

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des procédés

par

CORALIE GIRARD

Modélisation par prise de moyenne volumique des phénomènes de transports en milieu poreux réactif : application au garnissage d'une colonne d'absorption gaz-liquide

Soutenue le 07 mars 2013

Devant la commission d'examen formée de :

MM. S. NEGY, Maître de Conférences, HDR, Université de Toulouse	Rapporteur
M. QUINTARD, Directeur de recherche, CNRS, Toulouse	Rapporteur
P. CEZAC, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Président
F. COUTURE, Maître de Conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinateur
A. LASSIN, Docteur, Chef de projet BRGM, Orléans	Examinateur
J.M. RENAUME, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour grâce à un financement du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

En premier lieu, je tiens à remercier monsieur Pierre Cézac de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir suivi avec intérêt mes recherches.

Je sais infiniment gré à messieurs Stéphane Negny et Michel Quintard qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie ainsi que monsieur Arnault Lassin, membre de mon jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour m'avoir fait part de remarques constructives dans leurs rapports et lors de ma soutenance.

Je remercie très sincèrement mon directeur de thèse, monsieur Jean-Michel Reneaume, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour sa disponibilité. Son recul sur le sujet et ses remarques m'ont permis de mener ce travail à bien. Nos fameuses réunions m'ont appris à trouver une assurance que je ne soupçonnais pas.

J'exprime ma plus profonde gratitude à monsieur Frédéric Couture pour son encadrement sans faille, sa disponibilité, sa patience et son écoute. Je le remercie pour sa présence immuable dans les moments de doute et pour avoir toujours su trouver les mots pour me permettre d'avancer. Sans toi cette thèse n'aurait certainement pas vu le jour.

Je remercie toutes les personnes travaillant au LaTEP ou à l'ENSGTI avec qui j'ai passé d'excellents moments en salle de pause. Plus particulièrement, merci à Philippe Bernada et Stéphane Laurent pour leur bonne humeur et leurs plaisanteries. Je n'oublierai pas les bons moments passés autour d'un café ou d'une grille de mots fléchés. Je les remercie également pour leurs « lumières » qui m'ont guidée pendant ces trois années. Un grand merci aussi à Jean-Michel Sorbet pour sa présence dans le bâtiment quand il n'y avait plus personne. Nos discussions tardives et dominicales de fin thèse ont été une vraie bouffée d'oxygène.

Enfin, ces trois années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans mes amis pour partager les bons moments et traverser les autres. Merci à nos « colocs » Armelle, Alex et Rico. Leurs passages chez nous ont été de vrais instants de bonheur. Merci pour vos oreilles attentives, pour les barbecues et les parties de Mario Kart. Merci également aux autres thésards, Carole pour sa bonne humeur, J-Bat pour nos discussions sans fin, Romain pour sa compagnie (surtout pendant la rédaction) et Bobby pour « sa bonne foi » ...

J'adresse toute ma reconnaissance à mes parents, ma sœur et mon frère qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici grâce à leur soutien.

Mes derniers remerciements vont à Eric qui partage ma vie depuis plusieurs années maintenant. Tu as été en première ligne dans les moments difficiles mais tu es toujours resté à mes côtés pour me soutenir. Tu as cru en moi beaucoup plus que moi-même, « sans toi cette thèse n'aurait jamais abouti ». Merci pour tout.

Je terminerai par cette citation, tellement vraie certains jours...

« Question everything. Learn something. Answer nothing. »

Euripides

TABLE DES MATIERES

Table des tableaux.....	vii
Table des figures	viii
Nomenclature	xi
Chapitre 1 : Introduction	1
1.1 Contexte scientifique	6
1.1.1 L'absorption réactive	6
1.1.2 Les différents types de modèles d'absorption réactive	9
1.2 Démarche suivie dans cette étude.....	23
1.2.1 Méthodes de changement d'échelle.....	24
1.2.2 Choix de la prise de moyenne volumique.....	25
Chapitre 2 : Modèle de transports en milieu poreux triphasique réactif	27
2.1 Echelle des phases	31
2.1.1 Phases liquide et gazeuse.....	31
2.1.2 Phase solide	43
2.1.3 Conditions aux interfaces	45
2.1.4 Récapitulatif des équations à l'échelle des phases.....	48
2.2 Echelle locale.....	51
2.2.1 Prise de moyenne volumique.....	51
2.2.2 Nouvelles inconnues introduites par la prise de moyenne.....	52
2.2.3 Théorèmes généraux de prise de moyenne	53
2.2.4 Equations de conservation de la quantité de mouvement	54
2.2.5 Equations de conservation de la masse.....	61
2.2.6 Equilibre thermodynamique local.....	65
2.2.7 Equations d'état liquide et gazeuse.....	68
2.2.8 Cinétiques de réaction et équilibres chimiques.....	68
2.2.9 Equation de conservation de l'énergie.....	69
2.2.10 Récapitulatif des équations à l'échelle locale	77
2.3 Modèle équivalent à l'échelle locale	81
2.3.1 Traitement des taux volumiques de changement de phase	81
2.3.2 Traitement des avancements de réaction	82
2.3.3 Récapitulatif des équations du modèle équivalent.....	89

Chapitre 3 : Application à l'absorption réactive dans une colonne garnie	95
3.1 Description du système.....	98
3.1.1 Description de la colonne	99
3.1.2 Description des phases.....	100
3.2 Modélisation.....	102
3.2.1 Transports internes.....	102
3.2.2 Conditions initiales	116
3.2.3 Conditions aux limites	117
3.3 Résolution numérique.....	130
3.3.1 Développement des équations en fonction des variables indépendantes.....	131
3.3.2 Adimensionnement	133
3.3.3 Discrétisation du problème	135
3.3.4 Méthode de résolution et réarrangement numérique	139
3.4 Simulations	147
3.4.1 Paramètres de simulation.....	149
3.4.2 Simulation 1 : Variation de la température du liquide entrant.....	158
3.4.3 Simulation 2 : Variation de la concentration de soude dans l'alimentation liquide	172
3.4.4 Simulation 3 : Apport de chaleur par la paroi latérale	181
3.4.5 Simulation 4 : Modification de la porosité	187
3.5 Conclusion.....	191
Chapitre 4 : Conclusions et perspectives	193
Bibliographie	199
Annexes	209
ANNEXE I : Termes sous la divergence des EDP à résoudre.....	210
ANNEXE II : Coefficients du modèle et flux du milieu environnant	212
ANNEXE III : Système à résoudre par la méthode de Newton-Raphson	218
ANNEXE IV : Systèmes à résoudre par la méthode de Gauss Siedel par bloc.....	220
ANNEXE V : Valeurs des coefficients pour le calcul des paramètres de simulation	222

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Mode de dispersion, type d'inclusions	8
Tableau 2-1 : Récapitulatif des équations pour les phases fluides à l'échelle des phases	48
Tableau 2-2 : Récapitulatif des équations pour la phase solide à l'échelle des phases	49
Tableau 2-3 : Récapitulatif des conditions aux interfaces à l'échelle des phases	50
Tableau 2-4 : Récapitulatif des équations de conservation de la quantité de mouvement à l'échelle locale	77
Tableau 2-5 : Récapitulatif des équations de conservation de la masse à l'échelle locale	78
Tableau 2-6 : Récapitulatif des équations de conservation de l'énergie l'échelle locale.....	79
Tableau 2-7 : Récapitulatif des équations complémentaires à l'échelle locale	80
Tableau 2-8 : Valeurs prises par les marqueurs de présence des espèces dans une phase α ($\alpha = L, G$) suivant le type d'espèce	84
Tableau 2-9 : Récapitulatif des équations de conservation de la quantité de mouvement à l'échelle locale (modèle équivalent).....	89
Tableau 2-10 : Récapitulatif des équations de conservation de la masse à l'échelle locale (modèle équivalent).....	91
Tableau 2-11 : Récapitulatif des équations de conservation de l'énergie l'échelle locale (modèle équivalent)	92
Tableau 2-12 : Récapitulatif des équations complémentaires à l'échelle locale (modèle équivalent)	93
Tableau 3-1 : Valeurs prises par les marqueurs de présence des espèces dans une phase	105
Tableau 3-2 : Notations des inconnues pour le paragraphe 3.3.4.....	139
Tableau 3-3 : Dimension du tronçon de garnissage et nombre de nœuds pour la simulation 1	159
Tableau 3-4 : Valeurs imposées pour le premier jeu de conditions initiales	160
Tableau 3-5 : Valeurs calculées pour le premier jeu de conditions initiales.....	160
Tableau 3-6 : Caractéristiques du liquide entrant pour le premier jeu de conditions aux limites (simulation 1)	161
Tableau 3-7 : Caractéristiques du gaz entrant pour le premier jeu de conditions aux limites (simulation 1).....	162
Tableau 3-8 : Dimension du tronçon de garnissage et nombre de nœuds pour la simulation 2.....	173
Tableau 3-9 : Caractéristiques du liquide entrant pour le premier jeu de conditions aux limites (simulation 2)	174
Tableau 3-10 : Caractéristiques du gaz entrant pour le premier jeu de conditions aux limites (simulation 2).....	175
Tableau 3-11 : Caractéristiques du liquide entrant pour les conditions aux limites (simulation 2).....	175
Tab 1 : Coefficients a_r , b_r et c_r pour le calcul des constantes d'équilibres chimiques.....	222
Tab 2 : Coefficients d_r pour le calcul des constantes d'équilibres chimiques.....	222
Tab 3 : Coefficients A, B, C, D et E pour le calcul de la pression de saturation du solvant	223
Tab 4 : Constantes A_A , B_A , C_A et D_A pour le calcul des constantes de Henry	223
Tab 5 : Enthalpies de formation des espèces liquides à 1 atm et 289,15 K.....	224
Tab 6 : Constantes \mathcal{A}_{AL} , \mathcal{B}_{AL} , \mathcal{C}_{AL} , \mathcal{D}_{AL} et \mathcal{E}_{AL} pour le calcul des capacités calorifiques molaires liquides	224
Tab 7 : Constantes \mathcal{A}_{AG} , \mathcal{B}_{AG} et \mathcal{C}_{AL} pour le calcul des capacités calorifiques molaires gazeuses	225
Tab 8 : Coefficients \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} et \mathcal{D} pour le calcul de la chaleur latente de vaporisation du solvant.....	225
Tab 9 : Paramètres pour le calcul des coefficients de diffusion des espèces gazeuses dissoutes dans la phase liquide.....	226
Tab 10 : Paramètres pour le calcul des coefficients de diffusion des espèces ioniques dans la phase liquide.....	226
Tab 11 : Coefficients pour le calcul des coefficients de diffusion dans la phase gazeuse	227

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Principaux contacteurs gaz/liquide (Roquet, 2002)	8
Figure 1-2 : a) Photographie de la colonne pilote ; b) Photographies d'un tronçon de garnissage et d'un tronçon de recentrage	9
Figure 1-3 : Schématisation de l'étage théorique d'une colonne d'absorption.....	11
Figure 1-4 : Schématisation de l'étage de non-équilibre d'une colonne d'absorption	13
Figure 1-5 : Modèle du double film	16
Figure 1-6 : Modèle de la pénétration et du renouvellement de surface	17
Figure 1-7 : Modèle du double film dans le cas des modèles différentiels de transfert.....	19
Figure 2-1 : Homogénéisation par prise de moyenne volumique.	30
Figure 3-1 : a) Représentation simplifiée la colonne ; b) Photographie d'un tronçon de garnissage et d'une zone de recentrage de la colonne	99
Figure 3-2 : Représentation simplifiée du tronçon de garnissage de la colonne d'absorption gaz/liquide	118
Figure 3-3 : Représentation de la surface latérale du tronçon de garnissage.....	120
Figure 3-4 : Représentation de la surface supérieure du tronçon de garnissage	121
Figure 3-5 : Représentation de la surface inférieure du tronçon de garnissage	125
Figure 3-6 : Exemple de maillage non régulier du tronçon de garnissage ($N_r=5$, $N_z=6$)	137
Figure 3-7 : Structure matricielle par bloc du système d'EDP	140
Figure 3-8 : Structure matricielle par bloc du système équivalent d'EDP.....	141
Figure 3-9 : Organisation de la résolution.....	143
Figure 3-10 : Schéma de la gestion du pas de temps.....	147
Figure 3-11 : Représentation bidimensionnelle à l'instant initial (simulation 1) a) Pression gazeuse moyenne intrinsèque (atm) ; b) Fraction volumique gazeuse ; c) Température (K) ; d) Fraction massique de CO_2 dans la phase gazeuse ; e) Fraction massique de CO_2 dans la phase liquide f) Fraction massique de OH	163
Figure 3-12 : Profils de pressions, de fractions volumiques, de composante des vitesses (en valeur absolue pour le liquide) et de température suivant z à l'instant initial (simulation 1).....	166
Figure 3-13 : Profils de fractions massiques dans la phase gazeuse suivant z à l'instant initial (simulation 1)	166
Figure 3-14 : Profils de fractions massiques dans la phase liquide suivant z à l'instant initial (simulation 1)	167
Figure 3-15 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de pressions, de fractions volumiques, de composantes des vitesses (en valeur absolue pour le liquide) et de température (simulation 1)	169
Figure 3-16 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de fractions massiques gazeuses (simulation 1)	170
Figure 3-17 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de fractions massiques liquides (simulation 1).....	171
Figure 3-18 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de pressions et de fractions volumiques (simulation 2)	177
Figure 3-19 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de fractions massiques gaz (simulation 2)	178
Figure 3-20 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de fractions massiques liquides (simulation 2).....	179
Figure 3-21 : Agrandissement des évolutions au cours du temps des profils de fractions massiques (simulation 2)	180

<i>Figure 3-22 : Profils bidimensionnels de température à différents instants avec la même échelle de valeur (simulation 3)</i>	<i>183</i>
<i>Figure 3-23 : Profils bidimensionnels de température à différents instants avec une échelle de valeur différente (simulation 3)</i>	<i>183</i>
<i>Figure 3-24 : Evolutions au cours du temps et suivant r des profils de température pour différents z (simulation 3)</i>	<i>184</i>
<i>Figure 3-25 : Profils bidimensionnels de fractions massiques en régime permanent (simulation 3) a) $w(\text{H}_2\text{OG})$; b) $w(\text{H}_2\text{OL})$; c) $w(\text{CO}_2\text{G})$; d) $w(\text{CO}_2\text{L})$; e) $w(\text{HCO}_3^-\text{L})$; f) $w(\text{CO}_3^{2-}\text{L})$</i>	<i>185</i>
<i>Figure 3-26 : Evolutions au cours du temps et suivant r des profils de fractions massiques liquides pour différents z (simulation 3).....</i>	<i>186</i>
<i>Figure 3-27 : Profils de pressions, de fractions volumiques, de composantes des vitesses (en valeur absolue pour le liquide) et composante du gradient de pression suivant z (simulation 4).....</i>	<i>189</i>
<i>Figure 3-28 : Profils suivant z des fractions massiques de CO_2 dans le gaz et dans le liquide (simulation 4)</i>	<i>190</i>

NOMENCLATURE

Caractères latins

$a_{A\alpha}$	activité de l'espèce A dans la phase α
$A_{\sigma\beta}$	interface entre la phase σ et la phase β
C_{pS}	capacité calorifique de la phase solide ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
C_{pAL}^0	capacité calorifique molaire standard liquide ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$C_{pAL}^{0,\infty}$	capacité calorifique molaire standard à référence dilution infinie ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
C_{pAG}^{GP}	capacité calorifique molaire gaz parfait ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$D_{AX,\alpha}$	coefficient de diffusion binaire dans la phase α ($m^2.s^{-1}$)
$D_{AX,\alpha}$	coefficient de diffusion de Fick généralisé dans la phase α ($m^2.s^{-1}$)
$\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^d$	tenseur de diffusion dans la phase α ($m^2.s^{-1}$)
$\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^D$	tenseur de dispersion dans la phase α ($m^2.s^{-1}$)
$\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^{eff}$	tenseur de diffusion effective dans la phase α ($m^2.s^{-1}$)
$\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^M$	tenseur de diffusion mutuelle dans la phase α ($m^2.s^{-1}$)
E_0	efficacité globale
E^M	efficacité de Murphree
E_U, E_V, E_W	ensemble des inconnue U, V et W
\vec{f}_α	forces extérieures par unité de masse appliquées à la phase α ($m.s^{-2}$)
$\vec{f}_{A\alpha}$	forces extérieures par unité de masse sur l'espèce A dans la phase α ($m.s^{-2}$)
\vec{F}_V^{ext}	flux à la limite dans le milieu environnant ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
\vec{F}_A^{int}	termes sous la divergence de l'EDP du modèle équivalent associée à l'espèce A ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
\vec{g}	vecteur gravité ($m.s^{-2}$)
H	hauteur du tronçon de garnissage (m)
h_S	enthalpie massique de la phase α ($J.kg^{-1}$)
$h_{A\alpha}$	enthalpie massique partielle de l'espèce A dans la phase α ($J.kg^{-1}$)
$H_{A\alpha}$	enthalpie molaire partielle de l'espèce A dans la phase α ($J.mol^{-1}$)
H_{AL}^{ex}	enthalpie molaire partielle d'excès de l'espèce A dans la phase liquide ($J.mol^{-1}$)
H_{AL}^{id}	enthalpie molaire partielle idéale de l'espèce A dans la phase liquide ($J.mol^{-1}$)
\mathcal{H}_A	constante de Henry de l'espèce A (Pa)
HEPT	hauteur de garnissage équivalente à un plateau théorique (m)
i	nœud i
$\underline{\underline{I}}$	tenseur identité

$\underline{\underline{k}}$	tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m^2)
$\underline{\underline{K}}_\alpha$	tenseur de perméabilité de la phase α (m^2)
$\underline{\underline{k}}_\alpha^r$	tenseur de perméabilité relative de la phase α (m^2)
k_A^α	coefficient de transfert de l'espèce A dans la phase α ($m.s^{-1}$)
$Ke_{k,\alpha}$	constante d'équilibre chimique de la réaction k dans la phase α
$K_{L/G,A}$	constante d'équilibre entre le liquide et le gaz de l'espèce A
L	dimension macroscopique caractéristique du milieu triphasique (m)
l_S, l_G, l_L	dimensions caractéristiques des phases solide, gazeuse et liquide (m)
M_A	masse molaire de l'espèce A ($kg.mol^{-1}$)
\dot{m}_A	taux volumique de changement de phase ($kg.m^{-3}.s^{-1}$)
n	instant n
$\vec{n}_{\beta\sigma}$	vecteur unitaire normal à l'interface $A_{\sigma\beta}$
$n_{A\alpha}$	nombre de mole de l'espèce A dans la phase α (mol)
$n_{A\alpha}^0$	nombre de mole initial de l'espèce A dans la phase α (mol)
N_α	débit molaire ($mol.s^{-1}$)
nc_α	nombre de constituants dans la phase α
nc_{tr}	nombre de constituants qui transfèrent entre le liquide et le gaz
$nc_{ntr,\alpha}$	nombre de constituants uniquement présent dans la phase α
NER	nombre d'étages réels
NET	nombre d'étages théoriques
NN	nombre de nœuds du maillage
$n_{produits_{k,\alpha}}$	nombre de produits dans la réaction k dans la phase α
$n_{réactifs_{k,\alpha}}$	nombre de réactifs dans la réaction k dans la phase α
Nr, Nz	nombre de nœuds suivant r et suivant z
$nr_{c,\alpha}$	nombre de réactions contrôlées par une cinétique dans la phase α
nr_e	nombre de réactions instantanément équilibrée
$nr_{e,\alpha}$	nombre de réactions instantanément équilibrée dans la phase α
P_α	pression de la phase α (Pa)
$P_{A\alpha}$	pression partielle de l'espèce A dans la phase α (Pa)
$\vec{P}_{AX,\alpha}$	force volumique exercée par l'espèce A sur l'espèce X dans la phase α ($N.m^{-3}$)
$\langle P_c \rangle$	pression capillaire
Pr_{AL}, Pr_{AG}	marqueur de présence d'une espèce A dans la phase liquide ou gazeuse
$P_{H_2O}^{sat}$	pression de saturation (Pa)
P_{ext}	pression extérieure (Pa)
\vec{q}_α	flux surfacique d'énergie apportée par conduction pour la phase α ($W.m^{-2}$)
R	constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

R	rayon de la colonne (m)
r_0	rayon du volume élémentaire représentatif (m)
R_1, R_2	rayons de courbure principaux (m)
$r_{k,\alpha}$	vitesse molaire de la réaction chimique k dans la phase α ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)
s	fréquence de renouvellement de surface (s^{-1})
S_{inf}	surface inférieur du tronçon de garnissage (m^2)
S_{lat}	surface latérale du tronçon de garnissage (m^2)
S_{sup}	surface supérieur du tronçon de garnissage (m^2)
t	temps (s)
\vec{t}	vecteur unitaire tangent à l'interface
T	température à l'équilibre (K)
T_α	température de la phase α (K)
$T_{A\alpha}$	température de l'espèce A dans la phase α (K)
t_e	temps d'exposition (s)
T_{eb}	température d'ébullition (K)
$T_{\text{ext}}^{\text{alim}\alpha}$	température de l'alimentation de la phase α (K)
T_{ref}	température de référence (K)
u	nombre d'inconnues indépendantes
U	inconnues indépendantes
$\vec{u}_{A\alpha}$	vitesse de diffusion de l'espèce A dans la phase α ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
v	nombre d'inconnues associées à une EDP
V	inconnues associées à une EDP
V	volume élémentaire représentatif (m^3)
V_{vide}	volume de vide (m^3)
V_σ	volume de la phase σ (m^3)
\vec{v}_α	vitesse de la phase α ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
$\vec{v}_{A\alpha}$	vitesse de l'espèce A dans la phase α ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
$\vec{v}_{A\alpha}^r$	vitesse de l'espèce A produite par réaction chimique dans la phase α ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
$\vec{v}_\alpha^{\text{alim}\alpha}$	vitesse de l'espèce A dans l'alimentation de la phase α ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
w	nombre d'inconnues associées aux équilibres chimiques
W	inconnues associées aux équilibres chimiques
$\vec{w}_{\sigma\beta}$	vitesse de l'interface $A_{\sigma\beta}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
$x_{A,\alpha}$	fraction molaire de l'espèce A dans la phase α
Z_{AG}	facteur de compressibilité de l'espèce A dans la phase gazeuse

Caractères Grecs

γ_{AL}	coefficient d'activité de l'espèce A dans la phase liquide
δ^α	épaisseur du film diffusionnel de la phase α (m)
$\Delta H_{f,A}^0$	enthalpie molaire de formation de l'espèce A ($J.mol^{-1}$)
$\Delta H_{f,A}^{0,\infty}$	enthalpie molaire de formation de l'espèce A référence dilution infinie ($J.mol^{-1}$)
$\Delta H_{LV,A}^0$	chaleur latente de vaporisation de l'espèce A ($J.mol^{-1}$)
$\vec{\epsilon}_\alpha$	flux surfacique d'énergie de la phase α ($W.m^{-2}$)
ϵ	porosité
ϵ_σ	fraction volumique de la phase σ
$\zeta_{A\alpha}$	accroissement volumique de la masse par réaction chimique homogène de l'espèce A dans la phase α ($kg.m^{-3}.s^{-1}$)
λ_α	conductivité thermique de la phase α ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
$\underline{\underline{\lambda}}_{D\sigma}$	tenseur de conduction dans la phase dans la phase σ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
$\underline{\underline{\lambda}}_d$	tenseur de dispersion ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
$\underline{\underline{\lambda}}_{eff}$	tenseur de conductivité thermique équivalent ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
μ_α	viscosité dynamique de la phase α ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)
$\mu_{A\alpha}$	potentiel chimique de l'espèce A dans la phase α ($J.mol^{-1}$)
$v_{A\alpha,k}^c$	coefficient stœchiométrique de l'espèce A dans la phase α pour la réaction contrôlée par une cinétique k
$v_{A\alpha,k}^e$	coefficient stœchiométrique de l'espèce A dans la phase α pour la réaction instantanément équilibrée k
ξ_k	taux d'avancement par unité de volume réactionnel de la réaction instantanément équilibrée k ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)
$\xi_{k,\alpha}$	taux d'avancement par unité de volume réactionnel de la réaction instantanément équilibrée k dans la phase α ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)
$\xi_{k,\alpha}'$	avancement de la réaction instantanément équilibrée k dans la phase α (mol)
ρ_α	masse volumique de la phase α ($kg.m^{-3}$)
$\rho_{A\alpha}$	concentration massique de l'espèce A dans la phase α ($kg.m^{-3}$)
$\rho_{A\alpha}^{alim\alpha}$	concentration massique de l'espèce A dans l'alimentation de la phase α ($kg.m^{-3}$)
σ	tension superficielle ($kg.s^{-2}$)
$\underline{\underline{\sigma}}_\alpha$	tenseur des contraintes de la phase α (Pa)
$\underline{\underline{\sigma}}_{A\alpha}$	tenseur des contraintes partiel de l'espèce A dans la phase α (Pa)
$\underline{\underline{\tau}}_\alpha$	tenseur des contraintes visqueuses de la phase α (Pa)
$\underline{\underline{\tau}}_{A\alpha}$	tenseur des contraintes visqueuse de l'espèce A dans la phase α (Pa)
φ_σ	une grandeur physique associée à la phase σ

Φ_α	densité volumique de taux de chaleur fournit à la phase α (W.m^{-3})
$\langle \Phi \rangle$	terme source de chaleur volumique (W.m^{-3})
Ω	volume du tronçon de garnissage (m^3)

Indices

A	espèce A
B	espèce B
G	phase gazeuse
j	indice relatif aux étages
k	réaction k
L	phase liquide
S	phase solide
X	espèce X
α	phase α
β	phase β
σ	phase σ

Symboles mathématiques

a, A, φ	grandeur scalaire
$\vec{a}, \vec{A}, \vec{\varphi}$	grandeur vectorielle
$\underline{\underline{a}}, \underline{\underline{A}}, \underline{\underline{\varphi}}$	grandeur tensorielle
∇a	gradient de la grandeur scalaire a
$\nabla \cdot \vec{a}$	divergence de la grandeur vectorielle \vec{a}
$\nabla \cdot \underline{\underline{a}}$	divergence de la grandeur tensorielle $\underline{\underline{a}}$
$\vec{a} \otimes \vec{b}$	produit tensoriel entre les vecteurs \vec{a} et \vec{b}
$\underline{\underline{a}}^T$	tenseur $\underline{\underline{a}}$ transposé
$\langle a_\sigma \rangle$	moyenne volumique de la grandeur a dans la phase σ
$\langle a_\sigma \rangle^\sigma$	moyenne volumique intrinsèque de la grandeur a dans la phase σ
\widetilde{a}_σ	déviations spatiales de a dans la phase σ
$\underline{D}a$	dérivée particulaire de a
$\underline{D}t$	
$\underline{\underline{\text{grad}}} \vec{a} \cdot \underline{\underline{a}}$	produit contracté des tenseurs $\underline{\underline{\text{grad}}} \vec{a}$ et $\underline{\underline{a}}$ (contraction 2-3 de $\underline{\underline{\text{grad}}} \vec{a} \otimes \underline{\underline{a}}$)
$\underline{\underline{\vec{a}}} \cdot \underline{\underline{\text{grad}}} \vec{a}$	produit contracté du vecteur \vec{a} et du tenseur $\underline{\underline{\text{grad}}} \vec{a}$ (contraction 1-3 de $\vec{a} \otimes \underline{\underline{\text{grad}}} \vec{a}$)

Chapitre 1 : INTRODUCTION

SOMMAIRE

1.1 Contexte scientifique.....	6
1.1.1 L'absorption réactive.....	6
1.1.1.1 Définition.....	6
1.1.1.2 Applications.....	6
1.1.1.3 Différents types d'absorbants.....	7
1.1.2 Les différents types de modèles d'absorption réactive.....	9
1.1.2.1 Modèle d'étages théoriques.....	10
1.1.2.1.a Description.....	10
1.1.2.1.b Notion d'efficacité.....	11
1.1.2.1.c Conclusion.....	12
1.1.2.2 Modèles intégraux de transfert.....	13
1.1.2.2.a Description.....	13
1.1.2.2.b Modélisation du transfert de matière.....	14
1.1.2.2.c Conclusion.....	17
1.1.2.3 Modèles différentiels de transfert.....	18
1.1.2.3.a Description.....	18
1.1.2.3.b Conclusion.....	19
1.1.2.4 Modèles issus de la Mécanique des Milieux Continus.....	20
1.1.2.4.a Description.....	20
1.1.2.4.b Conclusion.....	23
1.2 Démarche suivie dans cette étude.....	23
1.2.1 Méthodes de changement d'échelle.....	24
1.2.2 Choix de la prise de moyenne volumique.....	25

Dans le cadre de la thématique d'intensification des procédés, le Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP) travaille depuis plusieurs années sur l'intégration et l'optimisation des procédés dans le but d'en réduire sensiblement le coût d'investissement et de fonctionnement. Les réacteurs multifonctionnels constituent l'un des axes de recherche de cette thématique. Ceux-ci regroupent, au sein d'un même appareil, plusieurs fonctions, typiquement la séparation des produits et la réaction chimique. Deux exemples majeurs de ce type de réacteurs sont la distillation réactive et l'absorption réactive. Plusieurs travaux ont été consacrés à ces sujets au LaTEP. Pour ce qui est de la distillation réactive, trois thèses ont porté successivement sur l'étude expérimentale grâce à un pilote de distillation catalytique, la modélisation avec la mise au point de modèles « d'équilibre » et de « transfert » et enfin l'optimisation et le contrôle optimal (Druart (2002) ; Montealegre (2005) ; Gomez Ramirez (2005)). Dans le cas de l'absorption réactive, différentes thèses ont été menées au LaTEP au cours des dix dernières années. Tout d'abord, la thèse de Roquet (2002) a porté sur la modélisation de l'absorption réactive multiconstituants et sa validation expérimentale dans le cas de l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de soude. Le modèle développé au cours de ces travaux repose sur les équations de la mécanique des milieux continus. La thèse de Dubois (2004) traitait quant à elle, sur la base de résultats expérimentaux, l'hydrodynamique et le transfert de matière en film ruisselant. Enfin, récemment, les travaux de Dardour (2012) ont porté sur la modélisation d'un absorbeur dans le cadre des machines frigorifiques à absorption et absorption-diffusion.

