & SEMMENS M.J. (2003)

Gas transfer from small spherical bubbles in natural and industrial systems

J. Environmental systems, Vol 29(2), pp 101-123.

ALVES S. S., MAIA C. I. & VASCONCELOS J. M. T. (2004)

Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics

Chemical Engineering and Processing, Volume 43, Issue 7, July 2004, Pages 823-830.

ALVES S.S., ORVALHO S.P. AND VASCONCELOS J.M.T. (2005)

Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer

Chemical Engineering Science, Volume 60, Issue 1, January 2005, Pages 1-9.

ANDREWS G.F., FONTA J.P., MARROTTA E., STROEVE P. (1984)

The effects of cells on oxygen transfer coefficients / II: analysis of enhancement mechanisms

Chem. Eng. J., Vol. 29, B47-B55.

ARNOLD B.H. & STEEL R. (1958)

Oxygen supply and demand in aerobic fermentations

Biochemical Engineering, R. Steel, Ed, Heywood & Co., Ltd., London, pp. 328.

ASHLEY K.I., MAVINIC D.S. & HALL K.J. (1992)

Bench-scale study of oxygen transfer in coarse bubble diffused aeration

Water Research, Vol. 26, N°10, pp. 1289 – 1295.

BATCHELOR G. K. (1967)

An introduction to fluid Dynamics

Cambridge Univ. Press, London and New York, 1967.

BECK C. (1994)

Etude de la mise en suspension par bullage de particules synthétiques de faibles densité dans un réacteur triphasique : le lit turbulent

Thèse de 3ème cycle, INSA Toulouse.

BISCHOF F. (1994)

Untersuchung der Blasenbildung und des Stoffaustausches unter dem Einflu_ oberflächenaktiver Substanzen und gelöster Gase

Thesis, Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

BLASS E. (1990)

Formation and coalescence of bubbles and droplets

Int. Chem. Eng., Vol. 30, N°2, pp. 206-220.

BOUAIFI M. (1997)

Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière gaz-liquide dans des réacteurs multi-etagés agités mécaniquement par des mobiles axiaux et radiaux

Thèse, INSA de Toulouse, France

BOUAIFI M., HEBRARD G., BASTOUL D., & ROUSTAN M. (2001)

An analogic study about gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficient in agitated gas-liquid reactors and bubble columns

Chemical Engineering & Processing, Vol. 40, pp. 97-111.

BOWONDER B. AND KUMAR R. (1970)

Studies in bubble formation - IV: bubble formation at porous discs

Chemical Engineering Science, Volume 25, Issue 1, January 1970, Pages 25-32.

C

CALDERBANK P. H. & KORCHINSKI I.J.O. (1956)

Chemical Engineering Science, Volume 6, Pages 65-78.

CALDERBANK P. H. & MOO-YOUNG M. B. (1961)

The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions

Chemical Engineering Science, Volume 16, Issues 1-2, December 1961, Pages 39-54.

CALDERBANK P. H., JOHNSON D. S. L. & LOUDON J. (1970)

Mechanics and mass transfer of single bubbles in free rise through some Newtonian and non-Newtonian liquids

Chemical Engineering Science, Volume 25, Issue 2, February 1970, Pages 235-256.

CHAUTMAT H. (2004)

Hydrodynamique locale et globale d'une colonne à bulles en conditions industriels

Thèse, INPT Toulouse.

CHEN J.-D., HAHN P.S., & SLATTERY J.C., (1984)

Coalescence time for a small drop or bubble at a fluid-fluid interface

A.I.Ch.E. Journal, Vol. 30, Pp. 622–630.

CHERN J.M., CHOU S.R., & SHANG C.S., (2000)

Effects of impurities on oxygen transfer rates in diffused aeration systems

Wat. Res. Vol. 35 No. 13, Pp. 3041 – 3048.

CHESTERS A.K., & HOFMAN G., (1982)

Bubble coalescence in pure liquids

Applied Scientific Research, Vol. 38, Pp. 353–361.

CLIFT R. (1978)

Bubbles, Drops and Particles

Academic Press, INC, New york

COCKX A. (1997)

Modélisation de contacteurs gaz-liquide : application de la mécanique des fluides numériques aux airlifts.

Thèse N°451, INSA Toulouse.

COCKX A., DO-QUANG Z., AUDIC J. M., LINÉ A. & ROUSTAN M. (2001)

Global and local mass transfer coefficients in waste water treatment process by computational fluid dynamics

Chemical Engineering and Processing, Volume 40, Issue 2, February 2001, Pages 187-194.

COUVERT A. (2000)

Air-lift rectangulaire à recirculation interne

Thèse N°554, INSA Toulouse.

CRAIG V.S.J., NINHAM B.W., & PASHLEY R.M., (1993)

The effect of electrolytes on bubble coalescence in water

J. Phys. Chem. Vol. 97, Pp. 10192-10197.

D

DANI A. (2008)

Transfert de masse entre une bulle et un liquide : Simulations numériques directes et fluorescence induite par nappe laser

Thèse N° 887, INSA Toulouse

DAVIDSON J.F., & SCHÜLER B. O. G. (1960)

Bubble Formation at an orifice in a viscous liquid

Trans IChemE, 38, pp. 104-341.

DANCKWERTS P.V. (1951)

Significance of liquid film coefficient in gas absorption

Ind. Eng. Chem., 43, Pp. 1460 – 1467.

DECKWER W.D., BURCKART R. & ZOLL G. (1974)

Mixing and mass transfer in tall bubble column

Chem. Eng. Sci., 29, pp. 2177 – 2188.

DECKWER W.D. (1992)

Bubble column reactors

John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England.