Parallèlement, l'équipe « Modélisation et simulation des transports en milieux poreux » du LaTEP a développé des compétences dans le domaine de la modélisation des transports en milieu multiphasique, multiconstituant, appliquée aux procédés de séparation solide-liquide tels que le séchage ou la DII (Déshydratation Imprégnation par Immersion). Cinq thèses ont été soutenues entre 2000 et 2005 (Chausi (2000) ; Bogdanis (2001) ; Sfair Da Costa Sarmento (2004) ; Erriguible (2004) ; Porras Rey (2005)). Les modèles développés reposent sur une technique d'homogénéisation par prise de moyenne volumique. Cette technique a récemment été étendue au LaTEP à d'autres milieux multiphasiques contenant de surcroît des termes de réaction. Ainsi, la thèse de Deydier (2012) a porté sur la gazéification des déchets. Le lit de déchets comporte plusieurs phases solides, siège de réactions hétérogènes, une phase liquide monoconstituante et une phase gazeuse multiconstituante également réactive. Le modèle repose sur une homogénéisation globale du lit.

L'objectif de ce travail est de développer une nouvelle génération de modèles en appliquant les méthodologies développées par l'équipe de « Modélisation et simulation des transports en milieux poreux » à la problématique des réacteurs multifonctionnels. Cette thèse s'inscrit dans la

continuité de la thèse de Roquet (2002) portant sur la modélisation de l'absorption réactive multiconstituants. Au sein du milieu poreux considéré dans ce travail, des phénomènes physico-chimiques complexes sont mis en jeu tels que le transfert de certaines espèces entre les phases, des réactions homogènes dans les phases fluides et les transports de matière, de quantité de mouvement et d'énergie. Le modèle développé permet de prendre en compte le couplage entre tous ces phénomènes. Il est basé sur la mécanique des milieux continus et la prise de moyenne des équations de conservations. Sa résolution et les résultats des simulations apportent ainsi des informations supplémentaires sur le procédé tel que les champs bidimensionnels de vitesse, de pression, de concentration et de température au sein du milieu. Ce travail constitue ainsi une première étape vers une meilleure maîtrise et une plus grande optimisation du procédé.

Ce manuscrit de thèse, portant sur la modélisation des phénomènes de transports en milieu poreux réactif appliquée au garnissage d'une colonne d'absorption liquide-gaz, est divisé en trois parties principales :

Le premier chapitre introductif a pour objectif de situer la thèse dans son contexte général. Dans un premier temps l'absorption réactive, ses applications et les différentes technologies existantes sont présentées. Ensuite, les principaux modèles d'absorption réactive rencontrés dans la littérature sont exposés en explicitant les possibilités et les limites de chacun. Ceci permet de montrer les raisons qui ont motivé ce travail. Dans un second temps, différentes techniques de changement d'échelle sont présentées, dont l'approche par prise de moyenne volumique utilisée pour notre modèle. L'application choisie dans ce travail est l'absorption réactive. Cependant, le modèle développé au chapitre 2 pourrait être étendu à d'autre type de procédés de séparation réactive, tel que la distillation réactive dans le cas par exemple de garnissages inertes.

Ainsi, dans le chapitre 2, c'est un modèle général de transport en milieu poreux triphasique réactif qui est établi, chaque phase étant supposée continue. La description des phénomènes de transports au sein de chacune des phases passe par l'écriture des équations classiques de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Ces équations sont complétées par les équations d'état, les équations d'équilibre chimique et les cinétiques de réaction nécessaires à la fermeture du problème. Ensuite, le lien entre les différentes phases est assuré par les habituelles conditions aux limites des milieux continus. A cette échelle, l'ensemble des mécanismes est parfaitement décrit mais le passage à la simulation est impossible en l'état sans la connaissance exacte de la répartition géométrique de chaque phase à chaque instant. La méthode de prise de moyenne volumique retenue dans cette thèse permet de lever la difficulté en changeant d'échelle afin de se ramener à un milieu homogène équivalent. Les équations de

l'échelle des phases sont intégrées sur un volume élémentaire représentatif. Le système alors obtenu gère les évolutions des moyennes des quantités qui sont les intégrales sur le volume élémentaire représentatif des valeurs des quantités à l'échelle des phases. A cette échelle, dite locale, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local introduit à la fois l'égalité des températures et les équations d'équilibre liquide/gaz nécessaires au traitement des termes de changement de phase.

Dans le chapitre 3 le modèle établi au chapitre 2 est appliqué au cas particulier, de l'absorption réactive gaz/liquide. Le milieu poreux est constitué par le garnissage de la colonne au sein duquel cohabitent les phases gaz et liquide. La phase gazeuse est multiconstituante et non-réactive. La phase liquide est multiconstituante et le lieu de réactions instantanément équilibrées. L'application retenue est celle déjà développée au LaTEP lors de la thèse de Roquet (2002), à savoir l'absorption réactive du dioxyde de carbone, CO_2 , dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, NaOH . Le système réactionnel choisi ainsi que les espèces présentes dans chacune des phases sont présentés au début du chapitre. Ensuite, les différents phénomènes de transferts entre phases, de réactions et de transports ayant lieu au sein du garnissage sont modélisés, dans le cas de l'application retenue, à partir du modèle général développé au chapitre 2. Des conditions aux limites sont écrites sur l'ensemble des surfaces qui constituent les limites du garnissage. Puis le modèle est résolu afin de passer aux simulations. Les différentes techniques numériques mises en œuvre sont présentées. Le document se termine par la présentation et l'analyse des premiers résultats obtenus pour quatre simulations différentes.

1.1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE

La première partie de ce chapitre introductif commence par définir le procédé d'absorption auquel est appliqué, dans le chapitre 3, le modèle de transports développé dans le chapitre 2. Dans un premier temps, le principe du procédé d'absorption, ses applications possibles et les technologies existantes pour le mettre en œuvre sont donnés. Ensuite, les principaux types de modèles rencontrés dans la littérature sont présentés afin de montrer les raisons qui ont motivé cette étude.

1.1.1 L'ABSORPTION REACTIVE

1.1.1.1 Définition

L'absorption est une opération unitaire de séparation par transfert de matière utilisée dans l'industrie chimique. Elle consiste à dissoudre, dans une phase liquide, les constituants solubles d'un mélange gazeux. Les deux phases sont mises en contact au sein de contacteurs gaz/liquide ayant pour but d'augmenter la surface d'échange et ainsi d'améliorer le transfert. Ce procédé peut être purement physique lorsque le ou les constituants transférés ne sont pas modifiés. Lorsqu'au moins un des constituants transférés dans le liquide réagit avec une des espèces présentes à l'origine dans cette phase il s'agit d'absorption réactive. Le procédé entre alors dans la catégorie des réacteurs multifonctionnels puisqu'il associe, au sein d'un même appareil, la séparation et la réaction chimique. Cette dernière permet d'améliorer le transfert de matière. Les espèces qui présentent un intérêt dans le mélange gazeux peuvent être soit toutes les espèces, soit uniquement le(s) espèce(s) transférée(s), soit uniquement le(s) espèce(s) non transférée(s). L'opération inverse qui consiste à transférer les substances volatiles d'un mélange liquide vers un gaz est appelée stripping ou désorption.

1.1.1.2 Applications

Il existe de nombreuses applications industrielles où une espèce gazeuse est transférée d'un mélange de gaz dans une phase liquide dans laquelle le gaz dissous peut réagir. Il est possible d'évoquer, par exemple, les procédés en phase liquide comme les hydrogénations, les oxydations, les halogénations... ou encore les procédés de lavage de gaz dans la lutte contre la pollution de l'air, voire les procédés biologiques ou les procédés de fabrication de produits purs (Roizard, et al., 1997).

Parmi les effluents gazeux contaminés, traitables par absorption réactive, il est possible de citer (Roustan (2004)) :

- les atmosphères contenant des composés organiques volatils (COV) de type composés oxygénés : acides gras volatils, alcools, cétones, dérivés chlorés. Les émetteurs de COV sont essentiellement les transports et les industries utilisatrices de solvants (Le Cloirec (2004)) ;
- les fumées de combustion issues des incinérateurs contenant NO_x , SO_2 , HCL ;
- les gaz acides à base de HCl, HF, H_2S et CO_2 ;
- les effluents contenant des composés odorants de type soufrés (H_2S , CH_3SH), azotés (NH_3 , CH_3NH_2) ou oxygénés (acétone, acide acétique). Les principales sources sont les stations d'épuration d'eaux usées, les industries agroalimentaires, les papeteries et les industries chimiques.

1.1.1.3 Différents types d'absorbeurs

Il se trouve un grand nombre de contacteurs sur le marché industriel qui permettent le transfert de matière et de chaleur entre un gaz et un liquide. Ils ont pour but d'engendrer de grandes surfaces d'échanges entre les deux phases afin de favoriser le transfert. Les principaux types d'absorbeurs sont donnés dans la Figure 1-1. En général, le gaz et le liquide circulent à contre-courant dans le but d'obtenir de plus grands gradients de concentration et un meilleur taux d'absorption.

Les absorbeurs peuvent être classés en différentes catégories, selon le mode de dispersion des phases (dispersion du gaz dans une phase liquide continue ou inversement) et selon le type d'inclusions présentes (bulles, gouttes, film). Le tableau 1-1 récapitule le mode de dispersion, le type d'inclusion et des exemples d'applications pour les principaux contacteurs cités dans la Figure 1-1.

- Colonne à garnissage

Les colonnes garnies sont fréquemment utilisées dans les opérations unitaires d'absorption réactive, notamment dans le lavage de gaz. Elles sont constituées d'un corps cylindrique contenant une entrée gazeuse, une grille de support de garnissage, un dévisiculateur placé en sortie qui permet d'arrêter les gouttes de liquide entraînées par le gaz et un dispositif de distribution pour le liquide permettant d'arroser le garnissage. Des dispositifs de recentrage peuvent être

ajoutés pour assurer une redistribution du liquide afin que celui-ci ne s'écoule pas contre la paroi. Plusieurs sections de garnissage peuvent alors être présentes dans une même colonne. Les colonnes garnies sont généralement à contre-courant.

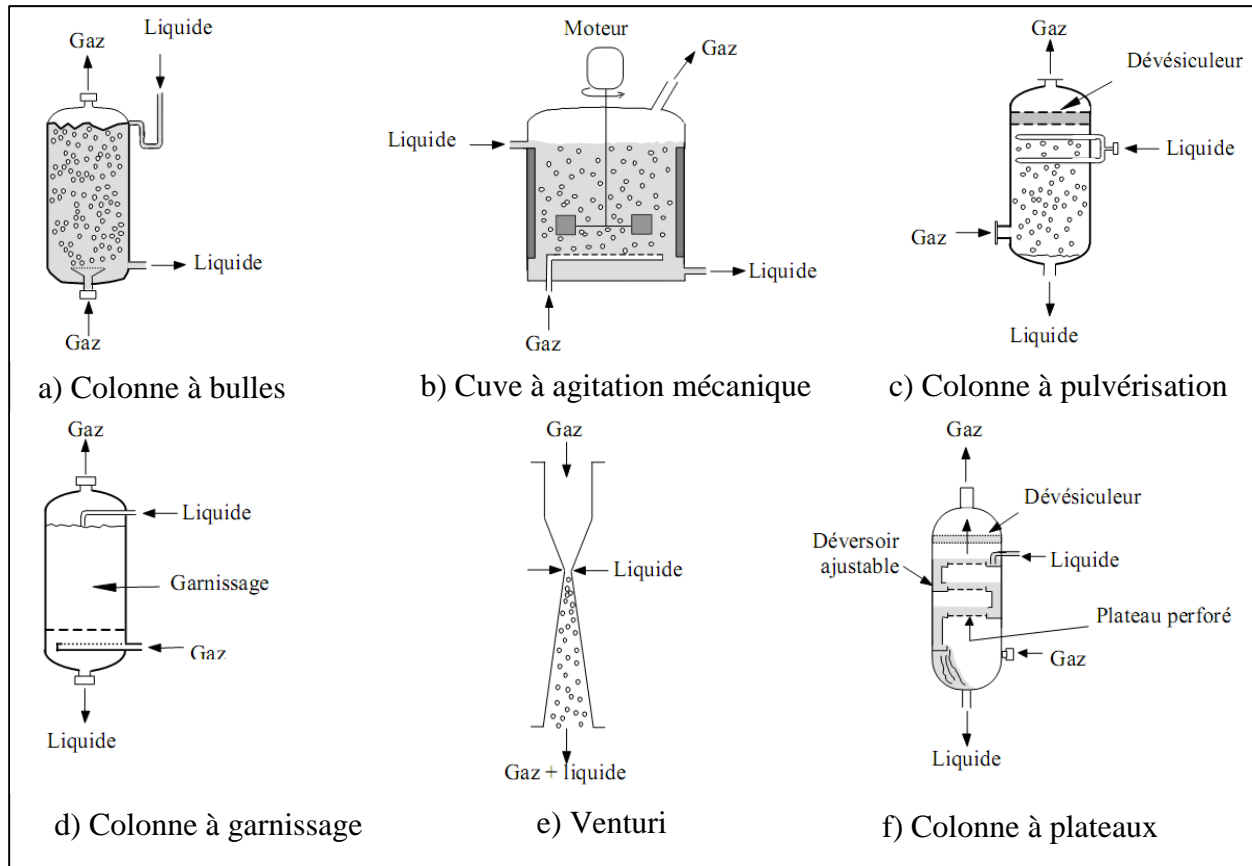
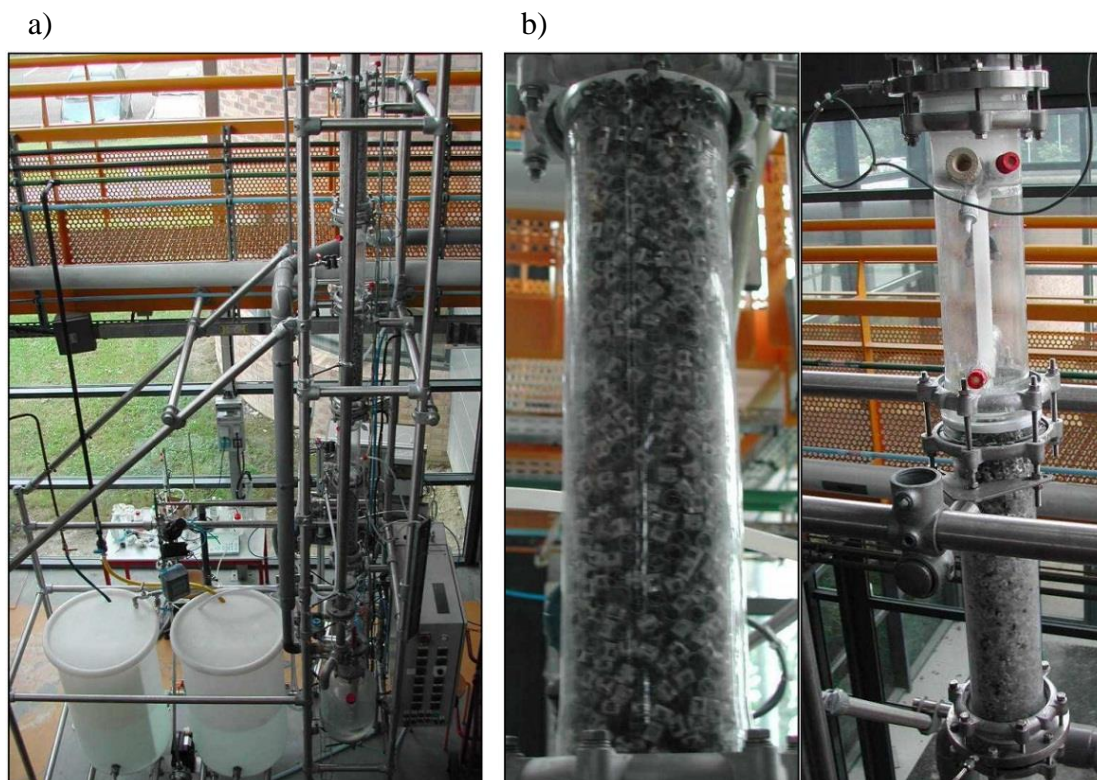


Figure 1-1 : Principaux contacteurs gaz/liquide (Roquet, 2002)

Réacteur	Phase continue	Type d'inclusions	Exemples d'applications
Colonne à bulles	Liquide	Bulles	Oxydations, chlorations
Cuve à agitation mécanique	Liquide	Bulles	Oxydations, fermentation
Colonne à pulvérisation	Gazeuse	Gouttes et films	Lavage de gaz chargés en poussières
Colonne à garnissage	Gazeuse	Gouttes et films	Lavage de gaz
Venturi	Gazeuse	Gouttes et films	Lavage de gaz chargés en poussières
Colonne à plateaux	Liquide	Gouttes et films	Fabrication de HNO ₃

Tableau 1-1 : Mode de dispersion, type d'inclusions et exemples d'applications de différents contacteurs gaz/liquide

Différents types de garnissages sont disponibles dans le commerce, chacun possédant des avantages tel que le coût, la surface disponible, la perte de charge, la hauteur et la résistance à la corrosion. Généralement, les colonnes d'absorption garnies sont remplies avec du garnissage vrac (anneaux Raschig, anneaux Pall, selles de Berl...) mais dans certains cas il peut être structuré (Sulzer BX, Montz B1-100, Mellapack® 250 Y).



**Figure 1-2 : a) Photographie de la colonne pilote ;
b) Photographies d'un tronçon de garnissage et d'un tronçon de recentrage**

Ce sont les phénomènes de transports au sein du garnissage vrac de ce type de colonne qui seront modélisés dans l'application du chapitre 3 de ce manuscrit. Une colonne pilote a été montée au laboratoire (LaTEP) lors de la thèse de Roquet (2002). La Figure 1-2 montre la colonne dans son ensemble ainsi qu'un tronçon de garnissage et un tronçon de recentrage.

1.1.2 LES DIFFERENTS TYPES DE MODELES D'ABSORPTION REACTIVE

La présentation des modèles qui intervient dans ce paragraphe est basée sur l'étude faite par Roquet (2002) à laquelle sont ajoutés des travaux plus récents.

Les séparations par transfert de matière sont réalisées dans des appareils succinctement présentés au paragraphe précédent et où se produisent des phénomènes complexes notamment en termes

d'écoulements. Les transferts de chaleur et de matière dépendent de ces écoulements et peuvent les modifier en retour. De plus, la présence de plusieurs constituants dans chacune des phases requiert l'utilisation de propriétés thermodynamiques et physico-chimiques qui prennent en compte les interactions entre les différentes espèces. De ce fait, l'étude du transfert de matière dans les opérations unitaires repose sur des modèles. Aucun modèle n'a la prétention d'être à usage universel. Cependant, un modèle avec une description de l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques est un outil essentiel qui doit être capable de restituer le maximum d'informations sur l'opération unitaire.

Dans cette partie plusieurs modèles sont abordés. Tout d'abord les modèles les plus classiques, à savoir le modèle d'étages théoriques et les modèles intégraux de transfert. Ensuite, des modèles plus avancés sont présentés : les modèles différentiels de transfert et les modèles issus de la mécanique des milieux continus.

1.1.2.1 Modèle d'étages théoriques

1.1.2.1.a Description

Dans cette approche la colonne est divisée en une succession d'étages idéaux parfaitement agités (Figure 1-3). Un étage idéal assure deux fonctions essentielles Seader et Henley (1998) :

- les phases effluentes sont à l'équilibre thermodynamique ;
- la séparation physique des deux phases effluentes est parfaite : il n'y a pas d'entraînement mécanique d'une phase dans l'autre.

L'intérêt fondamental de ce modèle est de rendre possible le dimensionnement d'appareils sans avoir recours ni à des données relatives aux écoulements, ni à des données de cinétique de transfert, les transferts de matière et d'énergie étant dirigés par l'équilibre thermodynamique. Ces considérations permettent de donner aux équations une forme particulièrement simple. Le système d'équations qui permet de décrire ce modèle est couramment appelé MESH depuis Wang et Henke (1966) car il est composé des bilans de Matière, des équations d'Equilibre de phase, des équations de Somation et du bilan d'énergie sous forme enthalpique (H). Une résolution numérique globale du système peut être effectuée, généralement par un algorithme de Newton-Raphson. Les équations détaillées du modèle sans réaction chimique se trouve couramment dans la littérature, par exemple dans Seader et Henley (1998), et ne seront pas reportées ici. Taylor et Krishna (2000) présentent l'extension du modèle sans réaction à la distillation réactive. En se basant sur leurs travaux Roquet (2002) explique qu'il est possible

d'étendre également le modèle à l'absorption réactive. Pour cela, il suffit d'ajouter un terme source dû aux réactions chimiques dans les bilans matière.

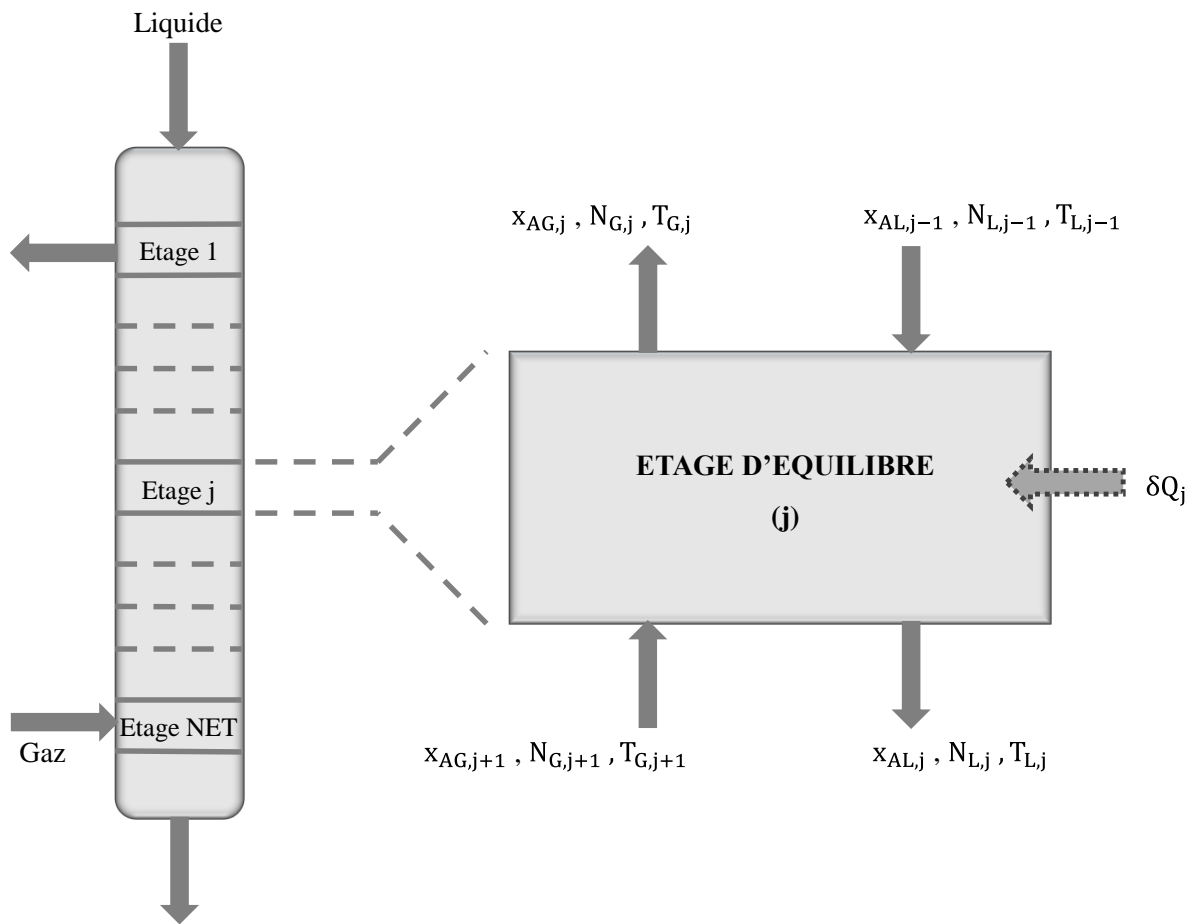


Figure 1-3 : Schématisation de l'étage théorique d'une colonne d'absorption

1.1.2.1.b Notion d'efficacité

Le modèle d'étage théorique est un modèle simple, capable de décrire le fonctionnement d'une opération unitaire de séparation par transfert de matière. Cependant, il ne peut donner aucune indication sur la relation entre le nombre d'étages théoriques et le nombre d'étages réels. Pour répondre à ce problème, la notion d'efficacité est alors introduite.

- Efficacité globale

L'efficacité globale de la colonne, E_0 , est définie comme le rapport entre le Nombre d'Etages Théoriques (NET) et le Nombre d'Etages Réels (NER). Soit :

$$E_0 = \frac{\text{NET}}{\text{NER}} \quad \mathbf{1-1}$$

Dans le cas d'une colonne à plateaux, NET correspond au nombre exact de plateaux. Cette efficacité dépend de la géométrie et de la technologie des plateaux, des différents débits et des compositions des phases en contact. Il est donc nécessaire de connaître des applications existantes ou des modèles d'efficacité issus de données expérimentales concernant le même domaine d'application pour avoir une valeur fiable de cette efficacité.

Dans le cas d'une colonne garnie, NET est relié à la hauteur de garnissage, H_g , par la relation :

$$H_g = \text{NET} \times \text{HEPT} \quad \mathbf{1-2}$$

où HEPT est la Hauteur de garnissage Equivalente à un Plateau Théorique.

La notion d'efficacité est incluse dans le calcul de HEPT, grandeur qui est soit fournie par le constructeur soit obtenue à partir de corrélations.

- Efficacité d'étage théorique

Il existe par ailleurs différentes définitions de l'efficacité. Par exemple, l'efficacité de Murphree (1925) est définie par :

$$E_A^M = \frac{x_{AG,j} - x_{AG,j+1}}{x_{AG,j}^* - x_{AG,j+1}} \quad \mathbf{1-3}$$

avec $x_{AG,j}$, la fraction molaire de l'espèce A dans la phase gazeuse sortant de l'étage j et $x_{AG,j+1}$, la fraction molaire de l'espèce A dans la phase gazeuse provenant de l'étage j+1 et entrant dans l'étage j. $x_{AG,j}^*$ est la fraction molaire de l'espèce A dans une phase gazeuse en équilibre thermodynamique avec le liquide sortant de l'étage j.

Le calcul des efficacités est effectué à partir de corrélations ou d'expériences. Taylor et Krishna (1993) ont développé en détail ce calcul pour des mélanges multiconstituants.

1.1.2.1.c Conclusion

Le modèle d'étage théorique est un des premiers modèles utilisé dans la conception d'une unité car, simple à mettre en œuvre, il permet d'avoir un ordre de grandeur de son fonctionnement. Cependant il est basé sur une description idéale du transfert de matière qui ne traduit pas forcément la réalité. Pour pallier à cet inconvénient, on utilise un paramètre empirique, l'efficacité. Toutefois, il est possible de s'interroger sur l'intérêt de développer des modèles complexes d'efficacité basés notamment sur des analogies avec les modèles de transfert Taylor et Krishna (1993). En effet, il paraît plus à propos d'utiliser directement ces modèles. Ceux-ci sont détaillés dans le prochain paragraphe.

1.1.2.2 Modèles intégraux de transfert

1.1.2.2.a Description

Dans cette approche les phases liquide et gazeuse sur un étage de colonne ne sont plus considérées comme étant à l'équilibre thermodynamique. Il en résulte l'apparition d'un terme de transfert de matière et de chaleur. La colonne est alors divisée en une succession d'étages de non-équilibre dont chaque étage représente soit un plateau dans une colonne à plateaux soit une portion de garnissage dans une colonne à garnissage (Figure 1-4).

Ainsi, les phases gazeuse et liquide sont considérées comme deux réacteurs pistons en écoulement à contre-courant, mis en contact au niveau d'une interface I à travers laquelle ils échangent de la matière et de l'énergie. Généralement, l'interface est considérée plane et immobile. L'équation de continuité se traduit par une conservation de la normale des flux à l'interface. Le cœur des phases est souvent considéré comme parfaitement agité.

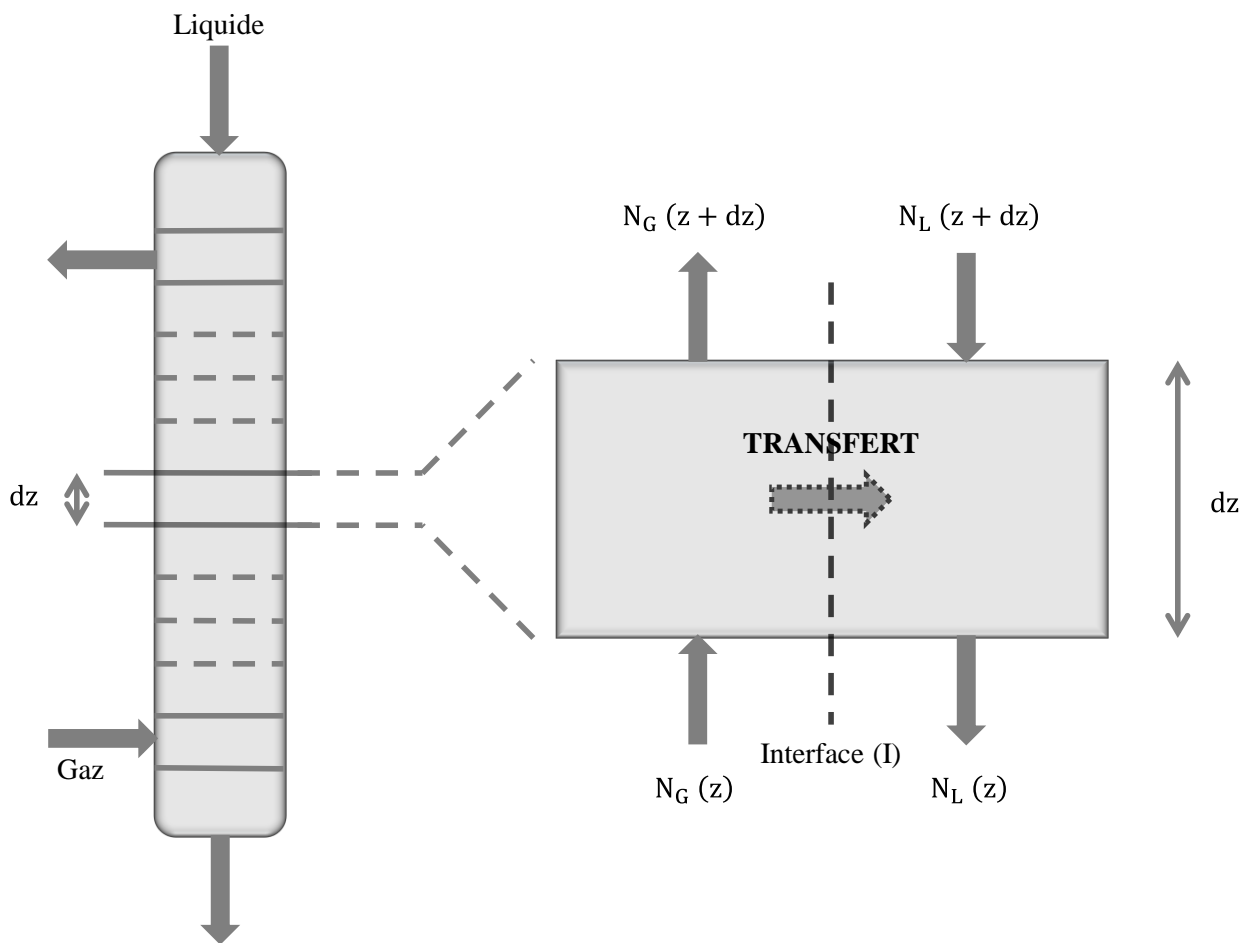


Figure 1-4 : Schématisation de l'étage de non-équilibre d'une colonne d'absorption

Certains auteurs considèrent, pour des procédés tels que la distillation réactive dans des colonnes à plateaux, qu'il n'est pas possible de faire l'hypothèse du cœur des phases parfaitement agité. En réalité les compositions et les températures sur un étage peuvent varier même dans le cœur des phases (Ahmadi (2011)). Ce dernier donne pour exemple Higler, et al. (Higler, et al., (1999a), (1999b), (1999c)) qui développent un modèle « de non-équilibre à cellules multiples » (Nonequilibrium cell model). Dans ce modèle, un étage de non-équilibre est divisé en plusieurs cellules de contact. Chaque cellule représente une zone sur le plateau pouvant être considérée comme un volume parfaitement agité. Le nombre de cellules sur un plateau peut être ajusté suivant la précision demandée et la rapidité voulue de la résolution. Ces travaux sont les travaux fondateurs de la théorie de l'étage de non-équilibre à cellules multiples.

1.1.2.2.b Modélisation du transfert de matière

- Généralités

Lorsque deux phases sont mises en contact, deux cas sont envisageables :

- aucun échange de matière n'a lieu : le système est à l'équilibre thermodynamique ;
- les conditions d'équilibre ne sont pas réalisées, une des phases cède de la matière à l'autre de façon à ce que le système tende vers l'équilibre.

Si les deux phases ne sont pas à l'équilibre, il apparaît un profil de concentration qui résulte de la diffusion des espèces au niveau de l'interface. Si l'interface n'oppose pas de résistance au transfert de matière, il y a équilibre thermodynamique à cet endroit.

Pour déterminer les flux de matière échangés entre phases, il est nécessaire de connaître les profils de concentration à l'interface. Ces profils ne peuvent pas être obtenus de façon simple, c'est pour cela que des modèles de transfert ont été créés. Dans la littérature, divers modèles de transfert de matière dans les réacteurs polyphasiques sont présentés. Les principaux modèles rencontrés sont :

- le modèle du double film de Lewis et Whitman (1924) ;
- le modèle de la pénétration de Higbie (1935) ;
- le modèle de renouvellement de surface de Dankwert (1951).

Ces différents modèles sont comparés dans l'article de Dankwerts et Kennedy (1954) au niveau des théories et des résultats. Ils sont présentés succinctement plus loin dans ce paragraphe.

Chaque modèle adopte une vision du transfert de matière entre phases permettant, à l'aide d'hypothèses, de simplifier le système et de calculer des coefficients de transfert reliant directement les flux de diffusion aux concentrations au cœur des phases et à l'interface. En négligeant le terme convectif, ces flux de diffusion sont assimilés aux flux globaux.

Les modèles précédemment cités et détaillés plus bas sont valables pour des systèmes avec réaction chimique à condition d'introduire la notion de facteur d'accélération. Le facteur d'accélération est un paramètre empirique qui modifie la valeur des coefficients de transfert en fonction des réactions considérées. En effet, la présence de réactions chimiques perturbe le transfert de matière et modifie les profils de concentration. Le facteur d'accélération correspond au rapport du flux réel absorbé, en tenant compte de l'influence des réactions chimiques, et du flux obtenu en utilisant le coefficient de transfert sans réaction chimique. Dans le cas de réactions chimiques simples, c'est-à-dire quand il y a peu de réactions compétitives, il est possible d'obtenir le facteur d'accélération de façon analytique. Plus le système chimique devient complexe plus il est difficile de trouver des relations simples, notamment pour des réactions contrôlées par des cinétiques. Dans ce cas, la résolution numérique est inévitable. Il faut également noter que la définition du facteur d'accélération est propre au modèle de transfert retenu. Le facteur d'accélération utilisé dans le modèle du double film est différent de celui utilisé pour le renouvellement de surface ou de la théorie de la pénétration (Chang et Rochelle (1982)). De plus, ces méthodes ne prennent pas en compte les effets des mélanges multiconstituants et de la non-idéalité des solutions.

- Théorie du double film

Ce modèle a été initialement proposé par Lewis et Whitman (1924). Les grandes lignes et hypothèses qui le composent sont présentées ici.

Chaque phase α ($\alpha = L, G$) est partagée en deux régions distinctes (Figure 1-5) :

- le cœur des phases où l'agitation turbulente homogénéise les concentrations ;
- une couche mince stagnante au voisinage de l'interface, appelée couche limite diffusionnelle ou film, d'épaisseur δ^α où le fluide est en écoulement laminaire.

L'épaisseur δ^α , α ($\alpha = L, G$), est supposée suffisamment petite pour que le processus de diffusion soit considéré comme stationnaire dans le film. Le transfert de matière est gouverné par la diffusion moléculaire uniquement. La distance δ^α est un paramètre du modèle qui quantifie l'épaisseur effective offrant une résistance à la diffusion moléculaire.

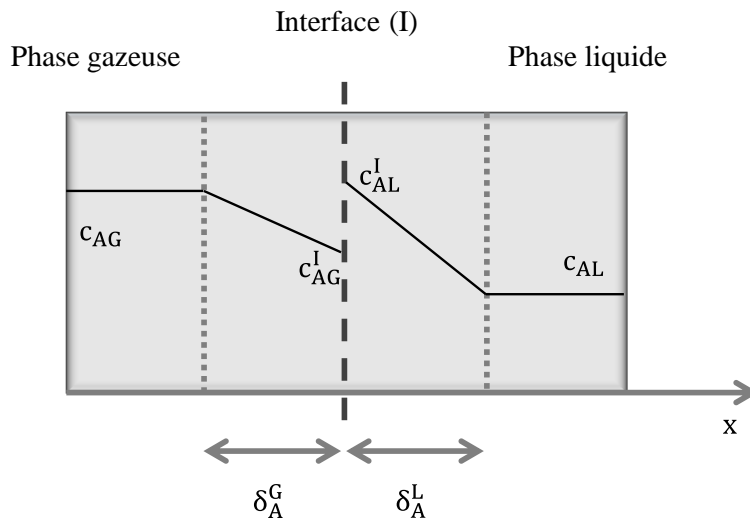


Figure 1-5 : Modèle du double film

Dans le cas où l'on néglige le terme convectif, les coefficients de transfert, k_A^α , sont définis quelque soit la phase α ($\alpha = L, G$) comme suit :

$$k_A^\alpha = \frac{D_A^\alpha}{\delta_A^\alpha} \tag{1-4}$$

Cette théorie est très simple d'utilisation et donc très souvent employée.

- Théorie de la pénétration

Ce modèle a été proposé par Higbie (1935) comme une alternative plus réaliste au modèle du double film. Le liquide est supposé s'écouler sur le garnissage en flux laminaire sur toute son épaisseur jusqu'à ce qu'il rencontre une discontinuité. Chaque élément de surface du liquide est supposé être exposé au gaz pendant une même période de temps t_e au cours de laquelle il y a échange de matière entre les phases par des mécanismes de diffusion moléculaire. Le flux d'absorption est alors égal au flux qui serait absorbé dans un film stagnant de profondeur infinie pendant ce même temps.

On détermine ainsi un coefficient de transfert moyen qui s'écrit :

$$k_A^\alpha = 2 \sqrt{\frac{D_A^\alpha}{\pi t_e}} \tag{1-5}$$

Interface (I)

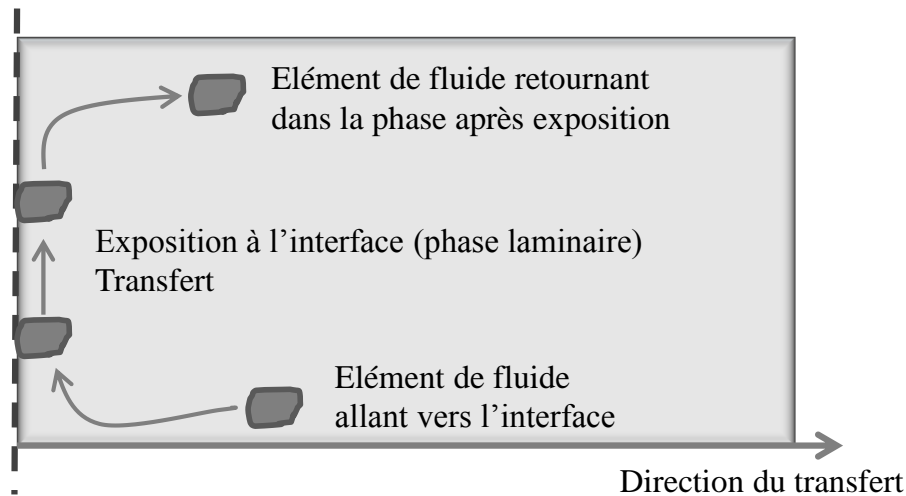


Figure 1-6 : Modèle de la pénétration et du renouvellement de surface

- Théorie du renouvellement de surface

Cette interprétation est proposée par Dankwerts (1951). La description du système est identique à celle du modèle de la pénétration. Cependant, il est supposé qu'il n'y a pas de corrélation entre le temps pendant lequel un élément de surface a été exposé et ses chances d'être remélangé. La fonction de répartition des âges de surface, $\psi(t)$, est alors utilisée :

$$\psi(t) = s \exp(-s t) \quad 1-6$$

où s est la fréquence de renouvellement de surface.

Le coefficient de transfert moyen peut ainsi être déterminé :

$$k_A^\alpha = 2\sqrt{D_A^\alpha s} \quad 1-7$$

1.1.2.2.c Conclusion

Le modèle de non-équilibre présente l'avantage d'être relativement simple d'utilisation. De plus, il peut fournir des résultats proches de la réalité car il fait appel à des modèles de transfert utilisant des paramètres empiriques et donc directement liés aux expériences. Les coefficients de transfert peuvent être obtenus par différentes corrélations (Onda, et al. (1968) ; Lee et Tsui (1999) ; Billet (1995)). Cependant, il est nécessaire de rester dans le domaine pour lequel elles ont été définies. Cette modélisation atteint ses limites lorsque l'on sort du domaine de définition des corrélations, notamment en transfert multiconstituants accompagné de réactions chimiques.

Ceci conduit à étudier des modèles plus avancés développés ces dernières années. Il s'agit de modèles de colonne basés sur une intégration numérique des équations de continuité dans les films laminaires. Ceci permet de s'affranchir du facteur d'accélération tout en utilisant une description approfondie des phénomènes physico-chimiques.

1.1.2.3 Modèles différentiels de transfert

1.1.2.3.a Description

Depuis une vingtaine d'années, plusieurs équipes de chercheurs travaillent sur des modèles avancés de transfert de matière multiconstituants réactifs dans les opérations unitaires multi-étagées. Ces modèles sont, en général, basés sur la théorie du double film et n'utilisent pas de coefficients de transfert.

Le cœur de la phase est supposé parfaitement agité et les gradients de concentration sont présents dans le film diffusionnel d'épaisseur δ^α (Figure 1-7). Dans tous les modèles rencontrés, δ^α ($\alpha = L, G$) est un paramètre du modèle qui peut être estimé à partir des corrélations de coefficients de transfert de matière et des coefficients de diffusion propres à chaque espèce. Cependant, dans les cas de transferts multiconstituants, cette valeur est différente pour chaque espèce et le modèle requiert une valeur commune pour pouvoir être résolu de façon globale. Kreul, et al. (1999) suggèrent alors une moyenne pondérée par les concentrations molaires mais précisent que d'autres moyennes doivent être testées.

Les équations décrivant le système sont ensuite résolues dans les films, permettant ainsi de calculer les flux transférés à l'interface. Cette approche est identique à celle utilisée lors de la détermination des facteurs d'accélération dans les systèmes réactifs complexes, mais dans ce cas, d'autres phénomènes sont aussi intégrés. Cela permet notamment de prendre en compte l'influence des réactions chimiques sans recourir au facteur d'accélération mais aussi d'utiliser des lois de diffusion multiconstituantes, par exemple celle de Maxwell-Stefan.

Les différents éléments sont reliés par les hypothèses suivantes :

- continuité des flux aux épaisseurs δ^α entre les films diffusionnels et les cœurs parfaitement agités ;
- équilibres thermodynamiques atteints à l'interface I ;
- continuité des flux à l'interface I.

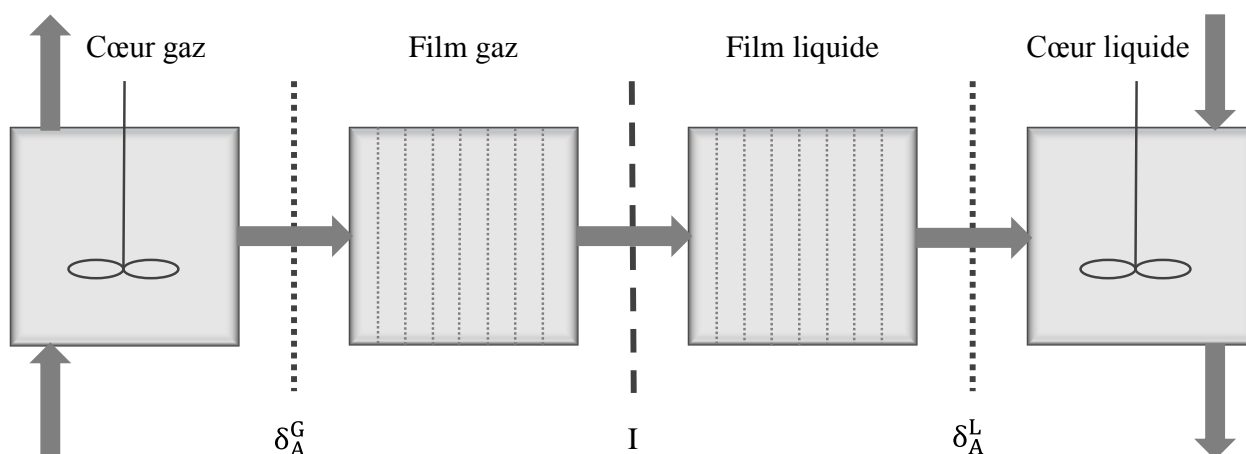


Figure 1-7 : Modèle du double film dans le cas des modèles différentiels de transfert

Les auteurs développant ce type de modèle se distinguent par le choix de la loi de diffusion, la stratégie de prise en compte des réactions chimiques et leurs localisations (film et/ou cœur des phases) et par le choix de la méthode de résolution.

Cette approche est intégrée dans de nombreux travaux de la littérature. Dans le cas de la distillation réactive, proche en terme de modèle de l'absorption réactive, il est possible de citer, par exemple, les travaux de Taylor et Krishna (2000), Druart (2002) et Rouzineau (2002). Les recherches de Rascol, et al. (1998), Kenig, et al. (2003), Schneider, et al. (2003), Mackowiak, et al. (2009) et Ahmadi (2011) concernent quant à elles ce type de modèle dans le cas de l'absorption réactive. Enfin, certains travaux s'intéressent de manière générale à la séparation réactive, incluant la distillation et l'absorption réactive, par exemple Kreul, et al. (1999), Kenig, et al. (2000) et Noeres, et al. (2003).

1.1.2.3.b Conclusion

Cette modélisation s'avère être une alternative intéressante aux coefficients de transfert et permet de résoudre des systèmes physico-chimiques plus complexes, notamment en présence de réactions chimiques en s'affranchissant du facteur d'accélération. Cependant, les modèles de non-équilibre avec transfert différentiel dépendent d'un paramètre δ^α . Celui-ci correspond à l'épaisseur du film diffusionnel de la phase α ($\alpha = L, G$), obtenu par analogie à partir de corrélations de coefficients de transfert de matière et qui, de plus, devrait avoir une valeur différente pour chaque constituant. Comme le modèle requiert une valeur unique, Kreul, et al. (1999) utilisent une moyenne pondérée par les concentrations molaires. Kenig, et al. (2000), quant à eux, fixent une valeur arbitraire de 0,0001 mètre. Ce paramètre perd alors toute

signification physique et devient un paramètre à part entière du modèle. De plus, l'épaisseur de film devrait dépendre de la réaction (Kenig, 2007) ce qui n'est pas le cas.

La raison de l'utilisation des modèles décrits jusqu'à présent provient de la grande complexité de l'hydrodynamique dans les colonnes de séparation. Un modèle basé sur la mécanique des milieux continus constitue une manière plus précise de décrire les phénomènes de transports et de réaction.

1.1.2.4 Modèles issus de la Mécanique des Milieux Continus

1.1.2.4.a Description

Depuis une dizaine d'année, l'augmentation des moyens de calcul a permis à de nouveaux modèles de se développer. Ces modèles sont basés sur la physique contenue dans la mécanique des milieux continus. Les équations sont écrites phase par phase et reliées par des conditions aux limites à l'interface. Le détail de ces équations est donné dans le paragraphe (2.1) du chapitre 2 car elles constituent le point de départ du modèle développé dans nos travaux. Celles-ci permettent de décrire de façon rigoureuse les phénomènes de transports mais se heurtent à une difficulté majeure : la répartition spatiale des phases dans les colonnes est complexe et mal connue, même dans le cas des garnissages structurés. Ce type de modèle a cependant été utilisé dans un certain nombre de travaux concernant l'absorption réactive. Des exemples rencontrés dans la littérature sont donnés ici. Les hypothèses et simplifications utilisées pour pallier au problème de la répartition des phases et permettre le passage à la simulation sont présentés.

- Assimilation à une géométrie simplifiée

Dans leurs travaux, Benadda, et al. (2000) proposent un modèle de colonne d'absorption réactive afin d'étudier l'influence de la pression sur les paramètres de transfert de matière, à savoir, l'aire interfaciale et le coefficient de transfert de matière liquide. Pour cela, ils commencent par une étude préliminaire de l'hydrodynamique de la colonne. Cette étude leur permet de montrer que les deux phases peuvent être modélisées comme deux fluides en écoulement piston avec dispersion axiale. Les deux phases circulent à contre-courant et échangent de la matière au travers d'une interface plane. Ils écrivent alors les bilans matière partiels dans chacune des phases en régime permanent en considérant les vitesses liquide et gazeuse constantes. La phase liquide est réactive. Le flux de matière échangé est développé en fonction des concentrations pour le cas d'une réaction rapide de pseudo-premier-ordre et l'équilibre thermodynamique est

écrit à l'interface. Ce modèle permet d'obtenir les profils de concentration sur l'ensemble de la colonne en 1D mais considère la température et les vitesses liquide et gazeuse constantes.

Roquet (2002) dans ses travaux de thèse développe un modèle permettant d'étudier l'absorption réactive dans une colonne à garnissage. Son modèle repose sur les bilans de matière, de quantité de mouvement et d'énergie, les équations d'équilibres chimiques et les lois thermodynamiques pour la phase gazeuse et la phase liquide. Les deux phases fluides sont multiconstituantes et réactives. Elles sont reliées par des conditions aux limites à l'interface (égalité des potentiels chimiques et des températures, continuité de la normale des flux de matière et de d'énergie). Il suppose la diffusion axiale négligeable et le régime permanent. Comme la géométrie réelle interne du garnissage de la colonne n'est pas connue, le modèle est appliqué à une géométrie bidimensionnelle simplifiée similaire à celle du modèle du double film. Ainsi, les deux phases circulent à contre-courant et échangent au travers d'une interface plane et immobile. Le volume total de chaque phase est conservé, de même que l'aire interfaciale. Les dimensions de cette géométrie simplifiée sont calculées à partir de trois paramètres issus de corrélations, à savoir, les rétentions gazeuse et liquide et l'aire interfaciale. Ce modèle permet de prendre en compte le couplage entre les équations et de modéliser une colonne dans son intégralité. Après résolution, les profils de concentrations sont donnés sur l'ensemble de la colonne en 2D. Cependant la résolution passe par l'utilisation d'une géométrie simplifiée, reposant sur des paramètres issus de corrélations, ne permettant pas de décrire l'hydrodynamique réelle de la colonne.

- Etude restreinte à un petit élément de paroi ou de garnissage

Les travaux de Negny (Negny, et al., (2001), (2003)) concernent l'absorption physique dans un absorbeur à film liquide tombant sur un type spécifique de paroi (surface ondulée) mais l'auteur précise que le modèle est général et peut-être étendu à d'autre type d'opération unitaire. Le gaz circule à contre-courant du liquide. La modélisation est réduite à une « ondulation » car la surface est considérée comme périodique. Il n'y a pas de réaction chimique dans les phases, ni de garnissage, toutefois le choix de présenter ce modèle est fait car il est à notre connaissance novateur pour la prise en compte de l'interface entre le liquide et le gaz. En effet, le gaz et le liquide échangent au travers d'une interface libre et mobile, la position de l'interface est alors une inconnue supplémentaire du problème. Le modèle est écrit en régime permanent et la diffusion axiale est négligée. Dans un premier temps, les équations bilan de quantité de mouvement, Navier-Stokes, sont écrites dans chaque phase afin de décrire l'hydrodynamique dans l'élément de colonne modélisé. Une équation supplémentaire est utilisée pour décrire la position de l'interface. Celle-ci est basée sur un bilan de force et sur les hypothèses suivantes : il

n'y a pas d'ondulations sur l'interface, la tension superficielle est constante et la phase gazeuse est stagnante. Ce modèle hydrodynamique associé au bon jeu de conditions aux limites permet de calculer le champ de vitesse en tout point des deux phases. Ensuite, les bilans matière partiels et d'énergie sont écrits dans chaque phase. La loi de Fick et la loi de Fourier sont utilisées pour décrire les flux diffusifs et conductifs dans les bilans précédents. L'hydrodynamique est introduite dans ces mêmes bilans grâce aux champs de vitesses calculés précédemment. Les conditions aux limites sont écrites en termes de flux. L'équilibre thermodynamique est supposé à l'interface. Ce type de modèle permet de représenter de façon rigoureuse la répartition géométrique spatiale en 2D entre le liquide et le gaz car il considère l'interface comme libre et mobile. Il prend en compte le couplage entre le transfert de masse et de chaleur. Cependant, pour résoudre le modèle une approche séquentielle, hydrodynamique puis transfert de matière et d'énergie, est utilisée. Ainsi, même si la scission n'est pas intégrale, le transfert n'a pas d'influence sur l'hydrodynamique. Dans le cadre de sa thèse, Negny (1999) effectue la résolution sur une colonne entière en répétant périodiquement les calculs menés sur une ondulation.

Plus récemment, les travaux de Haroun (Haroun (2008) ; Haroun, et al. (2010)) ont porté sur la modélisation des écoulements gaz/liquide à co-courant sur « un élément » de garnissage structuré dans une colonne d'absorption réactive. Il utilise pour cela une méthode de suivi de l'interface avec maillage fixe, appelée VOF (Volume Of Fluid). Cette méthode consiste à repérer le fluide grâce à la fraction volumique qu'il occupe à l'intérieur d'une maille. Elle nécessite l'écriture d'une équation de transport pour une fonction scalaire qui représente le taux de présence. Le taux de présence varie entre 0 (maille vide) et 1 (maille pleine). De plus, un modèle à « 1 fluide » est utilisé pour décrire les écoulements diphasiques. L'objectif de la formulation à un fluide est de n'avoir qu'une seule équation pour les deux phases (conservation de la masse et de la quantité de mouvement) valable dans tout le domaine, c'est-à-dire, quel que soit le fluide présent. Ces équations intègrent donc les conditions de sauts à l'interface. Pour arriver à cette formulation des grandeurs diphasiques sont introduites. Celles-ci sont égales à la somme des variables au sein de la phase, pondérées par la fonction du taux de présence de la phase correspondante. Les équations de la mécanique des milieux continus sont étendues sur tout le domaine en multipliant par la fonction indicatrice de phase et en les sommant sur les deux phases, de manière à obtenir des équations gérant les grandeurs diphasiques. Le modèle à « 1 fluide » obtenu couple ainsi l'équation de Navier-Stokes aux équations de conservation de la masse ainsi qu'à l'équation du taux de présence. Les fluides sont considérés comme newtoniens et incompressibles. Les réactions chimiques ont lieu en phase liquide. La discontinuité induite par l'équilibre thermodynamique à l'interface est incluse dans les équations à « 1 fluide » de bilan matière

partiel. La résolution du modèle et la simulation permet d'obtenir les profils de vitesses et de concentrations sur l'élément de garnissage. Cette dernière méthode est l'une des représentations les plus avancées en terme de modélisation du transport de masse réactif au sein du garnissage d'une colonne d'absorption réactive en prenant à la fois en compte le couplage entre les équations bilan de masse et de quantité de mouvement et l'impact de la géométrie de l'élément de garnissage sur les écoulements. Toutefois, il ne permet de simuler qu'un petit élément de garnissage du fait de la puissance de calcul disponible et de la répartition aléatoire de la phase solide dans un garnissage non-structuré.

1.1.2.4.b Conclusion

L'utilisation de la mécanique des milieux continus dans la modélisation des colonnes d'absorption a fait l'objet de différents travaux ces dernières années. En effet, celle-ci permet de décrire de façon rigoureuse l'hydrodynamique et le transfert de matière et de chaleur. Cependant, la méconnaissance de la position des phases les unes par rapport aux autres ne permet pas d'écrire un modèle complet et oblige à utiliser des simplifications. Les simplifications rencontrées dans la littérature peuvent être divisées en deux catégories. Les premières utilisent une simplification de la géométrie. Les deux phases sont séparées et échangent au travers d'une interface plane et immobile. Cette simplification ne permet pas de rendre compte de l'hydrodynamique réelle de la colonne. Les secondes utilisent une description de la répartition entre les phases plus réaliste car elles considèrent d'une part l'interface libre et mobile et d'autre part l'impact de la géométrie du solide sur les écoulements. Toutefois, les modèles développés sont appliqués soit à un petit élément de garnissage, soit dans le cas d'un absorbeur à film liquide tombant sans réaction. Ces constatations nous ont poussés à envisager une autre méthode pour modéliser les phénomènes de transports au sein du garnissage d'une colonne d'absorption réactive. Les raisons du choix de cette nouvelle approche font l'objet de la prochaine partie.