DESCHENES L.A., BARRETT J., MULLER L.J., FOURKAS J.T., MOHANTY U., (1998)

Inhibition of bubble coalescence in aqueous solutions—I: electrolytes.

Journal of Physical Chemistry B 102, Pp. 5115–5119.

DJEBBAR R. (1996)

Etude hydrodynamique des réacteurs de type chenaux d'oxydation par la mécanique des fluides numérique.

Post Doc, INSA de Toulouse.

E-F**FABRE J. & LEGENDRE D. (2002)**

Ecoulement Diphasique

Cours de ENSEEIHT Toulouse.

FAN L.S. (1989)

Gas-liquid-solid fluidization engineering

Butterworths series in Chemical Engineering.

FROSSLING N. (1938)

Gerlands Beitr Geophys, 52, Pp. 1163 – 1176.

FRUMKIN A. & LEVICH V.G. (1947)

On surfactants an interfaciale motion

Zh. Fiz. Khim. 21, Pp. 1183 – 1204.

FULLER E.N., ENSLEY K., GIDDINGS J.C., (1969)

Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections

J Phys Chem, Vol. 73, Pp. 3679-3685.

FYFERLING M. (2007)

Transfert d'oxygène en condition de culture microbienne intensive

Thèse N° 892, INSA Toulouse

G**GADDIS E.S., & VOGELPOHL A. (1986)**

Bubble formation in quiescent liquids under constant flow conditions

Chem. Eng. Sc., 41, No. 1, Pp. 97-105.

GALACTION A.-I., CASCAVAL D., ONISCU C., & TURNEA M. (2004)

Prediction of oxygen mass transfer coefficients in stirred bioreactors for bacteria, yeasts and fungus broths

Biochemical Engineering Journal, Vol. 20, Pp. 85-94.

GARCIA-ABUIN A., GOMEZ-DIAZ D., NAVAZA J.M., & SANJURJO B. (2010)

Effect of surfactant nature upon absorption in a bubble column

Chemical Engineering Science, Vol. 65, Pp. 4484-4490.

GEORGESCU S.C. (1999)

Evolution d'une bulle : Formation à partir d'un orifice rigide et Eclatement à la traversée d'une surface libre

Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble et Université Politechnica de Bucarest.

GHOSH P. (2004)

Coalescence of air bubbles at air-water interface

Chemical Engineering Research and Design, Vol. 82(A7), Pp. 849-854.

GIBBS J.W. (1928)

Collected Works, Vol. 1, Longmans Grenn, New York.

GRACE J.R., WAIREGI T. & NGUYEN T.H. (1976)

Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids

Trans. Instn. Chem. Eng., Vol. 54, Pp. 167 – 173.

GRACE J.R. & WAIREGI T. (1986)

Properties and Characteristics of drops and bubbles

Encyclopedia of Fluid Mechanics (Edited by Cheremisinoff), Chap. 3, Pp. 43-57, Gulf Publishing Corporation, Houston, TX.

GRIFFITH R. M., (1960)

The effect of surfactants on the terminal velocity of drops and bubbles

Chemical Engineering Science, Volume 12, Issue 3, June 1960, Pages 198-213.

GRIFFITH R.M. (1962)

The effect of surfactants on the terminal velocity of drops and bubbles

Chemical Engineering Science 17, Pp. 1057–1070.

H-I

HADAMARD J.S. & RYAZANTSEV (1911)

Acad. Sci. 152, Pp. 1735 – 1738.

HAIRSTON D. (1994)*Mild-mannered surfactants*

Chemical Engineering, Pp 65-67.

HAYDUK W., LAUDIE H., (1974)*Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions*

AIChEJ, Vol. 20, Pp. 611-615.

HEBRARD G. (1995)*Etude de l'influence du distributeur de gaz sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide des colonnes à bulles*

Thèse N°363, INSA Toulouse.

HEBRARD G., ESCUDIE R., LIMEUIL S., ROUSTAN M., HUYARD A., & AUDIC J.M. (1998)*Oxygen mass transfer in waste water treatment: Influence of water quality and aeration sparger on α factor and parameters k_L and a*

Proceeding of the Water Environment Federation, 71st Annual Conference & exposition, Orlando, U.S.A.,

October 3-7 1998.

HEBRARD G., DESTRAK P., ROUSTAN M., HUYARD A. & AUDIC J. M. (2000)*Determination of the water quality correction factor α using a tracer gas method*

Water Research, Volume 34, Issue 2, February 2000, Pages 684-689.

HEBRARD G., ZENG J., LOUBIERE K., (2009)*Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight*

Chemical Engineering Journal, Vol.148, Pp. 132–138.

HEYOUNI A. (2002)*Hydrodynamique et transfert de matière gaz-liquide dans les mélanges statiques*

Thèse N° 643, INSA Toulouse.

HIBIKI T. & ISHII M. (2002)*Development of one-group interfacial area transport equation in bubbly flow systems*

International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 45, Issue 17, August 2002, Pages 3679-3680.

HIGBIE, R. (1935)

The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during a short time of exposure

Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, 31, 365-389.

HIKITA H., ASAI A., TANIGAWA K., SEGAWA K. & KITAO M. (1981)

Gas hold-up in bubble columns

Chem. Eng. J., 20, Pp 59 – 67.

HOLTZAPPLE M.T., EUBANK P. (1989)

A comparison of three models for the diffusion of oxygen in electrolyte solutions

Biotechnology and Bioengineering, Vol. 34, Pp. 964-970.

HO C.S., JU L.-K. (1988)

Effects of microorganisms on effective oxygen diffusion coefficients and solubilities in fermentation media

Biotechnology and Bioengineering, Vol. 32, Pp. 313-325.