1.2 DEMARCHE SUIVIE DANS CETTE ETUDE

L'objectif de ce travail est d'écrire un modèle permettant de décrire les phénomènes couplés de transports de masse et de chaleur avec réaction intervenant au sein du garnissage d'une colonne d'absorption réactive. La littérature concernant la modélisation des colonnes d'absorption garnies est très riche et très variée, comme en témoignent les différents modèles présentés dans la partie précédente (§ 1.1.2). Chaque modèle est associé à des hypothèses bien déterminées. Plus on attend d'informations d'un modèle, moins il doit y avoir de paramètres empiriques et

plus il doit se baser sur des théories généralisables. Comme il a été présenté précédemment, l'approche la plus rigoureuse repose sur les équations classiques de la mécanique des milieux continus. Toutefois, la méconnaissance de la répartition spatiale des phases sur l'ensemble du garnissage, entre le gaz et le liquide d'une part et de la matrice solide d'autre part, empêche le passage à la simulation. Cette méconnaissance oblige à effectuer des hypothèses. Ainsi, certains auteurs assimilent la géométrie complexe de la colonne à une géométrie simplifiée (Benadda, et al. (2000) ; Roquet (2002)) tandis que d'autres réduisent la simulation à un petit élément de garnissage (Haroun (2008) ; Haroun, et al. (2010)).

Dans cette étude, une nouvelle approche, ayant pour point de départ les équations de la mécanique des milieux continus, est développée. Pour cela, le garnissage de la colonne est assimilé à un milieu poreux dans lequel s'écoulent deux phases fluides, liquide et gazeuse, multiconstituantes et réactives. Les techniques développées pour le transport en milieu poreux triphasique peuvent alors s'appliquer. Parmi ces techniques, certaines sont basées sur une méthode de changement d'échelle afin de transformer le milieu poreux hétérogène de l'échelle des phases (microscopique) en un milieu homogène équivalent à une échelle, dite locale (macroscopique). Ce changement d'échelle ne peut se faire que sous certaines contraintes géométriques du milieu poreux considéré. Ces contraintes sont détaillées au chapitre 2 (2.2.1).

1.2.1 METHODES DE CHANGEMENT D'ECHELLE

Historiquement, les approches par changement d'échelle ont été utilisées dans le cadre d'applications hydro-géologiques et pétrolières. En effet, ce type d'approche permet de décrire des phénomènes à très grande échelle grâce à l'obtention d'un milieu homogène équivalent traduisant le comportement moyen du milieu hétérogène. Il existe différentes techniques de changement d'échelle. Chenu (2007) propose un résumé de ces techniques dont les grandes lignes sont présentées ici. Il cite premièrement les méthodes dites stochastiques (Matheron (1965) ; Dagan (1989)). Ces méthodes considèrent les variables physiques comme des variables aléatoires. Les lois de probabilités associées aux variables aléatoires permettent alors de caractériser les propriétés hétérogènes du milieu. Chenu présente ensuite des méthodes non statistiques. D'une part, les méthodes de changement d'échelle introduites par Bensoussan, et al. (1978) et Sanchez-Palencia (1980) consistent à utiliser des développements en série sur les variables du problème par rapport à un paramètre caractéristique du facteur d'échelle phase/locale. D'autre part, Whitaker (1967) et Marle (1967) introduisent une méthode basée sur une technique de prise de moyenne volumique. La prise de moyenne volumique consiste à

intégrer les équations à l'échelle des phases sur un volume élémentaire représentatif. Cette intégration permet de se ramener à un système d'équations moyennées qui gère les évolutions des variables moyennes de l'échelle locale.

1.2.2 CHOIX DE LA PRISE DE MOYENNE VOLUMIQUE

La technique de changement d'échelle par prise de moyenne volumique n'entraîne pas, à priori, d'hypothèses très contraignantes sur la géométrie du milieu. De plus, les variables moyennées conservent une signification physique. Ceci peut être intéressant pour l'exploitation de résultats expérimentaux. En outre, cette méthodologie est celle employée au laboratoire. Pour ces raisons, la méthode retenue dans ce travail est celle de la prise de moyenne volumique.

Dans ces travaux Liu (Liu (1999), (2001)) utilise la prise de moyenne volumique pour modéliser les écoulements dans une colonne garnie gaz/liquide à contre-courant pour un procédé d'absorption physique, c'est-à-dire sans réaction chimique. Dans le cadre du transport réactif en milieu poreux, plusieurs auteurs utilisent la technique de changement d'échelle par prise de moyenne volumique. Il est possible de citer entre autres les travaux de Whitaker (1987) concernant des particules de catalyseur, les travaux de Wood, et al. (Wood et Whitaker (1998) ; Wood et Whitaker (2000) ; Wood, et al. (2011)) au sujet des biofilms ou encore ceux de Roos, et al. (2003) sur les piles à combustibles, ceux de Chenu (Chenu, et al. (2005) ; Chenu (2007)) traitant du stockage de déchets ménagers dans des installations de type bioréacteurs et les travaux de Davit, et al. (2010) sur la biodégradation. Au sein de notre laboratoire (LaTEP), deux thèses ont porté sur la modélisation du transport en milieu poreux réactif avec une approche par prise de moyenne volumique : les travaux de Ratte (Ratte, et al. (2009) ; Ratte (2009)) concernant un réacteur de pyrolyse lente de bois pollué et ceux de Bernada, et al. (2012) et Deydier (2012) à propos d'un réacteur de gazéification à lit fixe. Le modèle développé dans le chapitre suivant de cette thèse s'inspire des modèles de la littérature précédemment cités.

***Chapitre 2 : MODELE DE
TRANSPORTS EN MILIEU POREUX
TRIPHASIQUE REACTIF***

SOMMAIRE

2.1 Echelle des phases	31
2.1.1 Phases liquide et gazeuse.....	31
2.1.1.1 Conservation de la masse.....	31
2.1.1.2 Conservation de la quantité de mouvement	32
2.1.1.3 Conservation de l'énergie	36
2.1.1.4 Equations d'état	38
2.1.1.4.a Phase gazeuse	38
2.1.1.4.b Phase liquide	38
2.1.1.5 Cinétiques de réaction et équilibres chimiques.....	39
2.1.2 Phase solide	43
2.1.2.1 Conservation de la quantité de mouvement	44
2.1.2.2 Conservation de la masse.....	44
2.1.2.3 Conservation de l'énergie	44
2.1.3 Conditions aux interfaces	45
2.1.3.1 Interfaces solide/liquide et solide/gaz.....	45
2.1.3.2 Interface liquide/gaz	46
2.1.4 Récapitulatif des équations à l'échelle des phases	48
2.2 Echelle locale	51
2.2.1 Prise de moyenne volumique.....	51
2.2.2 Nouvelles inconnues introduites par la prise de moyenne.....	52
2.2.3 Théorèmes généraux de prise de moyenne	53
2.2.3.1 Théorème de transport	53
2.2.3.2 Théorèmes du gradient et de la divergence	53
2.2.3.3 Décomposition de Gray	54
2.2.4 Equations de conservation de la quantité de mouvement	54
2.2.4.1 Phases liquide et gazeuse.....	54
2.2.4.1.a Lois de Fick généralisées.....	54
2.2.4.1.b Lois de Darcy généralisées.....	60
2.2.4.1.c Pression capillaire.....	60
2.2.4.2 Phase solide	61
2.2.5 Equations de conservation de la masse.....	61
2.2.5.1 Phases liquide et gazeuse.....	61

2.2.5.2 Phase solide	65
2.2.6 Equilibre thermodynamique local.....	65
2.2.6.1 Egalité des potentiels chimiques.....	66
2.2.6.2 Egalité des températures	67
2.2.7 Equations d'état liquide et gazeuse	68
2.2.8 Cinétiques de réaction et équilibres chimiques	68
2.2.9 Equation de conservation de l'énergie.....	69
2.2.9.1 Phases liquide et gazeuse.....	69
2.2.9.2 Phase solide	72
2.2.9.3 Equation de conservation de l'énergie totale.....	73
2.2.10 Récapitulatif des équations à l'échelle locale.....	77
2.3 Modèle équivalent à l'échelle locale	81
2.3.1 Traitement des taux volumiques de changement de phase	81
2.3.2 Traitement des avancements de réaction	82
2.3.2.1 Expression des avancements de réaction.....	85
2.3.2.2 Remplacement des avancements de réaction.....	86
2.3.3 Récapitulatif des équations du modèle équivalent.....	89

Dans ce chapitre un modèle de transports internes de masse, de quantité de mouvement et d'énergie en milieu poreux réactif est développé.

Dans un premier temps, les équations aux dérivées partielles classiques de la mécanique des milieux continus (conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie) sont écrites pour chacune des phases. Le milieu poreux considéré pour ce modèle est triphasique. Il est constitué d'une part, d'une phase solide immobile, indéformable et inerte massivement et d'autre part, de deux phases fluides (liquide et gazeuse) multiconstituantes et réactives. Seules les réactions homogènes sont considérées ici. Celles-ci peuvent être de deux types : contrôlées par une cinétique ou instantanément équilibrées. Les termes de production issus des premières sont disponibles à partir de corrélations. En revanche, ceux issus des équilibres instantanés sont des inconnues auxquelles doivent être associées des équations supplémentaires : les équilibres chimiques. Les aspects thermodynamiques inhérents au caractère multiconstituant sont pris en compte. Le lien entre les phases est assuré par des conditions aux limites aux interfaces (continuité des flux et égalité des températures, des pressions et des potentiels chimiques).

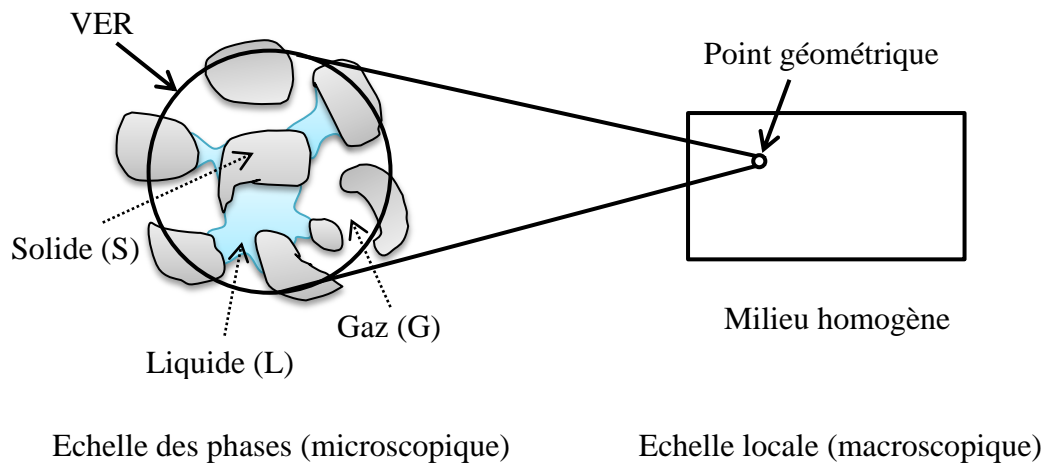


Figure 2-1 : Homogénéisation par prise de moyenne volumique.

Malgré cette description complète des phénomènes de transports à l'échelle des phases (ou microscopique), la méconnaissance de la répartition géométrique des phases au sein du milieu rend le passage à la simulation par la résolution du système impossible. La solution retenue, dans le cadre de ce travail, est l'intégration des équations sur un Volume Élémentaire Représentatif (méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique). Cette technique de changement d'échelle, développée dans la deuxième partie de ce chapitre, permet d'obtenir un système d'équations moyennées valables en tout point du milieu homogène équivalent. A cette échelle,

dite « locale », toute quantité physique est représentée par sa moyenne : l'intégrale sur le Volume Élémentaire Représentatif (VER) rapportée au VER.

Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à l'obtention d'un modèle équivalent à l'échelle locale, la finalité étant le traitement de certaines inconnues telle que les taux volumiques de changement de phases et les avancements de réactions.

2.1 ECHELLE DES PHASES

Dans cette partie, les phénomènes sont décrits phase par phase selon la théorie de la mécanique des milieux continus (Slattery (1981) ; Whitaker (1987)).

2.1.1 PHASES LIQUIDE ET GAZEUSE

Les deux phases fluides du système peuvent être traitées de façon similaire du point de vue du transport. En effet, toutes les deux sont multiconstituantes et réactives. Seules les équations d'états sont spécifiques à chacune. L'indice « α » est utilisé dans cette partie (2.1) et représentera soit la phase liquide (L), soit la phase gazeuse (G) ($\alpha = L, G$). Le nombre de constituants dans la phase α est noté nc_α .

2.1.1.1 Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse pour une espèce A, dans une phase α en présence de réactions chimiques homogènes s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_{A\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}) = \zeta_{A\alpha} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad 2-1$$

où $\rho_{A\alpha}$ et $\vec{v}_{A\alpha}$ représentent respectivement la concentration massique et la vitesse de l'espèce A dans la phase α ; $\zeta_{A\alpha}$ est l'accroissement massique de A par unité de volume dû aux réactions chimiques homogènes. Ce terme est global et prend en compte la production et/ou la consommation par une ou plusieurs réactions cinétiquement contrôlées et/ou instantanément équilibrées. De plus, comme il ne peut pas y avoir de perte ou de création de matière due aux réactions chimiques, l'accroissement massique total de toutes les espèces est nul. Cela se traduit par :

$$\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \zeta_{A\alpha} = 0 \quad \alpha = L, G \quad 2-2$$

Par définition, la masse volumique de la phase, ρ_α , est la somme des concentrations massiques des constituants :

$$\rho_\alpha = \sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} \quad \alpha = L, G \quad 2-3$$

La vitesse barycentrique de la phase, \vec{v}_α , est quant à elle définie par :

$$\vec{v}_\alpha = \frac{1}{\rho_\alpha} \sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \quad \alpha = L, G \quad 2-4$$

Il est possible d'écrire l'équation de conservation de la masse pour la phase α en sommant les nc_α équations de conservation par espèce (2-1) et en utilisant les définitions (2-2) à (2-4) introduites précédemment. Ainsi :

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \vec{v}_\alpha) = 0 \quad \alpha = L, G \quad 2-5$$

Il convient de souligner que l'équation (2-5) ne représente pas une nouvelle équation puisqu'elle n'est pas indépendante des autres équations de conservation de la masse par espèce.

2.1.1.2 Conservation de la quantité de mouvement

Pour un système multiconstituant, la conservation de la quantité de mouvement et du moment de quantité de mouvement par espèce peut s'écrire de la manière suivante (Slattery (1981) ; Whitaker (1987)) :

$$\begin{aligned} & \rho_{A\alpha} \left(\frac{\partial \vec{v}_{A\alpha}}{\partial t} + \vec{v}_{A\alpha} \cdot \underline{\underline{\text{grad}}} \vec{v}_{A\alpha} \right) \\ & = \rho_{A\alpha} \vec{f}_{A\alpha} + \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}_{A\alpha} + \zeta_{A\alpha} (\vec{v}_{A\alpha}^r - \vec{v}_{A\alpha}) + \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha} \vec{P}_{AX,\alpha} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad 2-6 \end{aligned}$$

et :

$$\underline{\underline{\sigma}}_{A\alpha} = \underline{\underline{\sigma}}_{A\alpha}^T \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad 2-7$$

où $\vec{f}_{A\alpha}$ sont les forces extérieures à distances agissant sur l'espèce A ; $\underline{\underline{\sigma}}_{A\alpha}$, le tenseur des contraintes partiel de A ; $\vec{v}_{A\alpha}^r$, la vitesse du constituant A produite par réaction chimique. Enfin, le terme « $\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha} \vec{P}_{AX,\alpha}$ » correspond à la source de quantité de mouvement due aux interactions entre A et les autres espèces (forces diffusives).

Aucune expression pour le tenseur des contraintes partielles, $\underline{\underline{\sigma}}_{A\alpha}$, n'est disponible (Slattery (1981)). Un autre formalisme est couramment utilisé. Dans un premier temps, la somme des équations de conservation de la quantité de mouvement partielle (2-6) fournit la conservation totale identique à celle d'un système monoconstituant (Slattery (1981) ; Whitaker (1987)) :

$$\rho_\alpha \left(\frac{\partial \vec{v}_\alpha}{\partial t} + \vec{v}_\alpha \cdot \underline{\underline{\text{grad}}} \vec{v}_\alpha \right) = \rho_\alpha \vec{f}_\alpha + \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}_\alpha \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-8}$$

Le tenseur des contraintes total est symétrique :

$$\underline{\underline{\sigma}}_\alpha = \underline{\underline{\sigma}}_\alpha^T \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-9}$$

et mesurable. L'hypothèse suivante est émise.

Hypothèse 1 : Les phases fluides sont assimilées à des fluides newtoniens.

Le tenseur des contraintes, $\underline{\underline{\sigma}}_\alpha$, s'exprime donc grâce à la loi de comportement valable pour les fluides newtoniens :

$$\underline{\underline{\sigma}}_\alpha = -P_\alpha \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}}_\alpha \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-10}$$

où $\underline{\underline{\tau}}_\alpha$ et P_α sont, respectivement, le tenseur des contraintes visqueuses et la pression de la phase α et $\underline{\underline{I}}$, le tenseur identité.

Pour obtenir les équations (2-8) et (2-9), les définitions suivantes sont nécessaires :

- la vitesse massique de diffusion de chaque composant, $\vec{u}_{A\alpha}$, c'est-à-dire, sa vitesse relative à la vitesse barycentrique de la phase ;

$$\vec{u}_{A\alpha} = \vec{v}_{A\alpha} - \vec{v}_\alpha \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-11}$$

- le tenseur des contraintes total de la phase α , $\underline{\underline{\sigma}}_\alpha$;

$$\underline{\underline{\sigma}}_\alpha = \sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \left(\underline{\underline{\sigma}}_{A\alpha} - \rho_{A\alpha} \vec{u}_{A\alpha} \otimes \vec{u}_{A\alpha} \right) \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-12}$$

- les forces extérieures à distance de la phase α , \vec{f}_α ;

$$\vec{f}_\alpha = \frac{1}{\rho_\alpha} \sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} \vec{f}_{A\alpha} \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-13}$$

La force de gravité, \vec{g} , est un exemple de force extérieure s'exerçant sur la phase α .

De plus, comme il ne peut pas y avoir de création ou de perte de quantité de mouvement au sein de la phase due aux forces diffusives et aux réactions chimiques :

$$\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha} \vec{P}_{AX,\alpha} = 0 \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-14}$$

et,

$$\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \zeta_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}^r = 0 \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-15}$$

La conservation totale (2-8) remplace une des nc_α équations partielles (2-6). Dans un second temps, les $(nc_\alpha - 1)$ autres équations sont remplacées par les lois de Maxwell-Stefan, recommandées par Taylor et Krishna (1993), valables pour des mélanges non-idéaux (Quintard, et al. (2006)) :

$$\frac{x_{A\alpha}}{RT_\alpha} \nabla \mu_{A\alpha} = \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha} \frac{x_{A\alpha} x_{X\alpha} (\vec{v}_{X\alpha} - \vec{v}_{A\alpha})}{\mathcal{D}_{AX,\alpha}} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-16}$$

avec $\mathcal{D}_{AX,\alpha}$, le coefficient de diffusion binaire dans la phase α ; $\mu_{A\alpha}$, le potentiel chimique de l'espèce A dans la phase α ; R, la constante des gaz parfaits ; T_α , la température de la phase α ; $x_{A\alpha}$, $x_{X\alpha}$, les fractions molaires, respectivement, de l'espèce A et de l'espèce X, dans la phase α . Celles-ci sont données par la relation suivante, pour l'espèce A par exemple :

$$x_{A\alpha} = \frac{\rho_{A\alpha}}{M_A \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha} \frac{\rho_{X\alpha}}{M_X}} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-17}$$

avec M_A , la masse molaire du constituant A.

Quintard, et al. (2006) montrent qu'il est alors possible d'inverser les relations de Maxwell-Stefan (2-16) pour exprimer le flux diffusif massique faisant ainsi apparaître le formalisme des lois de Fick généralisées :

$$\rho_{A\alpha} (\vec{v}_{A\alpha} - \vec{v}_\alpha) = -\rho_\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-18}$$

L'expression des coefficients, $D_{AX,\alpha}$, qui apparaissent dans ces équations (2-18) est directement liée aux coefficients de diffusion de Maxwell-Stefan, $\mathcal{D}_{AX,\alpha}$ des équations (2-16). Ce lien est disponible dans Quintard, et al. (2006).

Il faut noter que les nc_α équations (2-18) ne sont pas indépendantes du fait des définitions de la masse volumique et de la vitesse barycentrique de la phase. En effet, celles-ci imposent que la somme des flux diffusifs soit nulle :

$$\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} \rho_\alpha D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) = 0 \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-19}$$

Ainsi, les nc_α équations de conservation par espèce (2-6) sont remplacées par l'équation de conservation totale (2-8) et $(nc_\alpha - 1)$ équations de Fick généralisées (2-19).

Remarque :

Dans le cas d'un mélange idéal, Whitaker (1983) déduit des équations (2-6) les lois de Maxwell-Stefan en se basant sur une analyse d'ordre de grandeur des différents termes de l'équation. Pour commencer, le tenseur des contraintes partiel est décomposé selon la loi de comportement des fluides Newtoniens :

$$\underline{\underline{\sigma}}_{A\alpha} = -P_{A\alpha} \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}}_{A\alpha} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-20}$$

avec $\underline{\underline{\tau}}_{A\alpha}$ et $P_{A\alpha}$, respectivement, le tenseur des contraintes visqueuses et la pression partielle de l'espèce A dans la phase α .

Ensuite, les forces diffusives, $\vec{P}_{AX,\alpha}$, sont exprimées suivant la théorie cinétique des gaz développé par Maxwell (1960) : Whitaker (1983) généralise cette théorie des gaz dilués aux liquides multiconstituants et néglige les effets de la diffusion thermique (effet Soret). Soit :

$$\vec{P}_{AX,\alpha} = P_\alpha \frac{x_{A\alpha} x_{X\alpha} (\vec{v}_{X\alpha} - \vec{v}_{A\alpha})}{D_{AX,\alpha}} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-21}$$

En reportant (2-20) et (2-21) dans (2-6), il vient :

$$\begin{aligned} \rho_{A\alpha} \left(\frac{\partial \vec{v}_{A\alpha}}{\partial t} + \vec{v}_{A\alpha} \cdot \underline{\underline{\text{grad}}} \vec{v}_{A\alpha} \right) \\ = \rho_{A\alpha} \vec{f}_{A\alpha} - \nabla P_{A\alpha} + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}}_{A\alpha} + P_\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha} \frac{x_{A\alpha} x_{X\alpha} (\vec{v}_{X\alpha} - \vec{v}_{A\alpha})}{D_{AX,\alpha}} + \zeta_{A\alpha} (\vec{v}_{A\alpha}^r - \vec{v}_{A\alpha}) \end{aligned} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-22}$$

Pour finir, l'analyse d'ordre de grandeur effectuée par Whitaker (1983) montre que l'accélération locale et convective, les effets de la gravité, le terme source de quantité de mouvement dû à la réaction chimique et les effets de la viscosité sont négligeables devant le terme source de

quantité de mouvement dû à la diffusion. L'équation (2-22) se réduit alors aux équations de Maxwell-Stefan pour un mélange idéal :

$$\nabla_{X_{A\alpha}} = \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha} \frac{X_{A\alpha} X_{X\alpha} (\vec{v}_{X\alpha} - \vec{v}_{A\alpha})}{\mathcal{D}_{AX,\alpha}} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad 2-23$$

L'inversion de ces relations aboutit aux lois de Fick généralisées (2-18).

2.1.1.3 Conservation de l'énergie

Les nc_α équations de conservation de l'énergie par espèce sont remplacées par la conservation de l'énergie totale et les $(nc_\alpha - 1)$ équations déduite de l'hypothèse suivante (Whitaker (1998)).

Hypothèse 2 : Tous les constituants de la phase sont à la même température,

$$T_{A\alpha} = T_\alpha \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad 2-24$$

avec $T_{A\alpha}$, la température de l'espèce A dans la phase.

La conservation totale pour un système multiconstituant réactif de type fluide correspond à la somme des nc_α équations de conservation par espèce (Bird, et al. (1960) ; Whitaker (1977) ; Slattery (1981)) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \right] + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \right] \\ = -\nabla \cdot \vec{\epsilon}_\alpha + \frac{DP_\alpha}{Dt} + \text{tr} \left(\underline{\underline{\text{grad}}} \vec{v}_\alpha \cdot \underline{\underline{\tau}}_\alpha \right) + \Phi_\alpha \\ + \left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} \vec{u}_{A\alpha} \cdot \vec{f}_{A\alpha} \right] - \rho_\alpha \frac{D}{Dt} \sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \frac{1}{2} \frac{\rho_{A\alpha}}{\rho_\alpha} (\vec{u}_{A\alpha})^2 \end{aligned} \quad \alpha = L, G \quad 2-25$$

où $h_{A\alpha}$ est l'enthalpie massique partielle de l'espèce A ; $\vec{\epsilon}_\alpha$, le flux surfacique d'énergie thermique et Φ_α , la densité volumique de taux de chaleur fournit à la phase.

Les deux hypothèses suivantes sont émises (Whitaker (1977)).

Hypothèse 3 : Les termes correspondants au travail de compression $\left[\frac{DP_\alpha}{Dt} \right]$ et à la dissipation

visqueuse $\left[\text{tr} \left(\underline{\underline{\text{grad}}} \vec{v}_\alpha \cdot \underline{\underline{\tau}}_\alpha \right) \right]$ sont négligeables.

Hypothèse 4 : La variation d'énergie cinétique diffusive $\left[-\rho_\alpha \frac{D}{Dt} \sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \frac{1}{2} \omega_{A\alpha} (\vec{u}_{A\alpha})^2\right]$ et les forces volumiques extérieures $\left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} \vec{u}_{A\alpha} \cdot \vec{f}_{A\alpha}\right]$ sont négligeables.

De plus, l'expression du flux surfacique d'énergie thermique, $\vec{\epsilon}_\alpha$, se décompose ainsi (Slattery (1981)) :

$$\vec{\epsilon}_\alpha = \vec{q}_\alpha - \left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \left(h_{A\alpha} + \frac{1}{2} \vec{u}_{A\alpha}^2 \right) \rho_{A\alpha} \vec{u}_{A\alpha} \right] \quad \alpha = L, G \quad 2-26$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (2-26) est dû à la conduction et le dernier terme correspond à la diffusion. En utilisant la théorie cinétique des gaz et en négligeant les effets Dufour (effet de diffusion) qui traduisent la contribution du gradient de concentration et du gradient de pression, l'expression devient (Slattery (1981)) :

$$\vec{\epsilon}_\alpha = \vec{q}_\alpha \quad \alpha = L, G \quad 2-27$$

La loi de Fourier permet d'exprimer le flux surfacique d'énergie thermique apporté par conduction, \vec{q}_α :

$$\vec{q}_\alpha = -\lambda_\alpha \nabla T_\alpha \quad \alpha = L, G \quad 2-28$$

avec λ_α , la conductivité thermique de la phase α .

En remplaçant l'équation (2-28) dans l'équation (2-25) et en utilisant l'hypothèse 3 et l'hypothèse 4, l'équation de conservation de l'énergie totale pour la phase α ($\alpha = L, G$) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \right] + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \right] = \nabla \cdot (\lambda_\alpha \nabla T_\alpha) + \Phi_\alpha \quad \alpha = L, G \quad 2-29$$

L'expression des enthalpies des constituants, $h_{A\alpha}$, dépend de la prise en compte ou non de l'écart à l'idéalité de la phase considérée (enthalpie d'excès), du constituant (solvant, soluté, gazeux) et de l'état de référence qui lui est associé. Les expressions, dans le cas de l'application retenue dans ce travail, sont développées au chapitre 3. D'une manière générale, ce sont des fonctions de la température, de la pression et de la composition de la phase α ($\alpha = L, G$) :

$$h_{A\alpha} = h_{A\alpha}(T_\alpha, P_\alpha, \rho_{1\alpha}, \dots, \rho_{nc_\alpha}) \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad 2-30$$

2.1.1.4 Equations d'état

Pour une phase fluide, les équations de conservation ne suffisent pas pour décrire le mouvement (présence de l'inconnue pression). Les équations d'états qui sont introduites afin de fermer le problème dépendent de la phase considérée.

2.1.1.4.a Phase gazeuse

La phase gazeuse est considérée dans ce modèle comme un mélange de gaz réels, d'où, en utilisant l'hypothèse 2 :

$$\rho_{AG} = \frac{P_{AG} M_A}{Z_{AG} R T_G} \quad A = 1, n_{cG} \quad 2-31$$

où Z_{AG} est le facteur de compressibilité, du constituant A dans la phase G. Le facteur de compressibilité permet de prendre en compte le comportement non-idéal du gaz réel. On note que pour un gaz parfait, Z_{AG} vaut 1. Cette valeur permet de retrouver la loi des gaz parfaits. L'écart de Z_{AG} par rapport à 1 exprime la déviation par rapport l'idéalité.