HU S. & KINTNER R.C. (1955)

AIChE. J. 1, Pp. 42 – 50.

HUGHMARK G.A. (1967)

Ind. Eng. Chem Proc Des Dev, 6, Pp 218.

HUGHES R.R., HANDLOS A.E., EVANS H.D., & MAYCOCK R.L. (1955)

The formation of bubbles at simple orifices

Chem. Eng. Prog., 51, No. 12, Pp. 557.

HUNG G.W., & DINIUS R.H. (1972)

Diffusivity of oxygen in electrolyte solutions

Journal of chemical and Engineering Data, Vol. 17, No. 4, Pp. 449-451.

HWANG J.H. & STENSTROM (1979)

The effect of surface active agents on oxygen transfer

Water resources Program, University of California.

ISRAELACHVILI J., PASHLEY R., (1982)

The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance

Nature, Vol. 300, Pp. 341-342.

ISRAELACHVILI J.N.,(1997)*Intermolecular and Surface Forces*

Academic Press, London, UK, Pp. 276-281.

J-K**JAMNONGWONG M. HEBRARD G. SPERANDIO M., (2009)***Transfert de matiere gaz/liquide en reacteur biologique : nouvelles approches experimentales de caracterisation*

XIIème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP2009), 14-16 october 2009, Marseille, France

JOHNSON A.I. & BRAIDA L. (1957)

Can. J. Chem. Eng. 35, Pp. 165 – 172.

JUNGERMANN E. (1970)*Cationic Surfactant,*

Surfactant Science Serie, Vol 4, DEKKER M., N-Y

KASTANEK F., KRATOCHUIL J. & RYLEK M. (1977)*Mass transfer in bubble type reactors without mechanical mixing*

Collect Czechoslov. Chem. Commun., 42, (1977), Pp. 3549.

KAWASE Y. & MOO-YOUNG M. (1990)*Mathematical models for design of bioreactors: Applications of : Kolmogoroff's theory of isotropic turbulence*

The Chemical Engineering Journal, Volume 43, Issue 1, 1 February 1990, Pages B19-B41.

KAWASE Y. & HASHIGUCHI N. (1996)*Gas-liquid mass transfer in external-loop airlift columns with newtonian and non-newtonian fluids*

The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, Volume 62, Issue 1, April 1996, Pages 35-42.

KEITEL G., ONKEN U.,(1982).*Inhibition of bubble coalescence by solutes in air/water dispersions*

Chemical Engineering Science Vol. 37, Pp. 1635–1638.

KOIDE K., HAYASHI T., SUMINO K. & IWAMOTO S. (1976)

Mass transfer from single bubbles in aqueous solutions of surfactants

Chemical Engineering Science, Volume 31, Issue 10, 1976, Pages 963-967.

KOIDE K.T., YASUDA S., IWAMOTO S. & FUGUDA E. (1984)

Critical gas velocity required for complete suspension of solid particles in solid-suspended bubble columns.

J. Chem.. Eng. Japan, 17, Pp 368 – 374.

KRISHNA R. & VAN BATEN J. M. (2003)

Mass transfer in bubble columns

Catalysis Today, Volumes 79-80, 30 April 2003, Pages 67-75.

KUMAR R., & KULLOOR N.R. (1970)

Adv. Chem. Eng., Vol. 8, Academic Press Inc.

L

LECLAIR B.P. & HAMIELEC A.E. (1971)

Can. J. Chem. Eng. 49, Pp. 713-720.

LEGENDRE D., FIGUEROA B., (2010)

Mass or heat transfer from spheroidal gas bubbles rising through a stationary liquid

Chemical Engineering Science, In Press, Corrected Proof, Available online 18 September 2010

LESSARD R.R.& ZIEMINSKI S.A.,(1971)

Bubble coalescence and gas transfer in aqueous electrolyte solutions

Ind Eng Chem Fundam, Vol. 10 Pp. 260–269.

LEVICH V.G. (1962)

Physicochemical hydrodynamics

Prentice-Hall, New York.

LEWIS W.K., WHITEMAN W.G., (1924)

Principles of gas absorption

Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 16, Pp. 1215-1220.

LI D., & LIU S., (1996)

Coalescence between small bubbles or drops in pure liquids

Langmuir, Vol. 12, Pp. 5216–5220.

LIN S.H., LIN T.M., & LEU H.G. (1998)

Determination of oxygen diffusion coefficient in wastewaters

Journal of Environmental Engineering, Vol. 124, Pp. 265-271.

LINEK V., KORDA M., FUJASOVÁ M. & MOUCHA T. (2004)

Gas–liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through models of idealized eddy structure of turbulence in the bubble vicinity

Chemical Engineering and Processing, Volume 43, Issue 12, December 2004, Pages 1511-1517

LINEK V., KORDAC M., & MOUCHA T. (2005)

Mechanism of mass transfer from bubbles in dispersions: Part II: Mass transfer coefficients in stirred gas–liquid reactor and bubble column

Chemical Engineering and Processing, Vol. 44, Pp. 121-130.

LINFIELD W.M. (1976)

Anionic Surfactant

Surfactants Sciences Series, Vol 7 (I et II), DEKKER M., N-Y

LOCHIEL A. C. & CALDERBANK P. H. (1964)

Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution

Chemical Engineering Science, Volume 19, Issue 7, July 1964, Pages 471-484.