Enfin, la pression partielle d'un constituant A dans le mélange gazeux s'exprime par :

$$P_{AG} = x_{AG} P_G \quad A = 1, n_{cG} \quad 2-32$$

et, par définition,

$$\sum_{A=1}^{A=n_{cG}} x_{AG} = 1 \quad 2-33$$

La somme des équations (2-32) avec la définition (2-33) donnent :

$$P_G = \sum_{A=1}^{A=n_{cG}} P_{AG} \quad 2-34$$

2.1.1.4.b Phase liquide

Dans le cas où la phase liquide est considérée comme incompressible, l'équation supplémentaire ajoutée pour traiter l'inconnue pression liquide est :

$$\nabla \cdot \vec{v}_L = 0 \quad 2-35$$

Dans un cas général, la phase liquide n'étant pas incompressible, une équation d'état reliant la masse volumique liquide, ρ_L , aux autres variables du problème est introduite. Celle-ci dépend alors de la composition, de la température et de la pression :

$$\rho_L = \rho_L(\rho_1, \dots, \rho_{n_{cL}}, T_L, P_L) \quad 2-36$$

2.1.1.5 Cinétiques de réaction et équilibres chimiques

Des termes de réaction apparaissent dans les équations de conservation. Il faut maintenant développer ces termes en prenant en compte les différentes réactions homogènes possibles au sein de la phase. En effet, celles-ci peuvent être de deux types (Druart (2002)).

- Irréversibles

Seuls les réactifs réagissent entre eux pour donner les produits. La réaction est alors complète ou totale car l'un des réactifs est entièrement (ou presque) consommé et la réaction s'arrête d'elle-même. Leur forme générale est la suivante :



La flèche simple indique que la réaction est à sens unique.

- Réversibles

De même, les réactifs réagissent entre eux pour donner les produits mais les produits réagissent également pour former les réactifs. Elles se présentent sous la forme générale suivante :



La double flèche indique que la réaction a lieu dans les deux sens.

Dans les deux cas, A représente les réactifs et B les produits ; v_A et v_B sont les coefficients stœchiométriques, respectivement, pour les réactifs et les produits. Par convention, les coefficients stœchiométriques des réactifs, v_A , sont négatifs et ceux des produits, v_B , sont positifs ; $n_{\text{réactifs}}$ est le nombre de réactifs de la réaction considérée et n_{produits} , le nombre de produits.

Un système avec des réactions chimiques réversibles tend à évoluer vers un équilibre dynamique, les réactifs deviennent des produits et inversement simultanément et à la même vitesse. De la sorte, les deux sont présents mais n'ont plus tendance à subir de nouvelles transformations (Atkins et De Paula (2008)). Les réactions qui atteignent l'équilibre de façon tellement rapide qu'il n'est pas possible d'établir expérimentalement une cinétique sont dites « instantanément équilibrées ». Sinon, elles possèdent une vitesse réactionnelle et sont dites « cinétiquement contrôlées » (Ahmadi (2011)).

Dans ce modèle, les deux types de réaction sont pris en compte :

- cinétiquement contrôlées,
- instantanément équilibrées.

L'accroissement massique par unité de volume d'une espèce A, dû aux réactions contrôlées par une cinétique, est obtenu en sommant les vitesses molaires des réactions k ($k = 1, nr_{c,\alpha}$), notées $r_{k,\alpha}$, pondérés par le coefficient stœchiométrique, $v_{A\alpha,k}^c$, de A dans k. Le tout est multiplié par la masse molaire de A, M_A . En conséquence, une partie du second membre de l'équation (2-1) s'écrit :

$$\{\zeta_{A\alpha}\}_{\text{cinétique}} = M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,\alpha}} v_{A\alpha,k}^c r_{k,\alpha} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc \quad \mathbf{2-39}$$

où $nr_{c,\alpha}$ est le nombre de réactions contrôlées par une cinétique dans la phase α . Pour les réactions dans lesquelles A n'intervient pas, le coefficient stœchiométrique associé est nul.

La vitesse molaire de réaction, $r_{k,\alpha}$, est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance, le tout multiplié par une constante cinétique uniquement fonction de la température du mélange réactionnel (Atkins et De Paula (2008)). L'apport de ce type de réaction peut donc s'exprimer en fonction des inconnues du problème :

$$r_{k,\alpha} = r_{k,\alpha}(\rho_{1\alpha}, \dots, \rho_{nr_{\text{réactifs}}_{k,\alpha}}, T_\alpha) \quad \alpha = L, G ; k = 1, nr_{c,\alpha} \quad \mathbf{2-40}$$

Les réactions instantanément équilibrées, quant à elles, sont caractérisées par l'avancement de réaction, $\xi_{k,\alpha}'$. L'avancement de réaction représente un degré de déplacement de la réaction. Pour une phase α contenant $nr_{e,\alpha}$ réactions instantanément équilibrées, il vient :

$$n_{A\alpha} = n_{A\alpha}^0 + \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} v_{A\alpha,k}^e \xi_{k,\alpha}' \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-41}$$

avec $n_{A\alpha}$, le nombre de mole de l'espèce A dans la phase α et $n_{A\alpha}^0$, le nombre de mole initial de l'espèce A.

Cependant, l'avancement (en moles) ne contient aucun terme temporel et est indépendant du volume. C'est pourquoi, le taux d'avancement par unité de volume réactionnel $\xi_{k,\alpha}$ (en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) est introduit. Celui-ci correspond à la variation du nombre de mole par unité de temps et de volume réactionnel (Ahmadi (2011)). Le terme de production/consommation de

l'espèce A, dû aux réactions instantanément équilibrées, dans la phase α est obtenu en sommant les taux d'avancement par unité de volume réactionnel des réactions k, pondérés par le coefficient stœchiométrique de A dans k, $v_{A\alpha,k}^e$. De même que précédemment, le tout est multiplié par la masse molaire de A. Ainsi, l'apport de ce type de réaction s'exprime par :

$$\{\zeta_{A\alpha}\}_{\text{équilibre}} = M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} v_{A\alpha,k}^e \xi_{k,\alpha} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-42$$

Ici également, le coefficient stœchiométrique est nul pour les réactions dans lesquelles A n'intervient pas.

Contrairement aux vitesses de réactions, les taux d'avancement, $\xi_{k,\alpha}$ ($k = 1, nr_{e,\alpha}$), constituent de nouvelles inconnues du problème auxquelles il convient d'associer des équations supplémentaires : les équilibres chimiques. L'expression des équilibres chimiques est donnée par :

$$Ke_{k,\alpha} = \prod_{A=1}^{A=nr_{e,\alpha}} (a_{A\alpha})^{v_{A\alpha,k}^e} \quad \alpha = L, G ; k = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-43$$

où $a_{A\alpha}$ est l'activité de l'espèce A dans la phase α . $Ke_{k,\alpha}$ est la constante d'équilibre chimique de la réaction k dans la phase α . Cette constante est une fonction de la température :

$$Ke_{k,\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{k,\alpha}^0}{RT}\right) \quad \alpha = L, G ; k = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-44$$

avec $\Delta_r G_{k,\alpha}^0$, l'énergie de Gibbs standard de réaction.

Les équations (2-43) et (2-44) sont obtenues à partir de la différentielle de l'énergie de Gibbs à température et pression constante :

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_{A=1}^{A=nr_{e,\alpha}} \frac{\partial G}{\partial n_{A\alpha}} dn_{A\alpha} \quad 2-45$$

L'énergie de Gibbs molaire, $\frac{\partial G}{\partial n_{A\alpha}}$, qui apparait dans l'équation précédente est aussi appelé potentiel chimique et noté $\mu_{A\alpha}$. En utilisant cette notation l'équation (2-45) devient :

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_{A=1}^{A=nr_{e,\alpha}} \mu_{A\alpha} dn_{A\alpha} \quad 2-46$$

D'après l'équation (2-41) la différentielle du nombre de mole de A, $n_{A\alpha}$, est donnée par :

$$dn_{A\alpha} = \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} v_{A\alpha,k}^e d\xi_{k,\alpha}' \quad \alpha = L, G ; A = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-47$$

En reportant l'équation (2-47) dans l'équation (2-46), il vient :

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \left[\mu_{A\alpha} \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} v_{A\alpha,k}^e d\xi_{k,\alpha}' \right] \quad 2-48$$

ou encore en réarrangeant les sommes sur les espèces et sur les réactions,

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} \sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} v_{A\alpha,k}^e \mu_{A\alpha} d\xi_{k,\alpha}' \quad 2-49$$

L'énergie de Gibbs de la réaction homogène k dans la phase α est définie par :

$$\Delta_r G_{k,\alpha} = \sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} v_{A\alpha,k}^e \mu_{A\alpha} \quad \alpha = L, G, k = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-50$$

Soit en reportant l'équation (2-50) dans l'équation (2-49) :

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} \Delta_r G_{k,\alpha} d\xi_{k,\alpha}' \quad 2-51$$

Le système est à l'équilibre thermodynamique quand l'énergie de Gibbs est minimale, soit quand :

$$dG = 0 \quad 2-52$$

En reportant dans l'équation (2-51) :

$$\sum_{\alpha} \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} \Delta_r G_{k,\alpha} d\xi_{k,\alpha}' = 0 \quad 2-53$$

Cette relation devant être satisfaite quelque soient $d\xi_{k,\alpha}'$:

$$\Delta_r G_{k,\alpha} = 0 \quad k = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-54$$

En reportant (2-50) dans l'équation (2-54) :

$$\sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} v_{A\alpha,k}^e \mu_{A\alpha} = 0 \quad k = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-55$$

Or, le potentiel chimique d'une espèce A est relié à son activité, $a_{A\alpha}$, par la relation suivante :

$$\mu_{A\alpha} = \mu_{A\alpha}^0 + RT \ln(a_{A\alpha}) \quad 2-56$$

où $\mu_{A\alpha}^0$ est le potentiel chimique standard de A.

En reportant (2-56) dans (2-55), il vient :

$$\Delta_r G_{k,\alpha}^0 + RT \ln \left[\prod_{A=1}^{A=nc_\alpha} (a_{A\alpha})^{v_{A\alpha,k}^e} \right] = 0 \quad \alpha = L, G ; k = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-57$$

avec,

$$\Delta_r G_{k,\alpha}^0 = \sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} v_{A\alpha,k}^e \mu_{A\alpha}^0 \quad \alpha = L, G ; k = 1, nr_{e,\alpha} \quad 2-58$$

En introduisant la définition de la constante d'équilibre (2-43) dans l'équation (2-57), on obtient l'équation (2-44).

En conclusion, pour une phase α ($\alpha = L, G$), l'accroissement massique de A par unité de volume dû aux réactions chimiques homogènes, $\zeta_{A\alpha}$, qui apparaît au second membre de l'équation (2-1), est donné par l'expression suivante (Rascal (1997) ; Roquet (2002) ; Ahmadi (2011)) :

$$\zeta_{A\alpha} = M_A \left[\sum_{k=1}^{k=nr_{c,\alpha}} v_{A\alpha,k}^c r_{k,\alpha} + \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} v_{A\alpha,k}^e \xi_{k,\alpha} \right] \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad 2-59$$

Les vitesses molaires de réaction, $r_{k,\alpha}$, sont exprimées à partir des corrélations (2-40). Les taux d'avancement, $\xi_{k,\alpha}$, sont des inconnues imposant l'introduction des équations d'équilibres chimiques (2-43) et (2-44).

2.1.2 PHASE SOLIDE

Les équations de conservation ont été établies au paragraphe précédent pour les deux phases fluides multiconstituantes et réactives à l'échelle des phases. Il faut maintenant écrire les équations permettant de décrire le comportement de la dernière phase, la phase solide. Celles-ci sont celles de la mécanique des milieux continus monoconstituant (Coirier (1997)).

2.1.2.1 Conservation de la quantité de mouvement

Lors de la description du milieu poreux l'hypothèse suivante (hypothèse 5) a été faite.

Hypothèse 5 : La phase solide est immobile et indéformable.

Ceci permet d'écrire que la vitesse de la phase solide est nulle (Whitaker (1977)) :

$$\vec{v}_S = 0 \quad 2-60$$

2.1.2.2 Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse, pour une phase monoconstituante, s'écrit (Coirier (1997)) :

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_S \vec{v}_S) = 0 \quad 2-61$$

Hypothèse 6 : La phase solide est homogène,

$$\nabla \rho_S = 0 \quad 2-62$$

Sous l'hypothèse 5 et l'hypothèse 6, l'équation (2-61) devient :

$$\rho_S = \text{cste} \quad 2-63$$

2.1.2.3 Conservation de l'énergie

L'équation de conservation de l'énergie, pour une phase monoconstituante immobile, est :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_S h_S) = -\nabla \cdot \vec{q}_S + \Phi_S \quad 2-64$$

L'utilisation de la loi de Fourier, pour exprimer le flux surfacique d'énergie thermique apporté par conduction, \vec{q}_S , conduit à :

$$\vec{q}_S = -\lambda_S \nabla T_S \quad 2-65$$

où λ_S et T_S sont respectivement la conductivité thermique et la température de la phase solide.

Finalement, la conservation de l'énergie, pour la phase solide, s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_S h_S) = \nabla \cdot (\lambda_S \nabla T_S) + \Phi_S \quad 2-66$$

En faisant l'hypothèse que la capacité calorifique de la phase solide est indépendante de la température (hypothèse 7), l'enthalpie de la phase solide, h_S , est donnée par :

$$h_S = C_{pS}(T_S - T_{ref}) \quad \mathbf{2-67}$$

Hypothèse 7 : La capacité calorifique de la phase solide est indépendante de la température.

2.1.3 CONDITIONS AUX INTERFACES

La description des phénomènes de transports s'achève par la caractérisation des conditions aux limites aux interfaces entre les phases (liquide, gazeuse et solide). Il s'agit de conditions classiques existant entre deux phases continues (Whitaker (1977) ; Slattery (1981) ; Coirier (1997) ; Erriguible (2004) ; Deydier (2012)).

Les phases sont séparées par une interface, $A_{\sigma\beta}$ ($\sigma = L, G, S ; \beta = L, G, S ; \sigma \neq \beta$), animée d'une vitesse, $\vec{w}_{\sigma\beta}$ ($\sigma = L, G, S ; \beta = L, G, S ; \sigma \neq \beta$), à travers laquelle il peut y avoir des échanges de matière, de quantité de mouvement et de chaleur. De plus :

$$A_{\sigma\beta} = A_{\beta\sigma} \quad \sigma = L, G, S ; \beta = L, G, S ; \sigma \neq \beta \quad \mathbf{2-68}$$

et,

$$\vec{w}_{\sigma\beta} = \vec{w}_{\beta\sigma} \quad \sigma = L, G, S ; \beta = L, G, S ; \sigma \neq \beta \quad \mathbf{2-69}$$

Le vecteur unitaire normal à l'interface sortant de la phase β est noté $\vec{n}_{\beta\sigma}$ et inversement $\vec{n}_{\sigma\beta}$ est le vecteur unitaire normal à l'interface sortant de la phase σ . Par conséquent, en un même point de l'interface :

$$\vec{n}_{\beta\sigma} = -\vec{n}_{\sigma\beta} \quad \sigma = L, G, S ; \beta = L, G, S ; \sigma \neq \beta \quad \mathbf{2-70}$$

2.1.3.1 Interfaces solide/liquide et solide/gaz

Les conditions à l'interface entre le solide (S) et les deux phases fluides, liquide et gazeuse, α ($\alpha = L, G$) sont les mêmes. Sous l'hypothèse 5 et en l'absence de réactions hétérogènes la vitesse de l'interface, $\vec{w}_{S\alpha}$, entre le solide et les phases fluides est nulle :

$$\vec{w}_{S\alpha} = 0 \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-71}$$

L'hypothèse suivante, déduite de la description du milieu poreux, est utilisée :

Hypothèse 8 : Il n'y a pas de transfert de matière entre la phase solide et les phases fluides.

La continuité des flux, aux interfaces $A_{S\alpha}$, est résumée ci-dessous.

- Continuité du flux de matière

$$\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \cdot \vec{n}_{S\alpha} = 0 \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_{\alpha} \quad \mathbf{2-72}$$

- Continuité du flux de quantité de mouvement

La phase solide est indéformable (hypothèse 5), l'écriture de la continuité de la quantité de mouvement ne s'impose pas.

- Continuité du flux de chaleur

$$\left(\left[\sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \right] - \lambda_{\alpha} \nabla T_{\alpha} \right) \cdot \vec{n}_{\alpha S} = -\lambda_S \nabla T_S \cdot \vec{n}_{\alpha S} \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-73}$$

En cohérence avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local qui sera émise au paragraphe (2.2.6) lors du changement d'échelle, l'équilibre thermodynamique aux interfaces des phases est supposé. Il implique l'équilibre thermique, l'équilibre mécanique et, le cas échéant, l'équilibre liquide/gaz. Aux interfaces solides/fluides, l'équilibre thermique, qui aboutit à la continuité des températures, s'écrit :

$$T_S = T_{\alpha} \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-74}$$

Et l'équilibre mécanique, qui conduit à la continuité des vitesses tangentielles donne, d'après l'hypothèse 5 :

$$\vec{v}_{\alpha} \cdot \vec{t} = 0 \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-75}$$

2.1.3.2 Interface liquide/gaz

Il faut commencer par distinguer les espèces. Certaines transfèrent, elles sont alors présentes dans les deux phases. D'autres, par hypothèse, ne transfèrent pas et sont présentes uniquement dans une des deux phases. Le nombre d'espèces qui transfèrent sera noté nc_{tr} et le nombre d'espèces uniquement présentes dans la phase α ($\alpha = L, G$) sera noté $nc_{nr,\alpha}$.

La continuité des flux, au travers de l'interface A_{LG} , est exprimée ci-dessous.

- Continuité du flux de matière pour les espèces transférables

$$\rho_{AL}(\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} = \rho_{AG}(\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} \quad A = 1, nc_{tr} \quad \mathbf{2-76}$$

- Continuité du flux de matière pour les espèces non transférables

Pour les espèces uniquement présentes dans le liquide

$$\rho_{AL}(\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} = 0 \quad A = 1, n_{c_{ntr,L}} \quad \mathbf{2-77}$$

et pour les espèces uniquement présentes dans le gaz

$$\rho_{AG}(\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} = 0 \quad A = 1, n_{c_{ntr,G}} \quad \mathbf{2-78}$$

- Continuité du flux de quantité de mouvement

$$\begin{aligned} \rho_L \vec{v}_L (\vec{v}_L - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} - \underline{\underline{\sigma}}_L \cdot \vec{n}_{LG} \\ = \rho_G \vec{v}_G (\vec{v}_G - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} - \underline{\underline{\sigma}}_G \cdot \vec{n}_{LG} + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \end{aligned} \quad \mathbf{2-79}$$

Le dernier terme du membre de droite de cette équation représente la contribution des efforts de tension superficielle, σ , au sein de l'interface. R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux.

- Continuité du flux de chaleur

$$\begin{aligned} \left(\left[\sum_{A=1}^{A=n_{cL}} \rho_{AL} h_{AL} (\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \right] - \lambda_L \nabla T_L \right) \cdot \vec{n}_{LG} \\ = \left(\left[\sum_{A=1}^{A=n_{cG}} \rho_{AG} h_{AG} (\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \right] - \lambda_G \nabla T_G \right) \cdot \vec{n}_{LG} \end{aligned} \quad \mathbf{2-80}$$

L'équilibre thermodynamique à l'interface A_{LG} se traduit par :

- l'équilibre thermique,

$$T_L = T_G \quad \mathbf{2-81}$$

- l'équilibre mécanique,

$$\vec{v}_L \cdot \vec{t} = \vec{v}_G \cdot \vec{t} \quad \mathbf{2-82}$$

- l'équilibre liquide/gaz, s'exprimant par l'égalité des potentiels chimiques des espèces transférant,

$$\mu_{AL} = \mu_{AG} \quad A = 1, n_{c_{tr}} \quad \mathbf{2-83}$$

Le récapitulatif des équations descriptives des phénomènes conclut la modélisation à l'échelle des phases.

2.1.4 RECAPITULATIF DES EQUATIONS A L'ECHELLE DES PHASES

Phases fluides multiconstituantes α (Liquide et gazeuse)		
Conservation de la masse	$\frac{\partial \rho_{A\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}) = \zeta_{A\alpha}$	2-1
avec	$\zeta_{A\alpha} = M_A \left[\sum_{k=1}^{k=nr_{c,\alpha}} v_{A\alpha,k}^c r_{k,\alpha} + \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} v_{A\alpha,k}^e \zeta_{k,\alpha} \right]$	2-59
et	$\rho_{\alpha} = \sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \rho_{A\alpha}$	2-3
Cinétiques de réaction	$r_{k,\alpha} = r_{k,\alpha}(\rho_{1\alpha}, \dots, \rho_{nr_{\text{réactifs}}_{k,\alpha}}, T_{\alpha})$	2-40
Equilibres chimiques	$Ke_{k,\alpha} = \prod_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} (a_{A\alpha})^{v_{A\alpha,k}^e}$	2-43
Conservation de la quantité de mouvement	$\rho_{\alpha} \left(\frac{\partial \vec{v}_{\alpha}}{\partial t} + \vec{v}_{\alpha} \cdot \underline{\underline{\text{grad}}} \vec{v}_{\alpha} \right) = \rho_{\alpha} \vec{f}_{\alpha} + \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}_{\alpha}$	2-8
avec	$\underline{\underline{\sigma}}_{\alpha} = \underline{\underline{\sigma}}_{\alpha}^T$	2-9
et	$\underline{\underline{\sigma}}_{\alpha} = -P_{\alpha} \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}}_{\alpha}$	2-10
Loi de Fick généralisée	$\rho_{A\alpha} (\vec{v}_{A\alpha} - \vec{v}_{\alpha}) = -\rho_{\alpha} \sum_{X=1}^{X=nc_{\alpha}-1} D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right)$	2-18
Conservation de l'énergie	$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \right] + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} h_{A\alpha} \right] = \nabla \cdot (\lambda_{\alpha} \nabla T_{\alpha}) + \Phi_{\alpha}$	2-29
avec	$h_{A\alpha} = h_{A\alpha}(T_{\alpha}, P_{\alpha}, \rho_{1\alpha}, \dots, \rho_{nc_{\alpha}})$	2-30
Equations d'état phase gaz	$\rho_{AG} = \frac{P_{AG} M_A}{Z_{AG} R T_G}$	2-31
et	$P_G = \sum_{A=1}^{A=nc_G} P_{AG}$	2-34
Equation d'état phase liquide	$\rho_L = \rho_L(\rho_1, \dots, \rho_{nc_L}, T_L, P_L)$	2-36

avec, pour tout le tableau, $A = 1, nc_{\alpha}$ et $\alpha = G, L$

Tableau 2-1 : Récapitulatif des équations pour les phases fluides à l'échelle des phases

Phase solide monoconstituante		
Conservation de la masse	$\rho_S = \text{cste}$	2-63
Conservation de la quantité de mouvement	$\vec{v}_S = 0$	2-60
Conservation de l'énergie	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_S h_S) = \nabla \cdot (\lambda_S \nabla T_S) + \Phi_S$	2-66
avec	$h_S = C_{pS}(T_S - T_{\text{ref}})$	2-67

Tableau 2-2 : Récapitulatif des équations pour la phase solide à l'échelle des phases

Conditions aux interfaces $A_{S\alpha} = A_{\alpha S}$		
Vitesse de l'interface	$\vec{w}_{S\alpha} = 0$	2-71
Flux de matière	$\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \cdot \vec{n}_{S\alpha} = 0$	2-72
Flux de chaleur	$\left[\left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \right] - \lambda_\alpha \nabla T_\alpha \right] \cdot \vec{n}_{\alpha S} = -\lambda_S \nabla T_S \cdot \vec{n}_{\alpha S}$	2-73
Egalité des températures	$T_S = T_\alpha$	2-74
Condition d'adhérence	$\vec{v}_\alpha \cdot \vec{t} = 0$	2-75
Conditions aux interfaces $A_{LG} = A_{GL}$		
Flux de matière :		
- espèces transférables	$\rho_{AL}(\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} = \rho_{AG}(\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG}$	2-76
- espèces non transférables	$\rho_{AL}(\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} = 0$	2-77
	$\rho_{AG}(\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} = 0$	2-78
Flux de quantité de mouvement	$\rho_L \vec{v}_L(\vec{v}_L - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} - \underline{\underline{\sigma}}_L \cdot \vec{n}_{LG}$ $= \rho_G \vec{v}_G(\vec{v}_G - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} - \underline{\underline{\sigma}}_G \cdot \vec{n}_{LG} + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$	2-79
Flux de chaleur	$\left[\left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \rho_{AL} h_{AL}(\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \right] - \lambda_L \nabla T_L \right] \cdot \vec{n}_{LG}$ $= \left[\left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \rho_{AG} h_{AG}(\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \right] - \lambda_G \nabla T_G \right] \cdot \vec{n}_{LG}$	2-80
Egalité des températures	$T_L = T_G$	2-81
Condition d'adhérence	$\vec{v}_L \cdot \vec{t} = \vec{v}_G \cdot \vec{t}$	2-82
Egalité des potentiels chimiques	$\mu_{AL} = \mu_{AG}$	2-83

avec, pour tout le tableau, $A = 1, nc_\alpha$ et $\alpha = G, L$

Tableau 2-3 : Récapitulatif des conditions aux interfaces à l'échelle des phases

2.2 ECHELLE LOCALE

La description à l'échelle des phases du paragraphe précédent (2.1), constitue une représentation idéale des mécanismes mis en jeu au sein du milieu poreux considéré. Cependant, le manque de connaissances sur la géométrie aléatoire de la matrice solide, ainsi que sur la répartition des phases fluides entre elles à chaque instant, rend la résolution du problème très délicate, voire impossible, au niveau microscopique. Pour pallier ce problème, la description des phénomènes de transports au sein du matériau microscopiquement hétérogène est transformée en une description équivalente au sein d'un milieu continu homogène équivalent à l'échelle locale. Dans ce travail, la méthode de prise de moyenne volumique (Whitaker (1967) ; Gray (1975) ; Slattery (1981) ; Quintard et Whitaker (1988)) est adoptée pour effectuer ce changement d'échelle. Celle-ci permet de s'affranchir de la donnée précise de la structure interne du milieu. Elle consiste en une intégration des équations établies par phase, sur un volume élémentaire représentatif (VER) de l'échelle macroscopique. L'ensemble des équations moyennées, ainsi obtenu, gère les évolutions des moyennes des quantités physiques qui sont les intégrales sur le VER des valeurs des quantités à l'échelle des phases.

Dans cette partie, les fondements et les théorèmes de la méthode sont présentés dans un premier temps. Ensuite, ils sont appliqués aux équations établies précédemment. Afin de suivre une démarche logique pour le développement théorique, les équations de conservation de la quantité de mouvement sont traitées en premier. En effet, certains résultats obtenus grâce à celles-ci sont utilisés dans le traitement des équations de conservation de la masse et de l'énergie.

2.2.1 PRISE DE MOYENNE VOLUMIQUE

Pour commencer, la géométrie interne du milieu multiphasique considéré doit respecter certaines contraintes pour que la méthode de changement d'échelle soit valable. Ainsi, après intégration, toute grandeur physique (scalaire, vectorielle ou tensorielle), φ_σ , associées à la phase σ ($\sigma = S, G, L$), a pour valeur en un point, sa moyenne sur le VER sphérique centré en ce point. L'existence du volume du VER, noté V , est conditionnée par la relation suivante :

$$l_S, l_G, l_L \ll r_0 \ll L \quad \text{2-84}$$

où l_S, l_G et l_L sont les dimensions caractéristiques des phases solide, gazeuse et liquide ; r_0 , le rayon du VER et L , la dimension macroscopique caractéristique du milieu triphasique. La première partie de l'inégalité assure que la taille du VER est suffisamment grande pour que la

valeur de la moyenne ne dépende pas de r_0 à cause des hétérogénéités microscopiques. La seconde autorise l'assimilation du VER à un point géométrique à l'échelle locale.

Deux moyennes définissent la valeur locale de φ_σ :

- la moyenne de phase, $\langle \varphi_\sigma \rangle$

$$\langle \varphi_\sigma \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\sigma} \varphi_\sigma dV \quad \sigma = S, L, G \quad \mathbf{2-85}$$

- la moyenne intrinsèque de phase, $\langle \varphi_\sigma \rangle^\sigma$

$$\langle \varphi_\sigma \rangle^\sigma = \frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\sigma} \varphi_\sigma dV \quad \sigma = S, L, G \quad \mathbf{2-86}$$

avec V_σ , le volume de la phase σ ($\sigma = S, G, L$) au sein du VER.

2.2.2 NOUVELLES INCONNUES INTRODUITES PAR LA PRISE DE MOYENNE

Les volumes occupés par chacune des phases σ ($\sigma = S, G, L$) dans le VER, à un instant donné, sont quantifiés par les fractions volumiques, ε_σ , définies à l'échelle des phases par :

$$\varepsilon_\sigma = \frac{V_\sigma}{V} \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-87}$$

Cette définition (2-87) permet d'établir une relation entre la moyenne de phase (2-85) et la moyenne intrinsèque de phase (2-86), de sorte que :

$$\langle \varphi_\sigma \rangle = \varepsilon_\sigma \langle \varphi_\sigma \rangle^\sigma \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-88}$$

Avec la prise de moyenne, le VER devient un point géométrique à l'échelle locale. Ces quantités deviennent alors des variables de la description liées par la loi de répartition des volumes :

$$\varepsilon_S + \varepsilon_G + \varepsilon_L = 1 \quad \mathbf{2-89}$$

Les fractions volumiques, introduites à l'échelle locale par la méthode d'homogénéisation, représentent alors trois nouvelles variables qui n'existent pas à l'échelle des phases. Ces inconnues étant liées par l'équation (2-89), deux équations supplémentaires doivent être ajoutées.