LOUBIERE K. (2002)

Croissance et détachement de bulles générées par des orifices rigides et flexibles dans des phases liquides Newtoniennes : Etude expérimentale et modélisation

Thèse N°663, INSA Toulouse

LOUBIERE K. & HEBRARD G. (2004)

Influence of liquid surface tension (surfactants) on bubble formation at rigid and flexible orifices

Chemical Engineering and Processing, (2004), Pp. 1361-1369.

M-N**MARQUEZ A.L., WILD G., & MIDOUX N., (1994)**

A review of recent chemical techniques for the determination of the volumetric mass-transfer coefficient kLa in gas—liquid reactors

Chemical Engineering and Processing, Volume 33, Issue 4, Pp. 247-260.

MARRUCCI G., NICODEMO L., (1967)

Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes

Chemical Engineering Science Vol. 22, Pp. 1257–1265.

Mc CANN D.J., & PRINCE R.G.H. (1971)

Regimes of bubbling at a submerged orifice

Chem. Eng. Sc., Vol. 26, Pp. 1505-1512.

MCCABE W.L., SMITH J.C. & HARRIOTT P. (1933)

Unit Operation of Chemical Engineering

5e edition. McGraw-Hill, New York.

MARMUR A., & RUBIN E. (1976)

A theoretical model for bubble formation at a submerged orifice in an inviscid liquid

Chem. Eng. Sc., Vol. 11, Pp. 453.

MILLIES M. & MEWES D. (1999)

Interfacial area density in bubbly flow

Chemical Engineering and Processing, Volume 38, Issues 4-6, September 1999, Pages 307-319.

MOUSTIRI S. (2000)

Hydrodynamique des colonnes à bulles fonctionnant à co-courant de gaz et de liquide : Effet hydrodynamique produit par la présence d'un garnissage spécifique

Thèse N°601, INSA Toulouse.

MOUSTIRI S., HEBRARD G., THAKRE S. S. AND ROUSTAN M. (2001)

A unified correlation for predicting liquid axial dispersion coefficient in bubble columns

Chemical Engineering Science, Volume 56, Issue 3, February 2001, Pages 1041-1047.

O-P**OELLRICH L., SCHMIDT-TRAUB H. & BRAUER H. (1973)**

Chemical Engineering Science, Volume 28, Pp. 711-721.

PAINMANAKUL P. (2005)

Analyse locale du transfert de matière associé à la formation de bulles générées par différents types d'orifices dans différentes phases liquides Newtoniennes : étude expérimentale et modélisation

Thèse N° 782, INSA Toulouse

PAINMANAKUL P., LOUBIERE K., HEBRARD G., MIETTON-PEUCHOT M., & ROUSTAN M., (2005)

Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients

Chemical Engineering Science Vol. 60, Pp. 6480 – 6491.

PAINMANAKUL P., HEBRARD G., (2008)

Effect of different contaminants on the α -factor: Local experimental method and modeling

Chemical Engineering Research and Design Vol. 86, Pp. 1207–1215.

PEREIRA DIAS M. I. (1999)

Bubble formation at a multiple orifice plate submerged in quiescent liquid

Thèse, University Libre de Bruxelles Faculté des Sciences Appliquées

PONOTH S. S. & MCLAUGHLIN J. B. (2000)

Numerical simulation of mass transfer for bubbles in water

Chemical Engineering Science, Volume 55, Issue 7, Pages 1237-1255.

PRINCE M.J. & BLANCH H.W. (1990)

Transition electrolyte concentrations for bubble coalescence

AIChE J, Vol. 36 Pp. 1425–1429.

PUGH R.J., & YOON R.H., (1994)

Hydrophobicity and rupture of thin aqueous films

J. Colloid Interface Sci. Vol. 163, Pp. 169-176.

Q-R

RÄBIGER N., & VOGELPOHL A., (1986)

Bubble formation and its movement in Newtonian and non Newtonian liquids

Encyclopedia of Fluid Mechanics (Edited by Cheremisinoff), 43, Chap. 4, pp. 58-88, Gulf Publishing

Corporation, Houston, TX.

RACAUT Y., STRICKER A., HUSSON A., GAILLARD M., GILLOT S., (2009)

Monitoring the Variations of Alpha Factor in a Full Scale Membrane Bioreactor Using Daily Mass Balances

5th IWA Specialised Membrane Technology Conference for Water and Wastewater Treatment, 1-3 September 2009, Beijing, P.R.China

RAMAKHRISHNAN S., KUMAR R., & KULLOOR N.R. (1969)

Studies in bubble formation – I : Bubble formation in constant flow conditions

Chem. Eng. Sc., 24, Pp. 731-747.

RANISIO O. (1998)

Etude des interactions membranes/tension-actifs Application à la séparation des tensio-actifs non-ioniques

Thèse N°1478 INP Toulouse.

RATCLIFF G.A., HOLDCROFT J.C., (1963)

Diffusivities of gases in aqueous electrolyte solutions

Trans. Inst. Chem. Eng. (London), Vol. 41 Pp. 315-319.

REID R.C., PRAUSNITZ J.M., POLING B.E., (1987)

The Properties of Gases and Liquids

4e edition. McGraw-Hill, New York.

RIBEIRO C.P., MEWES D., (2006)

On the effect of liquid temperature upon bubble coalescence

Chemical Engineering Science, Vol. 61, Pp. 5704 – 5716.

RIBEIRO C.P., MEWES D., (2007)

The influence of electrolytes on gas hold-up and regime transition in bubble columns

Chemical Engineering Science Vol. 62, Pp. 4501 – 4509.

RODOLSKY R.J., (1958)

J. Amer. Chem. Soc. Vol. 8, Pp. 4442.

ROSSO D., & STENSTORM M.K. (2005)

Comparative Economic Analysis of the Impacts of Mean Cell Retention Time and Denitrification on Aeration Systems

WR, Vol. 39, Pp. 3773-3780.

ROUSTAN M. (2003)

Transferts Gaz-Liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux

TEC&DOC Edition.

RUEN-NGAM D., WONGSUCHOTO P., LIMPANUPHAP A., CHARINPANITKUL T., & PAVASANT P., (2008)

Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors

Chemical Engineering Journal, Vol. 141, Pp.222-232.

RYBCZYNSKI W. (1911)

Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium.

Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathématiques

of Naturelles, Serie A, Pp. 40–46..

S

SADHAL S. & JOHNSON R.E. (1983)

Stokes flow past bubbles and drops partially coated with thin films

Journal of Fluid Mechanics 126, Pp. 237.

SADHAL S.S., AYYASWANY P.S., & CHUANG J.N. (1997)

Transport Phenomena with Drops and Bubbles

Springer Verlag NY Inc, Chapitre 7, Pp. 311-402.

SARDEING R., PAINMANAKUL P., & HEBRARD G. (2006)

Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas-liquid systems: A first step to modelling

Chemical Engineering Science, Vol. 61, Pp. 6249-6260.

SATYANARAYAN A., KUMAR R., & KULLOOR N.R. (1969)

Studies in bubble formation – II. Bubble formation under constant pressure conditions
Chem. Eng. Sc., 24, Pp. 749.

SCHICK M.J. (1976)

Non ionic Surfactants,
Surfactants Sciences Series, Vol 1, DEKKER M., N-Y

SHAH Y.T. (1982)

Gas-liquid-solid reactor design
Mc Graw-Hill, New York

SCHUMPE A., ADLER I., & DECKWER W-D., (1978)

Solubility of oxygen in electrolyte solutions
Biotechnol. Bioeng, Vol. 20, Pp. 145-150.

SCHUMPE A., & DECKWER W-D., (1979)

Estimation of O₂ and CO₂ solubilities in fermentation media
Biotechnol. Bioeng, Vol. 21, Pp. 1075-1078.

SLININGER P.J., PETROSKI R.J., & BOTHAST R.J., (1989)

Measurement of Oxygen Solubility in Fermentation Media: A Colorimetric Method
Biotechnology and Bioengineering, Vol. 33, Pp. 578-583.

STENSTORM M.K. & GILBERT R.G., (1981)

Effects of alpha, beta, and theta factor upon the design, specification and operation of aeration systems
Wat. Res. Vol. 15, Pp. 643-654.

T

TAKEMURA F. & YABE A. (1998)

Gas dissolution process of spherical rising gas bubbles
Chemical Engineering Science, Volume 53, Issue 15, 1 August 1998, Pages 2691-2699.

TALVY S. (2003)

Airlift et colonne à bulles en écoulements gaz-liquide et gaz-liquide-solide
Thèse, INSA de Toulouse.

TAY J.-H., LIU Q.S., & LIU, Y., (2001)

The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules
Applied Microbiology and Biotechnology Vol.57, Pp. 227-233.

TERASAKA K. & SHIBATA H. (2003)

Oxygen transfer in viscous non-Newtonian liquids having yield stress in bubble columns
Chemical Engineering Science, Volume 58, Issues 23-24, December 2003, Pages 5331-5337.

THOMPSON D.W. (1970)

Effect of interfacial mobility on mass transfer in gas-liquid system
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 9, Pp.243-248.

TSANG Y.H., KOH Y-H., KOCH D.L., (2004)

Bubble-size dependence of the critical electrolyte concentration for inhibition of coalescence
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 275, Pp. 290–297.

TSE K.L., MARTIN T., MCFARLANE C.M., NIENOW A.W., (2003)

Small bubble formation via a coalescence dependent break-up mechanism
Chemical Engineering Science 58 (2003), Pp. 275 – 286.

U-V-W

UDA T., TAKAGI S. & MATSUMOTO Y. (2004)

The Behavior Of A Single Bubble In Surfactant Solutions
5th International Conference on multiphase flow, ICMF'04, Yokohama, Japan, N° 465, Pp 1 – 14.

VALENTIN F.H.H. (1967)

Absorption in gas-liquid dispersions : some aspects of bubble technology
Chapter 2, E. & F.N. Spon Ltd, London.

VAN DIERENDONCK L.J., FORTUIN J.M. & VENDERBOS D. (1968)

Proc. 4th. Europ. Symp. Chem. React. Eng., Brussels, Pp. 205.

VAN STROE-BIEZEN S.A.M., JASSEN A.P.M., & JASSEN L.J.J. (1993)

Solubility of oxygen in glucose solutions
Analytica Chimica Acta, Vol. 280, Pp. 217-222.

VANDU C. O. & KRISHNA R. (2004)

Volumetric mass transfer coefficients in slurry bubble columns operating in the churnturbulent flow regime

Chemical Engineering and Processing, Volume 43, Issue 8, August 2004, Pages 987-995.

VASCONCELOS J. M. T., ORVALHO S. P. & ALVES S. S. (2002)

Gas-Liquid Mass Transfer to Single Bubbles: Effect of Surface Contamination

AIChE Journal, Volume 48, Issue 6, June 2002, Pages 1145-1154.

VASCONCELOS J. M. T., RODRIGUES J. M. L., ORVALHO S. C. P., ALVES S. S., MENDES R. L. & REIS A. (2003)

Effect of contaminants on mass transfer coefficients in bubble column and airlift contactors

Chemical Engineering Science, Volume 58, Issue 8, April 2003, Pages 1431-1440.