La première est obtenue à partir de la définition de la porosité du milieu, ε , à savoir :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{vide}}}{V} \quad \mathbf{2-90}$$

Soit par définition des fractions volumiques gazeuse et liquide :

$$\varepsilon = \varepsilon_G + \varepsilon_L \quad \mathbf{2-91}$$

et en utilisant la loi de répartition des volumes (2-89) :

$$\varepsilon_S = 1 - \varepsilon \quad \mathbf{2-92}$$

La deuxième équation sera trouvée grâce au lien classique entre la pression des phases liquide et gazeuse via la pression capillaire. Celle-ci est détaillée plus loin.

2.2.3 THEOREMES GENERAUX DE PRISE DE MOYENNE

Pour passer à l'échelle locale, la méthode de prise de moyenne nécessite un certain nombre d'outils mathématiques, énoncés ici sous forme de théorèmes. Ceux-ci permettent de traiter la présence des produits de grandeurs physiques et des opérateurs de dérivation temporelle et spatiale dans les équations à l'échelle des phases. Il est possible de retrouver ces théorèmes généraux de la prise de moyenne dans des travaux tels que ceux de Gray (1975), Whitaker (1977), Slattery (1981) et Quintard et Whitaker (1988).

2.2.3.1 Théorème de transport

Soit une grandeur scalaire, φ_σ , associée à la phase σ ($\sigma = S, G, L$) dans un milieu multiphasique, alors :

$$\left\langle \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial t} \right\rangle = \frac{D\langle \varphi_\sigma \rangle}{Dt} - \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \varphi_\sigma \vec{w}_{\sigma\beta} \cdot \vec{n}_{\sigma\beta} dA \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-93}$$

où l'indice β balaye les phases différentes de σ . Pour rappel, $\vec{w}_{\sigma\beta}$ est la vitesse de l'interface $A_{\sigma\beta}$ et $\vec{n}_{\sigma\beta}$, la normale sortante à l'interface. De plus, le VER étant fixe dans l'espace, la dérivée particulière d'une fonction peut être remplacée par sa dérivée partielle (Whitaker (1977)). Par conséquent, le théorème de transport prend la forme finale suivante :

$$\left\langle \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \varphi_\sigma \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \varphi_\sigma \vec{w}_{\sigma\beta} \cdot \vec{n}_{\sigma\beta} dA \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-94}$$

2.2.3.2 Théorèmes du gradient et de la divergence

Soit une grandeur scalaire, φ_σ , associée à la phase σ ($\sigma = S, G, L$) dans un milieu multiphasique, alors la moyenne de son gradient s'exprime :

$$\langle \nabla \varphi_\sigma \rangle = \nabla \langle \varphi_\sigma \rangle + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \varphi_\sigma \vec{n}_{\sigma\beta} dA \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-95}$$

Soit une grandeur vectorielle, $\vec{\varphi}_\sigma$, associée à la phase σ ($\sigma = S, G, L$) dans un milieu multiphasique, alors la moyenne de sa divergence s'exprime :

$$\langle \nabla \cdot \vec{\varphi}_\sigma \rangle = \nabla \cdot \langle \vec{\varphi}_\sigma \rangle + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \vec{\varphi}_\sigma \cdot \vec{n}_{\sigma\beta} dA \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-96}$$

Soit une grandeur tensorielle, $\underline{\underline{\varphi}}_\sigma$, associée à la phase σ ($\sigma = S, G, L$) dans un milieu multiphasique, alors la moyenne de sa divergence s'exprime :

$$\langle \nabla \cdot \underline{\underline{\varphi}}_\sigma \rangle = \nabla \cdot \langle \underline{\underline{\varphi}}_\sigma \rangle + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \underline{\underline{\varphi}}_\sigma \cdot \vec{n}_{\sigma\beta} dA \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-97}$$

2.2.3.3 Décomposition de Gray

La décomposition de Gray (1975) permet d'exprimer toute grandeur physique, φ_σ , comme la somme de sa moyenne intrinsèque de phase et de sa déviation spatiale. Cette dernière est notée $\widetilde{\varphi}_\sigma$ et représente l'écart, dans le VER, entre la grandeur et sa moyenne intrinsèque de phase :

$$\varphi_\sigma = \langle \varphi_\sigma \rangle^\sigma + \widetilde{\varphi}_\sigma \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-98}$$

Cette décomposition permet d'exprimer la moyenne du produit de deux grandeurs physiques en fonction du produit des moyennes. Ainsi pour deux grandeurs physiques φ_σ et ϕ_σ :

$$\langle \varphi_\sigma \phi_\sigma \rangle = \langle \varphi_\sigma \rangle^\sigma \langle \phi_\sigma \rangle + \langle \widetilde{\varphi}_\sigma \widetilde{\phi}_\sigma \rangle = \langle \varphi_\sigma \rangle \langle \phi_\sigma \rangle^\sigma + \langle \widetilde{\varphi}_\sigma \widetilde{\phi}_\sigma \rangle \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-99}$$

2.2.4 EQUATIONS DE CONSERVATION DE LA QUANTITE DE MOUVEMENT

2.2.4.1 Phases liquide et gazeuse

2.2.4.1.a Lois de Fick généralisées

A l'échelle des phases, la loi de Fick généralisée descriptive de la diffusion au sein d'une phase multiconstituante α ($\alpha = L, G$), est donnée par l'équation (2-18). Afin d'en effectuer la prise de moyenne, celle-ci est réécrite sous la forme :

$$\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} - \rho_{A\alpha} \vec{v}_\alpha = -\rho_\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-100}$$

La prise de moyenne de chacun des termes de l'équation (2-100) conduit à :

$$\langle \rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \rangle - \langle \rho_{A\alpha} \vec{v}_\alpha \rangle = -\langle \rho_\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-101}$$

En partant de cette expression et en s'inspirant des travaux de Whitaker (1977), Quintard et Whitaker (1993), Chauvi (2000) et Porras Rey (2005), le développement suivant est proposé afin d'écrire les lois de Fick généralisées à l'échelle locale.

La décomposition de Gray (2-99), permettant d'écrire la moyenne d'un produit, est appliquée aux termes de gauche de l'équation (2-101). Ainsi :

$$\langle \rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \rangle = \langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_{A\alpha} \rangle^\alpha + \langle \widetilde{\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}} \rangle \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-102}$$

et :

$$\langle \rho_{A\alpha} \vec{v}_\alpha \rangle = \langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_\alpha \rangle^\alpha + \langle \widetilde{\rho_{A\alpha} \vec{v}_\alpha} \rangle \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-103}$$

Le traitement du terme de droite commence par l'hypothèse suivante (hypothèse 9) faite par Gray (1975).

Hypothèse 9 : Les variations du coefficient de diffusion au sein du VER sont négligeables.

Cette hypothèse n'empêche pas la possibilité que celui-ci varie sur une distance supérieure à la longueur caractéristique du VER (Whitaker (1977)). Sous l'hypothèse 9, le terme de droite de l'équation (2-101) peut-être développé ainsi :

$$-\langle \rho_\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle = -\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \langle \rho_\alpha \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-104}$$

De plus, grâce à l'expression de la moyenne d'un produit (2-99) :

$$\langle \rho_\alpha \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle = \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle + \langle \widetilde{\rho_\alpha \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right)} \rangle \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-105}$$

L'application du théorème du gradient (2-95) à l'expression précédente donne :

$$\langle \rho_\alpha \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle = \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \left[\underbrace{\nabla \left\langle \frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right\rangle}_{\text{A}} + \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} dA}_{\text{B}} \right] + \langle \widetilde{\rho_\alpha} \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-106}$$

Aucun des théorèmes généraux ne permet d'explicitier la moyenne d'un rapport en termes de grandeurs moyennes. Cette difficulté oblige à approcher le rapport de grandeurs intervenant dans les termes A et B de l'équation précédente. La démarche adoptée ici est inspirée de celle suivie par Chauvi (2000) et Porras Rey (2005). Pour commencer, la décomposition de Gray (2-98) est utilisée au dénominateur, ainsi :

$$\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} = \frac{\rho_{X\alpha}}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha + \widetilde{\rho_\alpha}} \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-107}$$

En suivant, pour ce calcul, l'hypothèse formulée par Whitaker (1977),

Hypothèse 10 : La déviation d'une grandeur φ_σ associée à la phase σ est négligeable devant sa moyenne soit : $\widetilde{\varphi_\sigma} \ll \langle \varphi_\sigma \rangle^\sigma$.

l'équation (2-107) devient :

$$\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} = \frac{\rho_{X\alpha}}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-108}$$

En considérant la moyenne constante sur le VER, la moyenne de ce rapport s'écrit enfin :

$$\left\langle \frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right\rangle = \frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-109}$$

Le gradient de cette moyenne correspond au terme A de l'équation (2-106). Il peut alors être exprimé en utilisant la définition (2-88) combinée avec la décomposition du gradient :

$$A = \varepsilon_\alpha \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) + \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \nabla \varepsilon_\alpha \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-110}$$

Le terme B de l'équation (2-106) est, quant à lui, développé grâce au résultat (2-108), à la décomposition de Gray (2-98) et en utilisant la constance des moyennes sur le VER :

$$B = \frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \vec{n}_{\alpha\beta} dA + \frac{1}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{\rho_{X\alpha}} \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-111}$$

Il faut maintenant introduire le corolaire suivant :

$$\frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \vec{n}_{\alpha\beta} dA = -\nabla \varepsilon_\alpha \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-112}$$

Celui-ci est obtenu à partir des définitions de la moyenne de phase (2-85) et de la fraction volumique à l'échelle des phases (2-87) qui permettent d'écrire que :

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha} 1 dV = \varepsilon_\alpha \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-113}$$

et en reportant ce résultat dans le théorème du gradient (2-95) pour une grandeur φ_σ égale à 1.

Grâce au corolaire (2-112), le terme B devient :

$$B = -\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \nabla \varepsilon_\alpha + \frac{1}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{\rho_{X\alpha}} \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-114}$$

La somme des expressions trouvées pour les termes A et B ((2-110) et (2-114)) permet de simplifier les termes où apparaissent le gradient de la fraction volumique :

$$A + B = \varepsilon_\alpha \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) + \frac{1}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{\rho_{X\alpha}} \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-115}$$

Cette somme est injectée dans l'équation (2-106) afin d'aboutir à :

$$\langle \rho_\alpha \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle = \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \varepsilon_\alpha \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{\rho_{X\alpha}} \vec{n}_{\alpha\beta} dA + \langle \widetilde{\rho_\alpha} \nabla \left(\frac{\widetilde{\rho_{X\alpha}}}{\rho_\alpha} \right) \rangle \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-116}$$

En reportant l'équation (2-116) dans l'équation (2-104) il vient :

$$\begin{aligned}
 & - \langle \rho_\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\rho_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle \\
 & = - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \varepsilon_\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right] \\
 & - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \frac{1}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \left(\frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{\rho}_{X\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} dA + \langle \widetilde{\rho}_\alpha \nabla \left(\frac{\widetilde{\rho}_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle \right) \right]
 \end{aligned}$$

$\alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-117}$

A ce stade, en remplaçant les expressions (2-102), (2-103) et (2-117) dans l'équation (2-101), la forme intégrale de la loi de Fick généralisée s'écrit:

$$\begin{aligned}
 & \langle \rho_{A\alpha} \rangle (\langle \vec{v}_{A\alpha} \rangle^\alpha - \langle \vec{v}_\alpha \rangle^\alpha) + \langle \rho_{A\alpha} \widetilde{\vec{v}}_{A\alpha} \rangle \\
 & = - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \varepsilon_\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right] \\
 & - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \frac{1}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \left(\frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{\rho}_{X\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} dA + \langle \widetilde{\rho}_\alpha \nabla \left(\frac{\widetilde{\rho}_{X\alpha}}{\rho_\alpha} \right) \rangle \right) \right] \\
 & + \langle \rho_{A\alpha} \widetilde{\vec{v}}_\alpha \rangle
 \end{aligned}$$

$\alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-118}$

Les termes de déviation, apparaissant dans la forme intégrale de la loi de Fick généralisée, sont des inconnues supplémentaires qui empêchent, à l'échelle locale, le passage à la simulation. En théorie, pour traiter ces termes, il faudrait résoudre un problème de fermeture. Cela implique la résolution des équations aux dérivées partielles établies pour les déviations dans le cas d'une distribution spatiale des phases géométriquement simplifiée (Whitaker (1986a) ; Quintard et Whitaker (1993)). Afin de s'affranchir de cette difficulté et d'obtenir une forme exploitable de l'équation (2-118), deux hypothèses sont posées (Whitaker (1977) ; Chauvi (2000) ; Deydier (2012)). Ces hypothèses permettent de modéliser les termes de flux diffusifs et dispersifs dans lesquels les déviations apparaissent en conservant le terme moteur de la diffusion $\nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right)$. Le terme de dispersion, $(\langle \rho_{A\alpha} \widetilde{\vec{v}}_{A\alpha} \rangle)$, qui apparait à gauche de l'équation est laissé tel quel. Il se simplifiera plus tard dans les équations de conservation de la masse et de l'énergie.

Les termes de déviation du second membre de l'équation (2-118) sont donc traités grâce aux hypothèses suivantes.

Hypothèse 11 :

$$\langle \widetilde{\rho_{A\alpha}} \widetilde{\vec{v}_\alpha} \rangle = -\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} \underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^D \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right] \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \text{2-119}$$

où $\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^D$ est appelé tenseur de dispersion de l'espèce A dans la phase α . Il permet de caractériser l'écart à la moyenne de la distribution des flux convectifs des constituants.

Hypothèse 12 :

$$\begin{aligned} -\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} D_{AX,\alpha} \frac{1}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \left(\frac{1}{\bar{V}} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{\rho_{X\alpha}} \vec{n}_{\alpha\beta} dA + \langle \widetilde{\rho_\alpha} \nabla \left(\frac{\widetilde{\rho_{X\alpha}}}{\rho_\alpha} \right) \rangle \right) \right] \\ = -\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} \underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^d \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right] \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \text{2-120} \end{aligned}$$

où $\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^d$ est appelé tenseur de diffusion de l'espèce A par rapport à l'espèce X dans la phase α . Il permet, quant à lui, de caractériser la gêne engendrée par les autres phases du milieu sur la diffusion au sein de la phase α .

De plus, le tenseur local de diffusion mutuelle, $\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^M$, prenant en compte les interactions moléculaires entre les différents constituants présents dans la phase α , est défini par :

$$\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^M = \varepsilon_\alpha D_{AX,\alpha} \underline{\underline{I}} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \text{2-121}$$

L'utilisation de l'hypothèse 11 et de l'hypothèse 12 avec la définition (2-121) dans la loi de Fick généralisée, donnée par l'équation (2-118), permet d'aboutir à l'expression finale de la loi de Fick généralisée moyennée pour une espèce A dans une phase α ($\alpha = L, G$) :

$$\langle \rho_{A\alpha} \rangle (\langle \widetilde{\vec{v}_{A\alpha}} \rangle^\alpha - \langle \vec{v}_\alpha \rangle^\alpha) + \langle \widetilde{\rho_{A\alpha}} \widetilde{\vec{v}_{A\alpha}} \rangle = -\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} \underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right] \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \text{2-122}$$

avec $\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^{\text{eff}}$, le tenseur de diffusion effective de l'espèce A par rapport à l'espèce X dans la phase α , donné par :

$$\underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^{\text{eff}} = \underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^{\text{M}} + \underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^{\text{d}} + \underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^{\text{D}} \quad \alpha = L, G ; A = 1, n c_{\alpha} \quad \mathbf{2-123}$$

Ce tenseur permet de caractériser, à l'échelle locale, la diffusion à l'échelle des phases. Il est propre à chaque constituant et doit être déterminé de façon expérimentale (Whitaker (1977)).

2.2.4.1.b Lois de Darcy généralisées

Les équations de conservation de la quantité de mouvement totale pour chacune des phases (liquide et gazeuse) à l'échelle des phases, ont été établies dans la partie précédente (2.1.1.2). La forme moyennée de cette équation n'est quasiment jamais utilisée car sa résolution est impossible. En effet, les intégrales de surface, apparaissant lors de la prise de moyenne, nécessitent la connaissance précise de la position de l'interface, A_{LG} , entre le liquide et le gaz. Celle-ci n'est a priori pas connue dans le cas traité ici. Afin d'éviter cette difficulté, la plupart des auteurs préfèrent utiliser la loi de Darcy. Whitaker (1999) montre d'ailleurs que sous l'hypothèse de quasi-stationnarité de l'écoulement, la prise de moyenne de l'équation de Navier-Stokes aboutit aux équations de Darcy dans le cas d'un écoulement monophasique et incompressible :

$$\langle \vec{v}_{\alpha} \rangle^{\alpha} = - \frac{\underline{\underline{K}}_{\alpha}}{\varepsilon_{\alpha} \mu_{\alpha}} \cdot (\nabla \langle P_{\alpha} \rangle^{\alpha} - \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \vec{g}) \quad \mathbf{2-124}$$

où $\underline{\underline{K}}_{\alpha}$ et μ_{α} sont, respectivement, le tenseur de perméabilité et la viscosité dynamique de la phase α .

Cette équation peut être généralisée aux écoulements diphasiques non incompressibles dans le cas où les couplages visqueux sont négligeables (Whitaker (1977) ; Couture (1995) ; Chenu (2007)). L'équation (2-125) est appelée loi de Darcy généralisée :

$$\langle \vec{v}_{\alpha} \rangle^{\alpha} = - \frac{\underline{\underline{k}} \cdot \underline{\underline{k}}_{\alpha}^r}{\varepsilon_{\alpha} \mu_{\alpha}} \cdot (\nabla \langle P_{\alpha} \rangle^{\alpha} - \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \vec{g}) \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-125}$$

où $\underline{\underline{k}}$ est la perméabilité intrinsèque du matériau et $\underline{\underline{k}}_{\alpha}^r$, la perméabilité relative. Cette dernière permet de corriger la vitesse d'écoulement de la phase α (par exemple $\alpha = L$) en fonction du volume qu'occupe l'autre phase présente dans le milieu poreux (en suivant l'exemple, $\alpha = G$).

2.2.4.1.c Pression capillaire

Comme il a été précisé au paragraphe (2.2.2), les fractions volumiques représentent trois nouvelles inconnues introduites par la méthode de prise de moyenne volumique. Pour l'instant,

seulement deux équations, à l'échelle locale, ont été ajoutées : la loi de répartition des volumes (2-89) et la définition de la porosité (2-92). Il reste donc une équation supplémentaire à introduire. Celle-ci est déduite de la notion de pression capillaire. En effet, la présence des pores formés par la phase solide entraîne la création d'interfaces courbes entre les phases liquide et gazeuse. Cette courbure est maintenue par la tension interfaciale et engendre une légère différence de pression sur l'interface entre les phases fluides. Il est ainsi possible d'imaginer que cet écart à l'échelle des phases peut engendrer une différence des pressions au niveau local. Ainsi, la pression capillaire, $\langle P_c \rangle$, lie la pression de la phase gazeuse, $\langle P_G \rangle^G$, à la pression de la phase liquide, $\langle P_L \rangle^L$, par la relation suivante (Whitaker (1984) ; Puiggali et Quintard (1992) ; Chenu (2007)) :

$$\langle P_c \rangle = \langle P_G \rangle^G - \langle P_L \rangle^L \quad 2-126$$

$\langle P_c \rangle$, est une fonction de la fraction volumique liquide :

$$\langle P_c \rangle = \langle P_c(\varepsilon_L) \rangle \quad 2-127$$

2.2.4.2 Phase solide

Pour la phase solide, soumise à l'hypothèse 5, la vitesse moyenne intrinsèque est nulle :

$$\langle \vec{v}_S \rangle^S = 0 \quad 2-128$$

2.2.5 EQUATIONS DE CONSERVATION DE LA MASSE

2.2.5.1 Phases liquide et gazeuse

L'équation de conservation de la masse, à l'échelle des phases, pour une espèce A dans une phase α ($\alpha = L, G$) est donnée par l'équation (2-1). La prise de moyenne de chacun des termes de cette équation conduit à :

$$\left\langle \frac{\partial \rho_{A\alpha}}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot (\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}) \rangle = \langle \zeta_{A\alpha} \rangle \quad \alpha = L, G ; A = 1, n_{c\alpha} \quad 2-129$$

Le théorème de transport (2-94) est appliqué au premier terme à gauche de l'équation (2-129), de sorte que :

$$\left\langle \frac{\partial \rho_{A\alpha}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \rho_{A\alpha} \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \rho_{A\alpha} \vec{w}_{\alpha\beta} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad \alpha = L, G ; A = 1, n_{c\alpha} \quad 2-130$$

L'application du théorème de la divergence (2-97) au deuxième terme à gauche de l'équation (2-129) et l'utilisation de l'équation (2-102) établie précédemment à partir de la décomposition de Gray sur la moyenne d'un produit, permet d'obtenir :

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}) \rangle &= \nabla \cdot (\langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_{A\alpha} \rangle^\alpha + \langle \widetilde{\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}} \rangle) \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \end{aligned} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-131}$$

L'injection des équations (2-130) et (2-131) dans (2-129) conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{A\alpha} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_{A\alpha} \rangle^\alpha + \langle \widetilde{\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}} \rangle) \\ + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \rho_{A\alpha} (\vec{v}_{A\alpha} - \vec{w}_{\alpha\beta}) \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA = \langle \zeta_{A\alpha} \rangle \end{aligned} \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-132}$$

Soit pour la phase liquide, en tenant compte de (2-71) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_{AL} \rangle^L + \langle \widetilde{\rho_{AL} \vec{v}_{AL}} \rangle) \\ + \frac{1}{V} \int_{A_{LG}} \rho_{AL} (\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} dA + \frac{1}{V} \int_{A_{LS}} \rho_{AL} \vec{v}_{AL} \cdot \vec{n}_{LS} dA \\ = \langle \zeta_{AL} \rangle \end{aligned} \quad A = 1, nc_L \quad \mathbf{2-133}$$

et pour la phase gazeuse, en tenant compte de (2-71) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_{AG} \rangle^G + \langle \widetilde{\rho_{AG} \vec{v}_{AG}} \rangle) \\ + \frac{1}{V} \int_{A_{GL}} \rho_{AG} (\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{GL}) \cdot \vec{n}_{GL} dA + \frac{1}{V} \int_{A_{GS}} \rho_{AG} \vec{v}_{AG} \cdot \vec{n}_{GS} dA \\ = \langle \zeta_{AG} \rangle \end{aligned} \quad A = 1, nc_G \quad \mathbf{2-134}$$

Les termes intégraux qui apparaissent dans les équations (2-133) et (2-134) sont traités à l'aide des conditions aux interfaces à l'échelle des phases établies précédemment (cf. § 2.1.3). D'une part, la continuité du flux de matière aux interfaces A_{SL} et A_{SG} permet d'écrire pour la phase liquide ($\alpha = L$ dans l'équation (2-72)) :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{LS}} \rho_{AL} \vec{v}_{AL} \cdot \vec{n}_{LS} dA = 0 \quad A = 1, nc_L \quad \mathbf{2-135}$$

et pour la phase gazeuse ($\alpha = G$ dans l'équation (2-72)) :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{GS}} \rho_{AG} \vec{v}_{AG} \cdot \vec{n}_{GS} dA = 0 \quad A = 1, n_{cG} \quad \mathbf{2-136}$$

D'autre part, à l'interface A_{LG} , plusieurs cas doivent être distingués. Tout d'abord, les $n_{c_{ntr,L}}$ espèces A qui ne transfèrent pas entre les deux phases et pour lesquelles le flux de matière est nul. Soit pour une espèce A uniquement présente dans la phase liquide, d'après l'équation (2-77) :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{LG}} \rho_{AL} (\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} dA = 0 \quad A = 1, n_{c_{ntr,L}} \quad \mathbf{2-137}$$

et pour une espèce A uniquement présente dans la phase gazeuse, d'après l'équation (2-78) :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{GL}} \rho_{AG} (\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{GL} dA = 0 \quad A = 1, n_{c_{ntr,G}} \quad \mathbf{2-138}$$

Ensuite, pour les $n_{c_{tr}}$ espèces présentent à la fois dans le liquide et dans le gaz, la continuité du flux de matière à l'interface, équation (2-76), permet d'écrire pour une espèce A transférable :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{LG}} \rho_{AL} (\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} dA = \frac{1}{V} \int_{A_{GL}} \rho_{AG} (\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{GL} dA \quad A = 1, n_{c_{tr}} \quad \mathbf{2-139}$$

Le taux volumique de changement de phase pour une espèce A , \dot{m}_A , est alors introduit :

$$\dot{m}_A = \frac{1}{V} \int_{A_{LG}} \rho_{AL} (\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{LG} dA \quad A = 1, n_{c_{tr}} \quad \mathbf{2-140}$$

soit d'après l'équation (2-139) :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{GL}} \rho_{AG} (\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \cdot \vec{n}_{GL} dA = -\dot{m}_A \quad A = 1, n_{c_{tr}} \quad \mathbf{2-141}$$

Il est alors possible, en utilisant les équations (2-135), (2-137) et (2-140) dans l'équation (2-133), de récrire la conservation de la masse pour une espèce A dans la phase liquide :

$$\frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_{AL} \rangle^L + \langle \widetilde{\rho_{AL} \vec{v}_{AL}} \rangle) = \langle \zeta_{AL} \rangle - \dot{m}_A \quad A = 1, n_{c_L} \quad \mathbf{2-142}$$

avec pour les espèces A non transférables,

$$\dot{m}_A = 0 \quad A = 1, n_{c_{ntr,L}} \quad \mathbf{2-143}$$

De même, en reportant les équations (2-136), (2-138) et (2-141) dans l'équation (2-133), la conservation de la masse pour une espèce A dans la phase gazeuse s'écrit :

$$\frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_{AG} \rangle^G + \langle \widetilde{\rho_{AG}} \widetilde{\vec{v}_{AG}} \rangle) = \langle \zeta_{AG} \rangle + \dot{m}_A \quad A = 1, nc_G \quad \mathbf{2-144}$$

avec pour les espèces non transférables,

$$\dot{m}_A = 0 \quad A = 1, nc_{ntr,G} \quad \mathbf{2-145}$$

Les lois de Fick généralisées (2-122), établies précédemment pour une phase fluide multiconstituante α ($\alpha = L, G$), peuvent être réarrangées de la manière suivante :

$$\langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_{A\alpha} \rangle^\alpha + \langle \widetilde{\rho_{A\alpha}} \widetilde{\vec{v}_{A\alpha}} \rangle = \langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_\alpha \rangle^\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \left[\sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} \underline{\underline{D}}_{AX,\alpha}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right] \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_\alpha \quad \mathbf{2-146}$$

Elles permettent alors d'exprimer les termes sous la divergence des équations (2-142) et (2-144), et ainsi d'éliminer les déviations dans les équations de conservation de la masse par espèce.

De cette façon, en reportant l'équation (2-146), avec $\alpha = L$, dans l'équation (2-142), il vient pour la phase liquide :

$$\frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \left[\sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{\underline{D}}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \right] = \langle \zeta_{AL} \rangle - \dot{m}_A \quad A = 1, nc_L \quad \mathbf{2-147}$$

De façon similaire, en reportant l'équation (2-146), avec $\alpha = G$, dans l'équation (2-144), il vient pour la phase gazeuse :

$$\frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \left[\sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{\underline{D}}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \right) = \langle \zeta_{AG} \rangle + \dot{m}_A \quad A = 1, nc_G \quad \mathbf{2-148}$$

Il convient de remarquer que les taux volumiques de changement de phase, \dot{m}_A , apparaissant aux seconds membres des équations (2-147) et (2-148), représentent $(nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr})$ nouvelles inconnues du problème introduites par la prise de moyenne volumique. Ainsi, il est nécessaire de leur associer $(nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr})$ nouvelles équations afin de les gérer. $(nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G})$ sont données par les relations (2-143) et (2-145). Il reste donc nc_{tr} équations

supplémentaires à trouver. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local fournit pour les nc_{tr} espèces transférables l'égalité de leurs potentiels chimiques liquide et gazeux. Ce point fait l'objet du paragraphe (2.2.6.1). La moyenne des termes d'accroissement massique dus aux réactions chimiques homogènes, $\langle \zeta_{A\alpha} \rangle$, est également explicitée plus loin (c.f. § 2.2.8).

Enfin, la prise de moyenne de l'équation (2-3) conduit à :

$$\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha = \sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \langle \rho_{A\alpha} \rangle^\alpha \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-149}$$

2.2.5.2 Phase solide

D'après l'équation (2-63), la masse volumique de la phase solide, à l'échelle des phases, est constante. Il est ainsi possible d'écrire :

$$\langle \rho_S \rangle^S = \rho_S = \text{cste} \quad \mathbf{2-150}$$

2.2.6 EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LOCAL

Whitaker (1980) définit, dans le cadre d'un séchage sans réaction, l'équilibre thermodynamique local comme la combinaison de l'équilibre liquide/gaz et de l'équilibre thermique local. Deydier (2012) mène une discussion, dont les grandes lignes sont données plus bas, concernant ce même équilibre en présence de réactions. En effet, l'étude de l'équilibre d'un milieu devient plus complexe lorsqu'il est réactif car ce caractère peut perturber voire remettre en cause l'équilibre.