VAZQUEZ G., CANCELA M. A., RIVEROL C., ALVAREZ E. & NAVAZA J. M. (1999)

Application of the Danckwerts method in a bubble column: Effects of surfactants on mass transfer coefficient and interfacial area

Chemical Engineering Journal, Volume 78, Issue 1, 1 July 2000, Pages 13-19.

WAN J. (2009)

Interaction entre l'élimination des polluants azotés et la formation des granules aérobies en réacteur biologique séquencé

Thèse, INSA Toulouse

WEISSENBORN P.K., PUGH R.J., (1995)

Surface tension and bubble coalescence phenomena of aqueous solutions of electrolytes

Langmuir Vol. 11, Pp. 1422-1426.

WHITMAN W.G., (1923)

Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption

Chem&Met Engne, Vol. 29, Pp. 146-148.

WHITTEMORE R. C. & ZIEMINSKI S. A. (1971)

Behavior of gas bubbles in aqueous electrolyte solutions

Chemical Engineering Science, Volume 26, Issue 4, April 1971, Pages 509-520.

WIKE C.R., CHANG P., (1955)

Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions

AIChEJ, Vol. 1, Pp. 264-270.

WILLIAMS G. C., (1941)

Heat Transfer, Mass Transfer and Friction for Spheres

D.Sc. thesis, Massachusetts Institute of Technology

WOLFF C., BRIEGLEB F.U., BADER J., HEKTOR K. & HAMMER H. (1990)

Measurements with multi-point microprobes

Chem.Eng. Technol. 13, Pp. 172-184.

X-Y-Z

YAPAR S., PEKER S., & KURYEL B., (2000)

Diffusion of oxygen to aqueous surfactant solutions

Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, Vol. 24, Pp. 365-372.

ZHANG Y., MCLAUGHLIN J. B. & FINCH J. A. (2001)

Bubble velocity profile and model of surfactant mass transfer to bubble surface

Chemical Engineering Science, Volume 56, Issue 23, December 2001, Pages 6605-6616.

ZIEMINSKI S.A., CARON M. & BLACKMORE R.B. (1967)

Behavior of air bubbles in dilute aqueous solutions

I & EC Fundam. Vol. 6, Pp. 233-242.

ANNEXES

- ANNEXE I** Evolution de la concentration en oxygène de la bulle au cours de son ascension dans la colonne et durant l'opération de transfert (C_{liq}=0)
- ANNEXE II** Le protocole expérimental de mesure de la valeur de saturation en O₂ par méthode de Winkler
- ANNEXE III** Méthode de dosage en retour par le thiosulfate de sodium
- ANNEXE IV** La solubilité (α) de l'oxygène dans le liquide

ANNEXE I

Evolution de la concentration en oxygène de la bulle au cours de son ascension dans la colonne et durant l'opération de transfert (C_{liq}=0).

Conditions opératoires :

$T = 20^{\circ}\text{C}$, $P = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $C^*_{\text{O}_2 \text{ liquid}} = 8,41 \text{ g.m}^{-3}$, $k_L a = 3,15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $f_B = 40 \text{ s}^{-1}$, $d_B = 4,10^{-3} \text{ m}$, $U_B = 0,29 \text{ m.s}^{-1}$, Volume de liquide = $6,87 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, Hauteur de liquide = $0,35 \text{ m}$,

La masse d'oxygène transférée par seconde par le train de bulle peut se calculer par l'équation suivante :

$$k_L a \cdot C^* \cdot V_{\text{liq}} = 3,15 \times 10^{-3} \times 8,41 \times 6,87 \times 10^{-4} = 1,82 \times 10^{-5} \text{ g.s}^{-1}$$

En considérant le temps mis par une bulle pour traverser la colonne:

$$t_B = \text{Hauteur de liquide} / U_B = 1,2 \text{ s}$$

et en considérant le nombre des bulles présentes dans le train de bulles :

$$N_B = f_B \cdot t_B = 48$$

Donc chaque bulle transfère au cours de son ascension : $1,82 \times 10^{-5} \times 1,2 / 48 = 4,57 \times 10^{-7} \text{ g}$

En considérant le volume de bulle égal à : $\pi d_B^3 / 6 = 3,35 \times 10^{-8} \text{ m}^3$

Et la concentration en oxygène dans l'air introduit égale 252 g.m^{-3}

La masse d'oxygène initiale présente dans une bulle est égale à $8,44 \times 10^{-6} \text{ g}$

Par conséquent, la masse d'oxygène restant dans la bulle après son ascension est égale à :

$$8,44 \times 10^{-6} - 4,57 \times 10^{-7} = 7,98 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Cette valeur correspond à une diminution de 5% de la concentration initiale en oxygène ce qui induit une diminution de 5% de la concentration à saturation C^* .

ANNEXE II

Le protocole expérimental de mesure de la valeur de saturation en O₂ par méthode de Winkler.

Objectif : Détermination de la solubilité du dioxygène dissous dans une solution aqueuse.