L'hypothèse d'équilibre liquide/gaz local est valable lorsque les gradients de concentration d'un constituant sont faibles, au voisinage de l'interface, dans chaque phase où il est présent (Chenu (2007)). Whitaker (1980) et Thorpe et Whitaker (1992) montrent la validité de cette hypothèse dans la plupart des cas de séchage de milieu poreux à faible ou moyenne température sans réaction. Wood et Whitaker (1998) étudient l'équilibre liquide/gaz local d'un constituant dans un milieu soumis à des réactions biologiques et établissent des contraintes concernant les coefficients de transport et les taux de réaction. Chenu (2007) montre comment une réaction hétérogène peut bouleverser les transferts interfaciaux et créer des phénomènes diffusifs qui perturbent l'équilibre liquide/gaz d'un constituant. Là encore, par une analyse d'ordre de grandeur, il établit que les nombres de Péclet et de Damköhler jouent un rôle prépondérant sur la validité de l'hypothèse d'équilibre liquide/gaz en milieu réactif. Deydier (2012) conclut toutefois

que la géométrie interne complexe du milieu rend l'accès à la valeur de ces nombres impossible dans la plupart des cas pratiques, et la validité ou non de cette hypothèse reste la plupart du temps invérifiable.

L'hypothèse suivante sera alors admise dans le cadre de ce travail.

Hypothèse 13 : L'équilibre liquide/gaz local entre les phases liquide et gazeuse est valable dans le milieu homogène équivalent.

De façon similaire à l'hypothèse d'équilibre liquide/gaz local, l'hypothèse d'équilibre thermique local est valable lorsque les gradients de température sont faibles dans chaque phase en contact thermique (Chenu (2007)). En se basant sur les travaux de Quintard et Whitaker (1993) et Gobbe et Quintard (1994), pour un milieu poreux diphasique non réactif, Whitaker (1986b), pour un réacteur catalytique représenté par un milieu diphasique réactif et Chenu (2007), dans le cas de la modélisation des transferts réactifs de chaleur et de matière dans les installations de stockage de déchets ménagers, Deydier (2012) conclut que le temps caractéristique associé au transport de matière est beaucoup plus élevé que celui du transport de chaleur permettant de considérer celui-ci comme quasi-instantané. Ceci justifie l'hypothèse d'équilibre thermique local.

L'hypothèse suivante sera alors admise dans le cadre de ce travail.

Hypothèse 14 : Le milieu homogène équivalent est à l'équilibre thermique local.

La traduction mathématique de ces deux hypothèses est établie aux paragraphes suivants (2.2.6.1) et (2.2.6.2).

2.2.6.1 Egalité des potentiels chimiques

L'hypothèse d'équilibre liquide/gaz local peut être considérée comme une généralisation, à l'échelle locale, de l'équilibre liquide/gaz de l'échelle des phases, valable à l'interface entre le liquide et le gaz. Ainsi, l'égalité des potentiels chimiques d'une espèce présente dans les deux phases, donnée par la relation (2-83), est étendue à l'ensemble du VER.

Cette équation est généralement développée à l'échelle des phases puis moyennée pour obtenir une relation entre les concentrations massiques locales. Le développement de l'égalité des potentiels chimiques à l'échelle des phases, pour faire apparaître les concentrations massiques, dépend du cas traité : prise en compte ou non de l'écart à l'idéalité (coefficients d'activité,

coefficients de fugacité) et type d'espèce A considérée (solvant, soluté). Le développement, dans le cadre de l'application retenue dans ce travail, est détaillé au chapitre 3. Dans un cas général, le développement de l'égalité des potentiels chimiques conduit à une relation qui peut se mettre sous la forme générique suivante :

$$\rho_{AG} = K_{L/G,A}(T, P_G) f(\rho_{1L}, \dots, \rho_{nc_L}, \rho_{1G}, \dots, \rho_{nc_G}, T, P_G, P_L) \quad A = 1, nc_{tr} \quad \mathbf{2-151}$$

où $f(\rho_{1L}, \dots, \rho_{nc_L}, \rho_{1G}, \dots, \rho_{nc_G}, T, P_G, P_L)$ est une fonction des inconnues du problème ; T la température à l'équilibre ; $K_{L/G,A}$ est la constante d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse de l'espèce A. Cette constante dépend de la température et de la pression.

La prise de moyenne de l'équation précédente (2-151), en utilisant l'hypothèse 10, donne :

$$\langle \rho_{AG} \rangle^G = K_{L/G,A}(\langle T \rangle, \langle P_G \rangle^G) f(\langle \rho_{1L} \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nc_L} \rangle^L, \langle \rho_{1G} \rangle^G, \dots, \langle \rho_{nc_G} \rangle^G, \langle T \rangle, \langle P_G \rangle^G, \langle P_L \rangle^L) \quad A = 1, nc_{tr} \quad \mathbf{2-152}$$

L'équilibre chimique local, décrit par la relation (2-152), fournit les nc_{tr} nouvelles équations qui permettent de gérer les nc_{tr} taux volumiques de changement de phase \dot{m}_A . En effet, comme expliqué au paragraphe (2.2.5.1), les taux volumiques de changement de phase sont des nouvelles inconnues de l'échelle locale auxquelles il convient d'associer des équations.

2.2.6.2 Egalité des températures

De même que pour l'équilibre liquide/gaz local, les conditions d'équilibres thermiques aux interfaces entre le liquide, le gaz et le solide, données par les équations (2-74) et (2-81) à l'échelle des phases, sont généralisées à l'échelle locale à tout le VER. Cette généralisation traduit l'hypothèse d'équilibre thermique local. L'introduction de cette hypothèse permet de simplifier le problème en conduisant à un modèle à une équation de conservation de l'énergie. L'évolution thermique du milieu se réduit ainsi à un seul champ de température macroscopique défini par les relations suivantes :

$$\langle T_S \rangle^S = \langle T_L \rangle^L = \langle T_G \rangle^G = \langle T \rangle \quad \mathbf{2-153}$$

avec

$$\langle T \rangle = \varepsilon_S \langle T_S \rangle^S + \varepsilon_L \langle T_L \rangle^L + \varepsilon_G \langle T_G \rangle^G$$

Les trois équations de conservation de l'énergie établies par phase sont moyennées puis remplacées par leur somme qui correspond à la conservation de l'énergie totale du milieu et par les deux équations (2-153). L'établissement de l'équation de conservation totale fera l'objet du paragraphe (2.2.9).

2.2.7 EQUATIONS D'ETAT LIQUIDE ET GAZEUSE

L'équation d'état pour la phase gazeuse, à l'échelle des phases, est donnée par l'équation (2-31). Whitaker (1977) effectue la prise de moyenne de l'équation d'état valable pour les gaz parfaits. Pour cela il utilise la définition de la moyenne intrinsèque (2-86), l'hypothèse d'équilibre thermique local (hypothèse 14) et l'hypothèse 15 donnée ci-dessous.

Hypothèse 15 : Dans certains cas, le produit des déviations est négligeable par rapport au produit des moyennes.

Le résultat obtenu est ici étendu à l'équation d'état, utilisée dans notre cas, pour les gaz réels. Ainsi, à l'échelle locale, l'équation (2-31) s'exprime par la relation :

$$\langle \rho_{AG} \rangle^G = \frac{\langle P_{AG} \rangle^G M_A}{\langle Z_{AG} \rangle^G R \langle T \rangle} \quad A = 1, n_{cG} \quad 2-154$$

De plus, l'intégration de l'équation (2-34) conduit à la moyenne intrinsèque de la pression gazeuse :

$$\langle P_G \rangle^G = \sum_{A=1}^{A=n_{cG}} \langle P_{AG} \rangle^G \quad 2-155$$

Pour la phase liquide, la moyenne intrinsèque de la masse volumique liquide est une fonction des moyennes intrinsèques des concentrations massiques des espèces, de la moyenne intrinsèque de la pression liquide et de la température macroscopique définie par la relation (2-153). De sorte que l'équation (2-36) après prise de moyenne devient sous l'hypothèse 10 :

$$\langle \rho_L \rangle^L = \rho_L(\langle \rho_1 \rangle^L, \dots, \langle \rho_{n_{cL}} \rangle^L, \langle T \rangle, \langle P_L \rangle^L) \quad 2-156$$

2.2.8 CINETIQUES DE REACTION ET EQUILIBRES CHIMIQUES

La moyenne de l'accroissement massique de A par unité de volume dû aux réactions chimiques homogènes, $\zeta_{A\alpha}$, qui apparait au second membre des équations de conservation de la masse par espèce (2-147) et (2-148) est donnée par :

$$\langle \zeta_{A\alpha} \rangle = M_A \left[\sum_{k=1}^{k=n_{r,c,\alpha}} v_{A\alpha,k}^c \langle r_{k,\alpha} \rangle + \sum_{k=1}^{k=n_{r,e,\alpha}} v_{A\alpha,k}^e \langle \xi_{k,\alpha} \rangle \right] \quad \alpha = L, G ; A = 1, n_{c\alpha} \quad 2-157$$

La moyenne de la vitesse molaire de réaction, $r_{k,\alpha}$, est une fonction des moyennes des concentrations des réactifs présents dans la réaction k dans la phase α ($\alpha = L, G$) et de la température macroscopique définie par la relation (2-153). Ainsi, à l'échelle locale, l'équation (2-40) devient :

$$\langle r_{k,\alpha} \rangle^\alpha = r_{k,\alpha}(\langle \rho_{1\alpha} \rangle^\alpha, \dots, \langle \rho_{nr_{\text{réactifs}}_{k,\alpha}} \rangle^\alpha, \langle T \rangle) \quad \alpha = L, G ; k = 1, nr_{c,\alpha} \quad \mathbf{2-158}$$

A l'échelle des phases, les équations d'équilibre chimique pour une phase multiconstituante ($\alpha = L, G$), associées aux inconnues $\langle \xi_{k,\alpha} \rangle$, sont données par la relation (2-43). La prise de moyenne de chaque terme de cette l'équation, conduit à :

$$\langle Ke_{k,\alpha} \rangle = \left\langle \left(\prod_{A=1}^{A=nc_\alpha} (a_{A\alpha})^{v_{A\alpha,k}^e} \right) \right\rangle \quad \alpha = L, G ; k = 1, nr_{e,\alpha} \quad \mathbf{2-159}$$

En utilisant l'hypothèse 15 sur le produit des moyennes et en divisant de part et d'autre par ε_α , l'équation (2-159) devient :

$$\langle Ke_{k,\alpha} \rangle^\alpha = \prod_{A=1}^{A=nc_\alpha} (\langle a_{A\alpha} \rangle^\alpha)^{v_{A\alpha,k}^e} \quad \alpha = L, G ; k = 1, nr_{e,\alpha} \quad \mathbf{2-160}$$

2.2.9 EQUATION DE CONSERVATION DE L'ENERGIE

Dans un premier temps, les équations de conservation de l'énergie à l'échelle locale sont établies phase par phase, pour le liquide, le gaz et le solide, à partir des équations à l'échelle des phases établies précédemment dans la partie (2.1.1.3). Elles sont ensuite sommées pour obtenir l'équation de conservation de l'énergie totale du milieu homogénéisé.

2.2.9.1 Phases liquide et gazeuse

L'équation de conservation de l'énergie, à l'échelle des phases, pour une phase fluide multiconstituante α ($\alpha = L, G$) est donnée par la relation (2-29). La moyenne de chacun des termes de cette équation conduit à :

$$\underbrace{\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \right] \right\rangle}_A + \underbrace{\left\langle \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_\alpha} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \right] \right\rangle}_B = \underbrace{\left\langle \nabla \cdot (\lambda_\alpha \nabla T_\alpha) \right\rangle}_C + \langle \Phi_\alpha \rangle \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-161}$$

Grâce au théorème de transport (2-94) et à la décomposition de Gray (2-99), permettant d'exprimer la moyenne d'un produit, il est possible de décomposer le terme A de la manière suivante :

$$A = \sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle h_{A\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle \widetilde{\rho_{A\alpha} h_{A\alpha}} \rangle) - \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \overline{w}_{\alpha\beta} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \right] \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-162}$$

D'autre part, l'application du théorème de la divergence (2-97) aux termes B et C de l'équation (2-161), ainsi que l'utilisation de la décomposition de Gray (2-99), sur la moyenne d'un produit, donnent :

$$B = \sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \left[\nabla \cdot [(\langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_{A\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle \widetilde{\rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha}} \rangle) \langle h_{A\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle \rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} h_{A\alpha} \rangle] + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \right] \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-163}$$

et :

$$C = \nabla \cdot (\langle \nabla T_{\alpha} \rangle \langle \lambda_{\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle \widetilde{\lambda_{\alpha} \nabla T_{\alpha}} \rangle) + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha} \nabla T_{\alpha} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-164}$$

Hypothèse 16 : La conductivité thermique, λ_{α} , est constante pour n'importe quelle phase α . Selon cette hypothèse, la déviation spatiale, $\widetilde{\lambda_{\alpha}}$, est nulle.

Le terme sous la divergence dans l'équation (2-164) est développé en utilisant l'hypothèse 16 (Whitaker (1977)) et le théorème du gradient (2-95). Soit :

$$C = \nabla \cdot \left[\langle \lambda_{\alpha} \rangle^{\alpha} \left(\nabla \langle T_{\alpha} \rangle + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} T_{\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha} \nabla T_{\alpha} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-165}$$

De plus, la définition de la moyenne intrinsèque de phase (2-88) combinée avec la décomposition du gradient permet d'écrire :

$$\nabla \langle T_{\alpha} \rangle = \varepsilon_{\alpha} \nabla \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha} \nabla \varepsilon_{\alpha} \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-166}$$

et la décomposition de Gray (2-98), la constance de la moyenne sur le VER et le corolaire (2-112) donne :

$$\frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} T_{\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} dA = -\langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha} \nabla \varepsilon_{\alpha} + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{T}_{\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-167}$$

La somme des équations (2-166) et (2-167) permet d'éliminer les termes en gradient de fraction volumique. En reportant cette somme dans l'équation (2-165), le terme C devient :

$$C = \nabla \cdot \left[\langle \lambda_{\alpha} \rangle^{\alpha} \left(\varepsilon_{\alpha} \nabla \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha} + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{T}_{\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha} \nabla T_{\alpha} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-168}$$

Les expressions obtenues pour les termes A (2-162), B (2-163) et C (2-168) sont alors injectées dans l'expression de départ (2-161) pour obtenir la conservation de l'énergie pour une phase fluide multiconstituante α ($\alpha = L, G$) à l'échelle locale :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \{ \langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle h_{A\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle \widetilde{\rho}_{A\alpha} \widetilde{h}_{A\alpha} \rangle \} \right] \\ & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \{ \langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_{A\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle \widetilde{\rho}_{A\alpha} \widetilde{\vec{v}}_{A\alpha} \rangle \} \langle h_{A\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle \rho_{A\alpha} \vec{v}_{A\alpha} h_{A\alpha} \rangle \} \right] \\ & + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \left(\sum_{A=1}^{A=nc_{\alpha}} \rho_{A\alpha} h_{A\alpha} (\vec{v}_{A\alpha} - \vec{w}_{\alpha\beta}) \right) \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \\ & = \nabla \cdot \left[\langle \lambda_{\alpha} \rangle^{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \nabla \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha} + \langle \lambda_{\alpha} \rangle^{\alpha} \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \widetilde{T}_{\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} dA \right] \\ & + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \int_{A_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha} \nabla T_{\alpha} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA + \langle \Phi_{\alpha} \rangle \quad \alpha = L, G \quad \mathbf{2-169} \end{aligned}$$

De plus, la moyenne intrinsèque de l'enthalpie du constituant A dans la phase α ($\alpha = L, G$), sous l'hypothèse de l'équilibre thermique local (hypothèse 14 et équation (2-153)) et sous l'hypothèse 10, est une fonction de la température moyenne du milieu homogénéisé, de la pression moyenne intrinsèque et de la composition. Ainsi l'équation (2-30) devient, à l'échelle locale :

$$\langle h_{A\alpha} \rangle^{\alpha} = h_{A\alpha} (\langle T \rangle, \langle P_{\alpha} \rangle^{\alpha}, \langle \rho_{1\alpha} \rangle^{\alpha}, \dots, \langle \rho_{nc_{\alpha}} \rangle^{\alpha}) \quad \alpha = L, G ; A = 1, nc_{\alpha} \quad \mathbf{2-170}$$

2.2.9.2 Phase solide

Pour la phase solide, la conservation de l'énergie établie à l'échelle des phases est donnée par l'équation (2-66). La prise de moyenne de chacun des termes de cette équation permet d'obtenir :

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial t} (\rho_S h_S) \right\rangle = \langle \nabla \cdot (\lambda_S \nabla T_S) \rangle + \langle \Phi_S \rangle \quad 2-171$$

Le terme à gauche de l'équation (2-171) est développé à l'aide du théorème de transport (2-94) et de la décomposition de Gray permettant d'exprimer la moyenne d'un produit (2-99). De plus, comme la masse volumique de la phase solide, ρ_S , est constante, sa déviation au sein du VER est nulle. Ainsi :

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial t} (\rho_S h_S) \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t} (\langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S) - \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq S} \int_{A_{S\beta}} \rho_S h_S \bar{\mathbf{w}}_{S\beta} \cdot \bar{\mathbf{n}}_{S\beta} dA \quad 2-172$$

En suivant le même principe qu'au paragraphe précédent (2.2.9.1), le premier terme à droite de l'équation (2-171) peut être développé de la façon suivante :

$$\begin{aligned} & \langle \nabla \cdot (\lambda_S \nabla T_S) \rangle \\ &= \nabla \cdot \left[\langle \lambda_S \rangle^S \left(\varepsilon_S \nabla \langle T_S \rangle^S + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq S} \int_{A_{S\beta}} \tilde{T}_S \bar{\mathbf{n}}_{S\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq S} \int_{A_{S\beta}} \lambda_S \nabla T_S \cdot \bar{\mathbf{n}}_{S\beta} dA \end{aligned} \quad 2-173$$

Les équations (2-172) et (2-173) sont reportées dans l'équation (2-171) pour aboutir à l'équation de conservation de l'énergie de la phase solide à l'échelle locale. Soit :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S) - \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq S} \int_{A_{S\beta}} \rho_S h_S \bar{\mathbf{w}}_{S\beta} \cdot \bar{\mathbf{n}}_{S\beta} dA \\ &= \nabla \cdot \left[\langle \lambda_S \rangle^S \varepsilon_S \nabla \langle T_S \rangle^S + \langle \lambda_S \rangle^S \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq S} \int_{A_{S\beta}} \tilde{T}_S \bar{\mathbf{n}}_{S\beta} dA \right] \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq S} \int_{A_{S\beta}} \lambda_S \nabla T_S \cdot \bar{\mathbf{n}}_{S\beta} dA + \langle \Phi_S \rangle \end{aligned} \quad 2-174$$

De plus, la moyenne intrinsèque de l'enthalpie solide, sous l'hypothèse de l'équilibre thermique local (hypothèse 14 et équation (2-153)) est une fonction de la température moyenne. Ainsi, à l'échelle locale, l'équation (2-67) devient :

$$\langle h_S \rangle^S = C_{pS} (\langle T \rangle - T_{\text{ref}}) \quad 2-175$$

2.2.9.3 Equation de conservation de l'énergie totale

Maintenant que les équations de conservation de l'énergie ont été établies phase par phase à l'échelle locale celles-ci sont sommées. De la sorte, en sommant les équations (2-169) pour $\alpha = L$, (2-169) pour $\alpha = G$ et (2-174), la conservation de l'énergie totale s'écrit, après quelques réarrangements :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=ncL} \{ \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \} + \sum_{A=1}^{A=ncG} \{ \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \} + \langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=ncL} \{ \langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_{AL} \rangle^L + \langle \widetilde{\rho}_{AL} \widetilde{\vec{v}}_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \} \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=ncG} \{ \langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_{AG} \rangle^G + \langle \widetilde{\rho}_{AG} \widetilde{\vec{v}}_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \} \right] \\
 \mathbf{A} & \left\{ \begin{aligned}
 & + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq L} \int_{A_{L\beta}} \left[\sum_{A=1}^{A=ncL} \{ \rho_{AL} h_{AL} (\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{L\beta}) \} - \lambda_L \nabla T_L \right] \cdot \vec{n}_{L\beta} dA \\
 & + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq G} \int_{A_{G\beta}} \left[\sum_{A=1}^{A=ncG} \{ \rho_{AG} h_{AG} (\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{G\beta}) \} - \lambda_G \nabla T_G \right] \cdot \vec{n}_{G\beta} dA \\
 & + \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq S} \int_{A_{S\beta}} [-\rho_S h_S \vec{w}_{S\beta} - \lambda_S \nabla T_S] \cdot \vec{n}_{S\beta} dA
 \end{aligned} \right. \\
 \mathbf{B} & \left\{ = \nabla \cdot [\langle \lambda_L \rangle^L \varepsilon_L \nabla \langle T_L \rangle^L + \langle \lambda_G \rangle^G \varepsilon_G \nabla \langle T_G \rangle^G + \langle \lambda_S \rangle^S \varepsilon_S \nabla \langle T_S \rangle^S] \right. \\
 \mathbf{C} & \left\{ \begin{aligned}
 & + \nabla \cdot \left[\langle \lambda_L \rangle^L \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq L} \int_{A_{L\beta}} \widetilde{T}_L \vec{n}_{L\beta} dA \right] + \nabla \cdot \left[\langle \lambda_G \rangle^G \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq G} \int_{A_{G\beta}} \widetilde{T}_G \vec{n}_{G\beta} dA \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\langle \lambda_S \rangle^S \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq S} \int_{A_{S\beta}} \widetilde{T}_S \vec{n}_{S\beta} dA \right]
 \end{aligned} \right. \\
 \mathbf{D} & \left\{ + \nabla \cdot \left[- \sum_{A=1}^{A=ncL} \{ \langle \widetilde{\rho}_{AL} \widetilde{\vec{v}}_{AL} \widetilde{h}_{AL} \rangle \} - \sum_{A=1}^{A=ncG} \{ \langle \widetilde{\rho}_{AG} \widetilde{\vec{v}}_{AG} \widetilde{h}_{AG} \rangle \} \right] \right. \\
 \mathbf{E} & \left\{ + \langle \Phi_L \rangle + \langle \Phi_G \rangle + \langle \Phi_S \rangle - \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=ncL} \{ \langle \widetilde{\rho}_{AL} \widetilde{h}_{AL} \rangle \} + \sum_{A=1}^{A=ncG} \{ \langle \widetilde{\rho}_{AG} \widetilde{h}_{AG} \rangle \} \right] \right.
 \end{aligned} \tag{2-176}$$

Les sommes apparaissant dans le terme A sont développées et réarrangées de la manière suivante en tenant compte de (2-68), (2-69) et (2-71) :

$$\begin{aligned}
 A = & \frac{1}{V} \int_{A_{LG}} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \rho_{AL} h_{AL} (\vec{v}_{AL} - \vec{w}_{LG}) \} - \lambda_L \nabla T_L \right] \cdot \vec{n}_{LG} \, dA \\
 & - \frac{1}{V} \int_{A_{LG}} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \rho_{AG} h_{AG} (\vec{v}_{AG} - \vec{w}_{LG}) \} - \lambda_G \nabla T_G \right] \cdot \vec{n}_{LG} \, dA \\
 & + \frac{1}{V} \int_{A_{LS}} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \rho_{AL} h_{AL} \vec{v}_{AL} \} - \lambda_L \nabla T_L \right] \cdot \vec{n}_{LS} \, dA \\
 & - \frac{1}{V} \int_{A_{LS}} [-\lambda_S \nabla T_S] \cdot \vec{n}_{LS} \, dA \\
 & + \frac{1}{V} \int_{A_{GS}} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \rho_{AG} h_{AG} \vec{v}_{AG} \} - \lambda_G \nabla T_G \right] \cdot \vec{n}_{GS} \, dA \\
 & - \frac{1}{V} \int_{A_{GS}} [-\lambda_S \nabla T_S] \cdot \vec{n}_{GS} \, dA
 \end{aligned} \tag{2-177}$$

La continuité du flux de chaleur aux interfaces A_{LG} , A_{LS} et A_{GS} établie au paragraphe (2.1.3) est alors utilisée. Il est ainsi possible de montrer grâce aux équations (2-73) pour $\alpha = L$, (2-73) pour $\alpha = G$ et (2-80) que :

$$A = 0 \tag{2-178}$$

L'hypothèse de l'équilibre thermique local au sein du VER (hypothèse 14 et équation (2-153)) permet de mettre en facteur la température moyenne dans le terme B de l'équation (2-177). Soit, avec l'équation (2-153) :

$$B = \nabla \cdot [(\varepsilon_L \langle \lambda_L \rangle^L + \varepsilon_G \langle \lambda_G \rangle^G + \varepsilon_S \langle \lambda_S \rangle^S) \nabla \langle T \rangle] \tag{2-179}$$

ou encore, en introduisant une notation tensorielle utile dans la suite du document :

$$B = \nabla \cdot \left[\left(\varepsilon_L \langle \lambda_L \rangle^L \underline{\underline{I}} + \varepsilon_G \langle \lambda_G \rangle^G \underline{\underline{I}} + \varepsilon_S \langle \lambda_S \rangle^S \underline{\underline{I}} \right) \cdot \nabla \langle T \rangle \right] \tag{2-180}$$

Les termes faisant apparaître les déviations \widetilde{T}_σ ($\sigma = L, G, S$) sont supposés être des fonctions linéaires du gradient de la température moyenne, $\nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma$. Ainsi, après quelques calculs Whitaker (1977) obtient :

$$\langle \lambda_\sigma \rangle^\sigma \frac{1}{V} \sum_{\beta \neq \sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \widetilde{T}_\sigma \vec{n}_{\sigma\beta} dA = \underline{\underline{\lambda}}_{D\sigma} \cdot \nabla \langle T_\sigma \rangle^\sigma \quad \sigma = L, G, S \quad \mathbf{2-181}$$

où $\underline{\underline{\lambda}}_{D\sigma}$ représente un tenseur de conduction pour la phase σ .

En reportant (2-181) dans le terme C de l'équation (2-176) pour $\sigma = L$, $\sigma = G$ et $\sigma = S$, il vient :

$$C = \nabla \cdot \left[\underline{\underline{\lambda}}_{DL} \cdot \nabla \langle T_L \rangle^L + \underline{\underline{\lambda}}_{DG} \cdot \nabla \langle T_G \rangle^G + \underline{\underline{\lambda}}_{DS} \cdot \nabla \langle T_S \rangle^S \right] \quad \mathbf{2-182}$$

De façon similaire à la démarche utilisée pour le terme B, l'hypothèse de l'équilibre thermique local au sein du VER (hypothèse 14) permet de mettre en facteur la température moyenne dans le terme B. Soit, avec les équations (2-153) :

$$C = \nabla \cdot \left[\left(\underline{\underline{\lambda}}_{DL} + \underline{\underline{\lambda}}_{DG} + \underline{\underline{\lambda}}_{DS} \right) \cdot \nabla \langle T \rangle \right] \quad \mathbf{2-183}$$

Comme pour les termes faisant apparaître des déviations de température, (Whitaker (1977)) propose de modéliser les termes dispersifs, apparaissant dans le terme D de l'équation (2-176), comme une fonction linéaire du gradient de la température. Ainsi :

$$D = \nabla \cdot \left[- \sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \langle \rho_{AL} \widetilde{v}_{AL} \widetilde{h}_{AL} \rangle \} - \sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \langle \rho_{AG} \widetilde{v}_{AG} \widetilde{h}_{AG} \rangle \} \right] = \nabla \cdot \left[\underline{\underline{\lambda}}_d \cdot \nabla \langle T \rangle \right] \quad \mathbf{2-184}$$

où $\underline{\underline{\lambda}}_d$ représente le tenseur de dispersion associée aux phases liquide et gazeuse.

La sommation des expressions obtenues pour les termes B (2-180), C (2-183) et D (2-184) conduit à :

$$B + C + D = \nabla \cdot \left[\underline{\underline{\lambda}}_{\text{eff}} \cdot \nabla \langle T \rangle \right] \quad \mathbf{2-185}$$

avec $\underline{\underline{\lambda}}_{\text{eff}}$, le tenseur de conductivité thermique équivalent défini par :

$$\underline{\underline{\lambda}}_{\text{eff}} = \varepsilon_L \langle \lambda_L \rangle^L \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\lambda}}_{DL} + \varepsilon_G \langle \lambda_G \rangle^G \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\lambda}}_{DG} + \varepsilon_S \langle \lambda_S \rangle^S \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\lambda}}_{DS} + \underline{\underline{\lambda}}_d \quad \mathbf{2-186}$$

Ce tenseur doit être déterminé expérimentalement.

Pour finir, le terme E de l'équation (2-176) correspond au terme source de chaleur volumique (Whitaker (1999)). Soit :

$$E = \langle \Phi_L \rangle + \langle \Phi_G \rangle + \langle \Phi_S \rangle - \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \langle \rho_{AL} \widetilde{h}_{AL} \rangle \} + \sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \langle \rho_{AG} \widetilde{h}_{AG} \rangle \} \right] = \langle \Phi \rangle \quad \mathbf{2-187}$$

En injectant les équations (2-178), (2-185) et (2-187) dans l'équation (2-176), la conservation de l'énergie totale s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \} + \sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \} + \langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ (\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_{AL} \rangle^L + \langle \widetilde{\rho}_{AL} \widetilde{\vec{v}}_{AL} \rangle) \langle h_{AL} \rangle^L \} \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ (\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_{AG} \rangle^G + \langle \widetilde{\rho}_{AG} \widetilde{\vec{v}}_{AG} \rangle) \langle h_{AG} \rangle^G \} \right] \\
 & = \nabla \cdot [\underline{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \nabla \langle T \rangle] + \langle \Phi \rangle
 \end{aligned} \tag{2-188}$$

Les lois de Fick généralisées (2-122), établies précédemment pour une phase fluide multiconstituante α ($\alpha = L, G$), sont réarrangées de la même manière que pour la conservation de la masse (cf. équation (2-146) avec $\alpha = L$ et $\alpha = G$). Elles permettent alors d'exprimer les termes sous la divergence à gauche de l'équation (2-188) et ainsi d'éliminer les déviations. La forme finale de la conservation de l'énergie totale à l'échelle locale est à ce moment-là donnée par :

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \} + \sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \} + \langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \left[\left(\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right) \langle h_{AL} \rangle^L \right] \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \left[\left(\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right) \langle h_{AG} \rangle^G \right] \right] \\
 & = \nabla \cdot [\underline{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \nabla \langle T \rangle] + \langle \Phi \rangle
 \end{aligned} \tag{2-189}$$

Le récapitulatif des équations à l'échelle locale conclut cette partie.