1. Le dioxygène dissous dans l'eau oxyde en milieu basique l'hydroxyde de manganèse (III)
2. Par passage en milieu acide, formation d'ions manganèse (III)
3. Ces derniers oxydent les ions iodure en di-iodure
4. Le di-iodure est finalement dosé par une solution titrée de thiosulfate

Mode opératoire :

1. Mettre dans une erlenmeyer de 250 ml (placé dans un grand cristalliseur), le barreau aimanté, 1 g de soude et 1,4 g de Mn(Cl)₂.
2. Remplir d'eau l'erlenmeyer puis le boucher en évitant de maintenir de l'air à l'intérieur pour éviter que le dioxygène de l'air se dissout dans la solution.
3. L'équation traduisant la précipitation des ions Mn²⁺, provenant du chlorure de manganèse, en hydroxyde de manganèse (II) :



Le produit de solubilité correspondant vaut $K_s = 2 \times 10^{-13}$

4. En effet les ions hydroxyde sont en excès par rapport aux ions manganèse (II)

$$n(OH^{-}) = m/M_{NaOH} = 1/40 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(Mn^{2+}) = m/M_{MnCl_2} = 1,4/(55+71) = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

5. D'après (1) 0,011 mol de Mn²⁺ réagit avec 0,022 mol d'ion hydroxyde. Cette réaction peut être considérée comme quantitative, le manganèse au degré d'oxydation (II) est alors exclusivement présent sous forme de son hydroxyde.

$$K_s = [Mn^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2$$

$$[OH^{-}] = (K_s/[Mn^{2+}])^{0,5} = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log([OH^{-}]) = 5,7$$

$$pH = 14 - pOH = 8,3$$

Selon la réaction qualitative :



ensuite le dioxygène présent dans l'eau oxyde $Mn(OH)_2$ en $Mn(OH)_3$. Ceci se traduit par l'apparition d'un précipité brun. Donc, le but de la manipulation étant le dosage de dioxygène dissous, $Mn(OH)_2$ doit être en excès : tout le dioxygène doit réagir avec $Mn(OH)_2$.

6. Passage en milieu acide : déboucher l'erlenmeyer et ajouter rapidement 1,5 ml de l'acide sulfurique concentré, agiter afin de dissoudre les hydroxydes de manganèse selon les réactions quantitatives et rapides suivantes :



On admet qu'à pH acide ou se trouve à présent la solution, le dioxygène dissous ne peut plus oxyder le manganèse (II) ; pour cela, l'ajout d'acide sulfurique doit être très rapide.

7. Transvaser ensuite le tout dans un bécher de 400 ml.
8. Ajouter 3g de iodure de potassium KI(s) et agiter jusqu'à persistance de la seule couleur jaune limpide : le précipité brun a totalement disparu. Une réaction d'oxydoréduction se produit entre les ions iodures I^- et les ions manganèse (III) :



Cette réaction est quantitative car $k = 2,2 \times 10^9$.

9. Prélever un volume $V_0 = 50$ ml de la solution et le doser avec une solution de thiosulfate à 0.0125 mol/L en présence d'empois d'amidon. Soit V_e le volume à l'équivalence. L'équation traduisant cette réaction de dosage est :



L'empois d'amidon est un indicateur de fin de réaction, en présence de di-iodure, il donne une couleur violette foncée.

Exploitation des résultats : Détermination de la relation entre la concentration initial en oxygène dissous $[O_2]$ de cette eau, le volume équivalent V_e , le volume d'échantillon V_0 et la concentration en thiosulfate C.

D'après (6) ; $n(I_2) = 0,5.n(S_2O_3^{2-}) = V_0.[I_2] = 0,5.C.V_e$ dans un volume V_0

Soit pour 250 ml ($5.V_0$) ; $n(I_2) = 2,5.C.V_e$

D'après (5) ; $n(Mn^{3+}) = 2.n(I_2)$

D'après (3) ; $n(Mn^{3+}) = n(Mn(OH)_3)$

D'après (2) ; $n(\text{O}_2) = 0,25 \times n(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 0,25 \times 2 \times n(\text{I}_2) = 1,25 \times C \times V_e$ dans 250 ml

Sachant que $[\text{O}_2] = n(\text{O}_2)/V_0$

Donc $[\text{O}_2] = 0,25 \times C \times V_e/V_0$

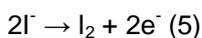
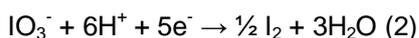
ANNEXE III

Méthode de dosage en retour par le thiosulfate de sodium

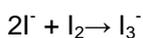
Principale de la méthode

Les ions sulfites présents (restent) dans la phase liquide sont oxydés par une solution d'iode préparée in situ. L'excès d'iode est dosé en retour par le thiosulfate de sodium.

Formation de la solution de d'iode



L'iode formé est peu soluble dans l'eau. Pour le solubiliser, nous introduisons des ions iodures en excès :

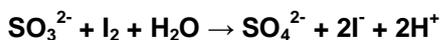
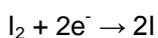


Les ions iodo-iodures ainsi formés sont solubles dans l'eau. La solution est stable quelques heures.

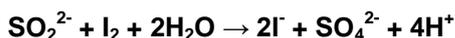
Oxydation du sulfite par l'oxygène :



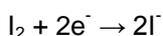
Oxydation du sulfite par l'iode :

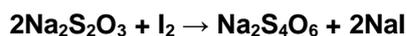


Oxydation du dioxyde de soufre libre présent dans des vins par l'iode :



Dosage de l'iode en excès par le thiosulfate :





Réactifs utilisés

- Iodate de Potassium KIO_3 0,02 M
- Iodure de Potassium KI 100 g.l⁻¹
- Thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 N
- Acide Sulfurique H_2SO_4 5 N environ
- Empois d'amidon ou thiodène en poudre

Mode opératoire

- Préparer les différents réactifs
- Préparer directement la solution d'iode dans la petite colonne pour éviter tous problèmes de réaction entre les échantillons et l'oxygène de l'air durant le prélèvement.

	Solution	Volume (ml)	
	KIO_3	0,02 M	10
	KI	100 g.l ⁻¹	5
	H_2SO_4	5 N environ	1
	Empois d'amidon		Quelques gouttes

- Doser par le thiosulfate de sodium 0,05 N (dilution de la solution 0,1 N avant l'emploi). La fin du dosage se traduit par la décoloration de la solution d'iode (la solution vire du bleu/brun à l'incolore).

Expression des résultats

La détermination de la concentration en sulfite résulte de deux dosages : un premier qui constitue un blanc et qui permet de connaître la quantité initiale d'iode formé, le second concerne le dosage de l'iode en excès lorsqu'il y a eu réaction avec le sulfite de sodium. Grâce à ces deux dosages, on peut avoir accès à la quantité d'iode qui a disparu au cours de la réaction avec le sulfite, dès lors, il est possible de déterminer la quantité de sulfite qui était présente dans la colonne.

Dosage du blanc : V_b est le volume de thiosulfate permettant de doser la solution initiale d'iode.

Dosage de l'iode restant après réaction avec le sulfite : V_l est le volume de thiosulfate nécessaire au dosage de l'iode en excès.

La quantité d'iode consommée est la différence entre quantité d'iode initiale et quantité d'iode restante et égale à :

$$\Delta M_{I_2} = N_{thio} \cdot (V_b - V_l) \quad (A.1)$$

Cette quantité d'iode consommée correspond à la quantité de sulfite oxydée :

$$\Delta M_{Na_2SO_3} = \Delta M_{I_2} = N_{thio} \cdot (V_b - V_l) \quad (A.2)$$

Ainsi, la concentration de sulfite (mg/l) présent dans la petite colonne est déterminée par :

$$C_{Na_2SO_3} = \frac{126 \cdot 1000 \cdot N_{thio} \cdot (V_b - V_l)}{2 \cdot V_L} \quad (A.3)$$

D'où, l'expression de la quantité de sulfite $M_{sulfite}$ (mg) est égale à :

$$M_{Na_2SO_3} = \frac{126 \cdot 1000 \cdot N_{thio} \cdot (V_b - V_l)}{2} \quad (A.4)$$

Calcul de la quantité de sulfite ayant réagi avec l'oxygène au cours du bullage MS

Le bilan matière sur la quantité de sulfite de sodium introduite dans la colonne et réagissant avec l'oxygène transféré au cours du bullage est défini par :

$$M_T = M_S + M_R \quad (A.5)$$

M_T est la masse totale de Na_2SO_3 introduit initialement.

M_S est la masse de Na_2SO_3 réagissant avec l'oxygène dissous pendant le régime stationnaire.

M_R est la masse de Na_2SO_3 qui reste dans la colonne, déterminer par la méthode de I_2 dosage.

Estimation de la quantité de sulfite de sodium introduite dans la colonne (M_T)

A partir des valeurs de $k_L = 4 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ et l'aire interfaciale maximale obtenue dans ce travail, nous pouvons estimer la valeur de M_T pendant 2 minutes d'aération taération par :

$$M_T = k_L \cdot a \cdot t_{a\acute{e}ration} \cdot V_L \cdot C_L^* \cdot 2 \cdot \frac{M_{Na_2SO_3}}{M_{O_2}} \quad (A.6)$$

$$M_T = 4 \times 10^{-4} \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \times 40 \text{ (m}^{-1}\text{)} \times 120 \text{ (s)} \times 4,35 \times 10^{-4} \text{ (m}^3\text{)} \times 9200 \text{ (mg/m}^3\text{)} \times 2 \times 126/32$$

$$= 60 \text{ mg}$$

où

V_L est le volume de liquide dans le réacteur.

C_L^* est la concentration en oxygène de la phase liquide à saturation.

$M_{Na_2SO_3}$ et M_{O_2} sont respectivement les masses molaires de l'oxygène et du sulfite de sodium.

De ce fait, la concentration initiale du sulfite utilisée dans ce travail est choisie dans les gammes de concentrations suivantes : $10 < [Na_2SO_3] < 250 \text{ mg.l}^{-1}$.

Calcul de la quantité de sulfite de sodium ayant réagi avec l'oxygène (M_S)

A partir des équations A.4 et A.5, la quantité de sulfite de sodium ayant réagi avec l'oxygène au cours du bullage peut être définie par :

$$M_S = M_T - M_R = \frac{126 \cdot 1000 \cdot N_{thio} \cdot (V_{apr\grave{e}s} - V_{avant})}{2} \quad (A.7)$$

où

$V_{apr\grave{e}s}$ est le volume de thiosulfate nécessaire au dosage de l'iode en excès (après l'aération).

V_{avant} est le volume de thiosulfate nécessaire au dosage de l'iode en excès (avant l'aération).

ANNEXE IV

La solubilité (α) de l'oxygène dans le liquide

Salinity (‰) / °C	15,0	20,0	25,0	30,0
0,0	314,9	283,9	257,9	235,9
2,0	311,1	280,6	255,0	233,3
4,0	307,3	277,3	252,1	230,8
6,0	303,6	274,0	249,3	228,3
8,0	299,9	270,8	246,5	225,8
10,0	296,2	267,6	243,7	223,3
12,0	292,6	264,5	240,9	220,9
14,0	289,1	261,4	238,2	218,5
16,0	285,5	258,3	235,5	216,1
18,0	282,1	255,3	232,8	213,7
20,0	278,6	252,3	230,2	211,4
22,0	275,2	249,3	227,6	209,1
24,0	271,9	246,4	225,0	206,8
26,0	268,5	243,5	222,5	204,5
28,0	265,3	240,6	219,9	202,3
30,0	262,0	237,8	217,4	200,1
32,0	258,8	235,0	215,0	197,9
34,0	255,7	232,2	212,5	195,7
36,0	252,5	229,5	210,1	193,6
38,0	249,5	226,8	207,7	191,4
40,0	246,4	224,1	205,4	189,3
42,0	243,4	221,5	203,1	187,3