2.2.10 RECAPITULATIF DES EQUATIONS A L'ECHELLE LOCALE

Conservation de quantité de mouvement	
<u>Phase liquide</u>	
$\langle \vec{v}_L \rangle^L = - \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \cdot (\nabla \langle P_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \vec{g})$	2-125
avec pour A = 1, nc _L	
$\langle \rho_{AL} \rangle (\langle \vec{v}_{AL} \rangle^L - \langle \vec{v}_L \rangle^L) + \langle \widetilde{\rho}_{AL} \widetilde{\vec{v}}_{AL} \rangle = - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\}$	2-122
<u>Phase gazeuse</u>	
$\langle \vec{v}_G \rangle^G = - \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \cdot (\nabla \langle P_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \vec{g})$	2-125
avec pour A = 1, nc _G	
$\langle \rho_{AG} \rangle (\langle \vec{v}_{AG} \rangle^G - \langle \vec{v}_G \rangle^G) + \langle \widetilde{\rho}_{AG} \widetilde{\vec{v}}_{AG} \rangle = - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\}$	2-122
<u>Phase solide</u>	
$\langle \vec{v}_S \rangle^S = 0$	2-128

Tableau 2-4 : Récapitulatif des équations de conservation de la quantité de mouvement à l'échelle locale

Conservation de la masse (loi de Fick incluse)	
Phase liquide pour $A = 1, n_{c,L}$	
	$\frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=n_{c,L}-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] = \langle \zeta_{AL} \rangle - \dot{m}_A \quad 2-147$
avec pour $A = 1, n_{c,L}$	
	$\langle \zeta_{AL} \rangle = M_A \left[\sum_{k=1}^{k=n_{r,c,L}} \{v_{AL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle\} + \sum_{k=1}^{k=n_{r,e,L}} \{v_{AL,k}^e \langle \xi_{k,L} \rangle\} \right] \quad 2-157$
et pour $A = 1, n_{c_{ntr},L}$	
	$\dot{m}_A = 0 \quad 2-143$
Equilibres chimiques pour $k = 1, n_{r,e,L}$	
	$\langle Ke_{k,L} \rangle^L = \prod_{A=1}^{A=n_{c,L}} (\langle a_{AL} \rangle^L)^{v_{AL,k}^e} \quad 2-160$
Phase gazeuse pour $A = 1, n_{c,G}$	
	$\frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=n_{c,G}-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] = \langle \zeta_{AG} \rangle + \dot{m}_A \quad 2-148$
avec pour $A = 1, n_{c,G}$	
	$\langle \zeta_{AG} \rangle = M_A \left[\sum_{k=1}^{k=n_{r,c,G}} \{v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle\} + \sum_{k=1}^{k=n_{r,e,G}} \{v_{AG,k}^e \langle \xi_{k,G} \rangle\} \right] \quad 2-157$
et pour $A = 1, n_{c_{ntr},G}$	
	$\dot{m}_A = 0 \quad 2-145$
Equilibres chimiques pour $k = 1, n_{r,e,G}$	
	$\langle Ke_{k,G} \rangle^G = \prod_{A=1}^{A=n_{c,G}} (\langle a_{AG} \rangle^G)^{v_{AG,k}^e} \quad 2-160$
Phase solide	
	$\langle \rho_S \rangle^S = \rho_S = cste \quad 2-150$

Tableau 2-5 : Récapitulatif des équations de conservation de la masse à l'échelle locale

Conservation de l'énergie (loi de Fick incluse)	
$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \} + \sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \} + \langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S \right]$ $+ \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \left[\left(\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right) \langle h_{AL} \rangle^L \right] \right]$ $+ \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \left[\left(\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right) \langle h_{AG} \rangle^G \right] \right]$ $= \nabla \cdot \left[\underline{\lambda}_{eff} \cdot \nabla \langle T \rangle \right] + \langle \Phi \rangle$	2-189
avec pour $A = 1, nc_L$	
$\langle h_{AL} \rangle^L = h_{AL}(\langle T \rangle, \langle P_L \rangle^L, \langle \rho_{1L} \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nc_L} \rangle^L)$	2-170
et pour $A = 1, nc_G$	
$\langle h_{AG} \rangle^G = h_{AG}(\langle T \rangle, \langle P_G \rangle^G, \langle \rho_{1G} \rangle^G, \dots, \langle \rho_{nc_G} \rangle^G)$	2-170
et	
$\langle h_S \rangle^S = C_{pS}(\langle T \rangle - T_{ref})$	2-175
Equilibre thermique local	
$\langle T_S \rangle^S = \langle T_L \rangle^L = \langle T_G \rangle^G = \langle T_S \rangle$	2-153

Tableau 2-6 : Récapitulatif des équations de conservation de l'énergie l'échelle locale

Equations complémentaires	
Loi de répartition des volumes	
$\varepsilon_S + \varepsilon_G + \varepsilon_L = 1$	2-89
Porosité	
$\varepsilon_S = 1 - \varepsilon$	2-92
Pression capillaire	
$\langle P_C \rangle = \langle P_G \rangle^G - \langle P_L \rangle^L$	2-126
Equations d'état (gaz) pour A = 1, nc_G	
$\langle \rho_{AG} \rangle^G = \frac{\langle P_{AG} \rangle^G M_A}{\langle Z_{AG} \rangle^G R \langle T \rangle}$	2-154
avec	
$\langle P_G \rangle^G = \sum_{A=1}^{A=nc_G} \langle P_{AG} \rangle^G$	2-155
et	
$\langle \rho_G \rangle^G = \sum_{A=1}^{A=nc_G} \langle \rho_{AG} \rangle^G$	2-149
Equation d'état (liquide)	
$\langle \rho_L \rangle^L = \rho_L(\langle \rho_1 \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nc_L} \rangle^L, \langle T \rangle, \langle P_L \rangle^L)$	2-156
et	
$\langle \rho_L \rangle^L = \sum_{A=1}^{A=nc_L} \langle \rho_{AL} \rangle^L$	2-149
Egalité des potentiels chimiques pour A = 1, nc_{tr}	
$\langle \rho_{AG} \rangle^G = K_{L/G,A}(\langle T \rangle, \langle P_G \rangle^G) f(\langle \rho_{1L} \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nc_L} \rangle^L, \langle \rho_{1G} \rangle^G, \dots, \langle \rho_{nc_G} \rangle^G, \langle T \rangle, \langle P_G \rangle^G, \langle P_L \rangle^L)$	2-152
Cinétiques de réaction (gaz) k = 1, nr_{c,G}	
$\langle r_{k,G} \rangle^G = r_{k,G}(\langle \rho_{1G} \rangle^G, \dots, \langle \rho_{nr_{actifs_{k,G}}} \rangle^G, \langle T \rangle)$	2-158
Cinétiques de réaction (liquide) k = 1, nr_{c,L}	
$\langle r_{k,L} \rangle^L = r_{k,L}(\langle \rho_{1L} \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nr_{actifs_{k,L}}} \rangle^L, \langle T \rangle)$	2-158

Tableau 2-7 : Récapitulatif des équations complémentaires à l'échelle locale

2.3 MODELE EQUIVALENT A L'ECHELLE LOCALE

Le modèle de transports interne de masse, de quantité de mouvement et d'énergie au sein du milieu homogénéisé considéré est maintenant établi. L'ensemble des équations permettant de décrire ces phénomènes de transports est récapitulé dans les tableaux de la partie précédente (tableau 2-5 à tableau 2-7). Aux seconds membres des équations de conservation de la masse par espèce ((2-147) et (2-148)) apparaissent des inconnues pour lesquelles il n'y a pas d'expression en fonction des autres inconnues du problème : les taux volumiques de changement de phase des espèces qui transfèrent, \dot{m}_A ($A = 1, n_{c_{tr}}$), et les avancements de réaction, $\langle \xi_{k,\alpha} \rangle$ ($k = 1, n_{r_{e,\alpha}}$ et $\alpha = L, G$). En conséquence, les équations d'équilibre (égalité des potentiels chimiques (2-151) et équilibres chimiques (2-159) et (2-160)) ont été introduites.

Cette partie est consacrée à l'obtention d'un modèle équivalent à l'échelle locale ayant pour objectif d'obtenir un nombre suffisant d'équations (aux dérivées partielles et algébriques), ne contenant pas les inconnues \dot{m}_A et $\langle \xi_{k,\alpha} \rangle$, tel que la résolution puisse être construite sans le calcul de ces inconnues. L'objectif est numérique. En considérant que la connaissance des valeurs des taux volumiques de changement de phase, \dot{m}_A ($A = 1, n_{c_{tr}}$), et des avancements de réactions, $\langle \xi_{k,\alpha} \rangle$ ($k = 1, n_{r_{e,\alpha}}$ et $\alpha = L, G$), n'est pas prioritaire, il s'agit, in fine, de réduire le nombre d'inconnues à calculer, c'est-à-dire, le nombre d'équation à résoudre et donc le temps de calcul.

2.3.1 TRAITEMENT DES TAUX VOLUMIQUES DE CHANGEMENT DE PHASE

Pour commencer, les différents types d'espèces présentes au sein de chaque phase fluide dans le problème étudié sont rappelés. Tout d'abord, les espèces uniquement présentes dans une des deux phases pour lesquelles les taux volumiques de changement de phase, \dot{m}_A , sont nuls et ensuite les espèces qui peuvent transférer d'une phase à l'autre. Le nombre d'espèces uniquement présentes dans la phase α est noté $n_{c_{tr,\alpha}}$ ($\alpha = L, G$) et le nombre d'espèces transférables est noté $n_{c_{tr}}$.

Pour les espèces transférables, selon l'objectif fixé précédemment, la somme des deux équations de conservation de la masse par espèce est effectuée afin d'éliminer les taux volumiques de changement de phase, \dot{m}_A ($A = 1, n_{c_{tr}}$). Les équations (2-147) et (2-148) sont donc remplacées, de manière équivalente, par leur somme et par l'équation (2-148).

Ainsi les équations de conservation de la masse par espèce sont réécrites de la manière suivante.

- Pour les espèces non transférables dans la phase α ($\alpha = L, G$),

l'équation (2-143) est injectée dans les équations (2-147) et (2-148). Le résultat obtenu est mis sous forme générale avec $\alpha = L, G$,

$$\frac{\partial \langle \rho_{A\alpha} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_\alpha \rangle^\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} \left\{ \underline{D}_{AX,\alpha}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right\} \right] = \langle \zeta_{A\alpha} \rangle$$

$\alpha = L, G ; A = 1, nc_{\text{nt},\alpha}$ **2-190**

- Pour les espèces transférables,

la somme de (2-147) et (2-148) donne,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \\ & + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \\ & = \langle \zeta_{AL} \rangle + \langle \zeta_{AG} \rangle \end{aligned}$$

$A = 1, nc_{\text{tr}}$ **2-191**

et l'équation (2-148) est conservée,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \\ & = \langle \zeta_{AG} \rangle + \dot{m}_A \end{aligned}$$

$A = 1, nc_{\text{tr}}$ **2-148**

2.3.2 TRAITEMENT DES AVANCEMENTS DE REACTION

Afin de traiter les avancements de réaction liquides et gazeux, les accroissements massiques moyens de A par unité de volume dus aux réactions chimiques homogènes, $\langle \zeta_{A\alpha} \rangle$, pour la phase liquide et la phase gazeuse (équation (2-157) pour $\alpha = L$ et $\alpha = G$) sont remplacés dans les équations de conservation de la masse par espèce (2-190) et (2-191) obtenues au paragraphe précédent (2.3.1). Soit :

- pour les espèces non transférables dans la phase α ($\alpha = L, G$),

l'équation (2-190) devient,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{A\alpha} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_\alpha \rangle^\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} \left\{ \underline{D}_{AX,\alpha}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right\} \right] \\ = M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,\alpha}} \{ v_{A\alpha,k}^c \langle r_{k,\alpha} \rangle \} + M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,\alpha}} \{ v_{A\alpha,k}^e \langle \xi_{k,\alpha} \rangle \} \end{aligned}$$

$$\alpha = L, G ; A = 1, nc_{ntr,\alpha} \quad \mathbf{2-192}$$

- pour les espèces transférables, l'équation (2-191) devient,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \\ + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \\ = M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,L}} v_{AL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle + M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,L}} v_{AL,k}^e \langle \xi_{k,L} \rangle \\ + M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,G}} v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle + M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,G}} v_{AG,k}^e \langle \xi_{k,G} \rangle \quad A = 1, nc_{tr} \quad \mathbf{2-193} \end{aligned}$$

Ne sont pas reportées ici les nc_{tr} équations (2-148) qui ne jouent aucun rôle dans l'obtention des équations sans les nr_e ($nr_e = nr_{e,L} + nr_{e,G}$) avancements de réaction.

Les ($nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e$) équations (2-192) et (2-193) sont synthétisées sous la forme d'un seul système. Pour cela, des marqueurs permettant de prendre en compte la présence ou non d'une espèce dans une phase α ($\alpha = L, G$) sont introduits. Ainsi, le marqueur Pr_{AL} vaut 1 si l'espèce A est présente dans la phase liquide et 0 si elle ne l'est pas. De même, le marqueur Pr_{AG} vaut 1 si l'espèce A est présente dans la phase gazeuse et 0 si elle ne l'est pas. Le tableau 2-8 présente les valeurs des marqueurs suivant le type de l'espèce A (transférable ou non).

Type d'espèce	Pr _{AL}	Pr _{AG}
Espèces uniquement présentes dans la phase liquide	1	0
Espèces uniquement présentes dans la phase gazeuse	0	1
Espèces transférables	1	1

Tableau 2-8 : Valeurs prises par les marqueurs de présence des espèces dans une phase α ($\alpha = L,G$) suivant le type d'espèce

En introduisant les marqueurs Pr_{AL} et Pr_{AG} dans les équations (2-192) et (2-193), le système devient :

$$\begin{aligned}
 & Pr_{AL} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \right\} \\
 & + Pr_{AG} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \right\} \\
 & = Pr_{AL} \left\{ M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,L}} v_{AL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle + M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,L}} v_{AL,k}^e \langle \xi_{k,L} \rangle \right\} \\
 & + Pr_{AG} \left\{ M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,G}} v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle + M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,G}} v_{AG,k}^e \langle \xi_{k,G} \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

$$A = 1, nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} \quad \mathbf{2-194}$$

La démarche adoptée, aux paragraphes (2.3.2.1) et (2.3.2.2), s'inspire des travaux de Carrayrou (2001) et Rouzineau (2002). Dans un premier temps, les nr_e avancements de réaction, $\langle \xi_k \rangle$ ($k = 1, nr_e$), qu'ils soient liquides ou gazeux, sont exprimés à l'aide de nr_e équations de conservation de la masse par espèce où ils apparaissent. Ces équations sont prises parmi les $(nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr})$ équations (2-194). Les expressions obtenues sont ensuite reportées dans les $(nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e)$ équations de conservation par espèces restantes.

2.3.2.1 Expression des avancements de réaction

Il s'agit de la première étape de la démarche. nr_e équations sont prises parmi les équations (2-194) afin d'exprimer les $\langle \xi_k \rangle$ ($k = 1, nr_e$). Ces équations peuvent être notées de façon générique :

$$EW_A = \sum_{k=1}^{k=nr_e} vW_{A,k} \langle \xi_k \rangle \quad A = 1, nr_e \quad \text{2-195}$$

avec, d'après l'équation (2-194),

$$\begin{aligned} EW_A = & Pr_{AL} \frac{1}{M_A} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \right\} \\ & + Pr_{AG} \frac{1}{M_A} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \right\} \\ & - Pr_{AL} \sum_{k=1}^{k=nr_{c,L}} v_{AL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle - Pr_{AG} \sum_{k=1}^{k=nr_{c,G}} v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle \end{aligned} \quad A = 1, nr_e \quad \text{2-196}$$

et,

$$\sum_{k=1}^{k=nr_e} vW_{A,k} \langle \xi_k \rangle = Pr_{AL} \sum_{k=1}^{k=nr_{e,L}} v_{AL,k}^e \langle \xi_{k,L} \rangle + Pr_{AG} \sum_{k=1}^{k=nr_{e,G}} v_{AG,k}^e \langle \xi_{k,G} \rangle \quad A = 1, nr_e \quad \text{2-197}$$

Le système des nr_e équations (2-195) peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\underline{EW} = [vW] \underline{\langle \xi \rangle} \quad \text{2-198}$$

avec \underline{EW} , le vecteur contenant les nr_e EW_A ($A = 1, nr_e$) donnés par la relation (2-196),

$$\underline{EW} = \begin{bmatrix} EW_1 \\ \vdots \\ EW_{nr_e} \end{bmatrix} \quad \text{2-199}$$

$\underline{\langle \xi \rangle}$, le vecteur contenant les nr_e $\langle \xi_k \rangle$ ($k = 1, nr_e$) associés aux nr_e réactions instantanément équilibrées, quel que soit la phase où elles ont lieu,

$$\underline{\langle \xi \rangle} = \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_{nr_e} \end{bmatrix} \quad \text{2-200}$$

et $[vW]$, la matrice des coefficients stœchiométriques contenant les $(nr_e \times nr_e)$ coefficients stœchiométriques pondérés par les marqueurs de présence,

$$[vW] = \begin{bmatrix} vW_{1,1} & \dots & vW_{1,nr_e} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ vW_{nr_e,1} & \dots & vW_{nr_e,nr_e} \end{bmatrix} \quad 2-201$$

Le système donné par la relation (2-198) est inversé afin d'obtenir l'expression des avancements de réaction :

$$\langle \xi \rangle = [vW]^{-1} \underline{EW} \quad 2-202$$

2.3.2.2 Remplacement des avancements de réaction

Dans un second temps, les nr_e avancements de réaction $\langle \xi_k \rangle$ ($k = 1, nr_e$) sont remplacés par leurs expressions issues de (2-202) dans les $(nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e)$ équations (2-194) restantes. Ces équations sont mises sous la forme générale suivante :

$$EV_A = \sum_{k=1}^{k=nr_e} vV_{A,k} \langle \xi_k \rangle \quad A = 1, (nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e) \quad 2-203$$

avec EV_A et la somme du second membre donnés par les mêmes expressions que EW_A (2-196) et (2-197).

Soit sous forme matricielle :

$$\underline{EV} = [vV] \langle \xi \rangle \quad 2-204$$

avec \underline{EV} , le vecteur contenant les $(nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e)$ EV_A ($A = 1, nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e$),

$$\underline{EV} = \begin{bmatrix} EV_1 \\ \vdots \\ EV_{nc_{ntr,L}+nc_{ntr,G}+nc_{tr}-nr_e} \end{bmatrix} \quad 2-205$$

et $[vV]$, la matrice des coefficients stœchiométriques,

$$[vV] = \begin{bmatrix} vV_{1,1} & \dots & vV_{1,nr_e} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ vV_{(nc_{ntr,L}+nc_{ntr,G}+nc_{tr}-nr_e),1} & \dots & vV_{(nc_{ntr,L}+nc_{ntr,G}+nc_{tr}-nr_e),nr_e} \end{bmatrix} \quad 2-206$$

L'expression des avancements de réaction donnée par l'équation (2-202) est remplacée dans l'équation (2-204). Ainsi :

$$\underline{EV} = [vV] [vW]^{-1} \underline{EW} \quad \mathbf{2-207}$$

Soit :

$$EV_A = \sum_{k=1}^{k=nr_e} \sum_{B=1}^{B=nr_e} vV_{A,k} vW_{k,B}^{-1} EW_B \quad A = 1, nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e \quad \mathbf{2-208}$$

Finalement, les expressions de EW_B ((2-196) avec $B = A$) et EV_A ((2-196) avec $EV_A = EW_A$) sont reportées dans l'équation (2-208). Les $(nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e)$ équations de conservation de la masse par espèce, où les avancements de réaction n'apparaissent plus, s'écrivent alors, après multiplication par les masses molaires M_A :

$$\begin{aligned} & Pr_{AL} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \right\} \\ & + Pr_{AG} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \right\} \\ & - Pr_{AL} M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,L}} v_{AL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle - Pr_{AG} M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,G}} v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle \\ & = \sum_{k=1}^{k=nr_e} \sum_{B=1}^{B=nr_e} \left[vV_{A,k} vW_{k,B}^{-1} \frac{M_A}{M_B} \left(Pr_{BL} \frac{\partial \langle \rho_{BL} \rangle}{\partial t} + Pr_{BG} \frac{\partial \langle \rho_{BG} \rangle}{\partial t} \right) \right. \\ & \quad + \nabla \cdot \left[vV_{A,k} vW_{k,B}^{-1} \frac{M_A}{M_B} (Pr_{BL} \langle \rho_{BL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L + Pr_{BG} \langle \rho_{BG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G) \right] \\ & \quad - \nabla \cdot \left[vV_{A,k} vW_{k,B}^{-1} \frac{M_A}{M_B} Pr_{BL} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{BX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \\ & \quad - \nabla \cdot \left[vV_{A,k} vW_{k,B}^{-1} \frac{M_A}{M_B} Pr_{BG} \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{BX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \\ & \quad - vV_{A,k} vW_{k,B}^{-1} M_A Pr_{BL} \sum_{k=1}^{k=nr_{c,L}} v_{BL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle \\ & \quad \left. - vV_{A,k} vW_{k,B}^{-1} M_A Pr_{BG} \sum_{k=1}^{k=nr_{c,G}} v_{BG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle \right] \end{aligned}$$

$$A = 1, nc_{ntr,L} + nc_{ntr,G} + nc_{tr} - nr_e \quad \mathbf{2-209}$$

Pour résumer, le système composé à l'origine de $(n_{c_L} + n_{c_G})$, soit $(n_{c_{ntr,L}} + n_{c_{ntr,G}} + 2 n_{c_{tr}})$, équations de conservation de la masse par espèce ((2-147) et (2-148)), est remplacé par le système équivalent composé des $n_{c_{tr}}$ équations (2-148) dans lesquelles sont reportées les expressions des accroissements massiques moyens de A (2-157), de n_{r_e} équations prises parmi les $(n_{c_{ntr,L}} + n_{c_{ntr,G}} + n_{c_{tr}})$ équations (2-194) et des $(n_{c_{ntr,L}} + n_{c_{ntr,G}} + n_{c_{tr}} - n_{r_e})$ équations (2-209). Les autres équations du modèle équivalent (conservation de la quantité de mouvement, conservation de l'énergie et les équations complémentaires) sont identiques à celles établies précédemment (§ 2.2) et récapitulées à la fin du paragraphe précédent (tableau 2-4 à tableau 2-7).

Un récapitulatif du modèle équivalent est donné à la fin de ce chapitre. Il reprend l'ensemble des équations permettant de décrire les phénomènes de transports. Il convient de remarquer que certaines équations font apparaître les taux volumiques de changement de phase ((2-143), (2-145) et (2-148)) et les avancements de réaction (2-194). Lors de la résolution numérique, si ces inconnues ne sont pas prioritaires, le système d'équation à résoudre peut être réduit. Pour cela, les équations citées précédemment ne sont pas résolues.

Le prochain chapitre de cette thèse est consacré à l'application du modèle équivalent, développé ici, au cas particulier d'une colonne d'absorption gaz/liquide, à sa résolution numérique et à la présentation des résultats de simulation.

2.3.3 RECAPITULATIF DES EQUATIONS DU MODELE EQUIVALENT

Conservation de quantité de mouvement	
<u>Phase liquide</u>	
$\langle \vec{v}_L \rangle^L = - \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \cdot (\nabla \langle P_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \vec{g})$	2-125
avec pour A = 1, nc _L	
$\langle \rho_{AL} \rangle (\langle \vec{v}_{AL} \rangle^L - \langle \vec{v}_L \rangle^L) + \langle \widetilde{\rho}_{AL} \widetilde{\vec{v}}_{AL} \rangle = - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\}$	2-122
<u>Phase gazeuse</u>	
$\langle \vec{v}_G \rangle^G = - \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \cdot (\nabla \langle P_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \vec{g})$	2-125
avec pour A = 1, nc _G	
$\langle \rho_{AG} \rangle (\langle \vec{v}_{AG} \rangle^G - \langle \vec{v}_G \rangle^G) + \langle \widetilde{\rho}_{AG} \widetilde{\vec{v}}_{AG} \rangle = - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\}$	2-122
<u>Phase solide</u>	
$\langle \vec{v}_S \rangle^S = 0$	2-128

Tableau 2-9 : Récapitulatif des équations de conservation de la quantité de mouvement à l'échelle locale (modèle équivalent)

Conservation de la masse (loi de Fick incluse)
Phases liquide et gazeuse

 pour $A = 1, n_{c_{ntr,L}} + n_{c_{ntr,G}} + n_{c_{tr}} - n_{r_e}$

$$\begin{aligned}
 & Pr_{AL} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=n_{c_L}-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \right\} \\
 & + Pr_{AG} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=n_{c_G}-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \right\} \\
 & - Pr_{AL} M_A \sum_{k=1}^{k=n_{r_{c,L}}} v_{AL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle - Pr_{AG} M_A \sum_{k=1}^{k=n_{r_{c,G}}} v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle \\
 & = \sum_{k=1}^{k=n_{r_e}} \sum_{B=1}^{B=n_{r_e}} \left[v_{A,k} v_{k,B} W_{k,B}^{-1} \frac{M_A}{M_B} \left(Pr_{BL} \frac{\partial \langle \rho_{BL} \rangle}{\partial t} + Pr_{BG} \frac{\partial \langle \rho_{BG} \rangle}{\partial t} \right) \right. \\
 & \quad + \nabla \cdot \left[v_{A,k} v_{k,B} W_{k,B}^{-1} \frac{M_A}{M_B} (Pr_{BL} \langle \rho_{BL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L + Pr_{BG} \langle \rho_{BG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G) \right] \\
 & \quad - \nabla \cdot \left[v_{A,k} v_{k,B} W_{k,B}^{-1} \frac{M_A}{M_B} Pr_{BL} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=n_{c_L}-1} \left\{ \underline{D}_{BX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \\
 & \quad - \nabla \cdot \left[v_{A,k} v_{k,B} W_{k,B}^{-1} \frac{M_A}{M_B} Pr_{BG} \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=n_{c_G}-1} \left\{ \underline{D}_{BX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \\
 & \quad - v_{A,k} v_{k,B} W_{k,B}^{-1} M_A Pr_{BL} \sum_{k=1}^{k=n_{r_{c,L}}} v_{BL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle \\
 & \quad \left. - v_{A,k} v_{k,B} W_{k,B}^{-1} M_A Pr_{BG} \sum_{k=1}^{k=n_{r_{c,G}}} v_{BG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{2-209}$$

 pour $A = 1, n_{c_{tr}}$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=n_{c_G}-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \\
 & = M_A \sum_{k=1}^{k=n_{r_{c,G}}} v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle + M_A \sum_{k=1}^{k=n_{r_e}} v_{AG,k}^e \langle \xi_{k,G} \rangle + \dot{m}_A
 \end{aligned} \tag{2-148}$$

pour $A = 1, nr_e$

$$\begin{aligned}
 & Pr_{AL} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \right\} \\
 & + Pr_{AG} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \right\} \\
 & = Pr_{AL} \left\{ M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,L}} v_{AL,k}^c \langle r_{k,L} \rangle + M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,L}} v_{AL,k}^e \langle \xi_{k,L} \rangle \right\} \\
 & + Pr_{AG} \left\{ M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,G}} v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle + M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,G}} v_{AG,k}^e \langle \xi_{k,G} \rangle \right\}
 \end{aligned} \tag{2-194}$$

 pour $A = 1, nc_{ntr,L}$

$$\dot{m}_A = 0 \tag{2-143}$$

 pour $A = 1, nc_{ntr,G}$

$$\dot{m}_A = 0 \tag{2-145}$$

Equilibres chimiques (phase liquide) pour $k = 1, nr_{e,L}$

$$\langle Ke_{k,L} \rangle^L = \prod_{A=1}^{A=nc_L} (\langle a_{AL} \rangle^L)^{v_{AL,k}^e} \tag{2-160}$$

Equilibres chimiques (phase gazeuse) pour $k = 1, nr_{e,G}$

$$\langle Ke_{k,G} \rangle^G = \prod_{A=1}^{A=nc_G} (\langle a_{AG} \rangle^G)^{v_{AG,k}^e} \tag{2-160}$$

Phase solide

$$\langle \rho_S \rangle^S = \rho_S = cste \tag{2-150}$$

Tableau 2-10 : Récapitulatif des équations de conservation de la masse à l'échelle locale (modèle équivalent)

Conservation de l'énergie (loi de Fick incluse)	
$ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \} + \sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \} + \langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S \right] \\ & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \left[\left(\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right) \langle h_{AL} \rangle^L \right] \right] \\ & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \left[\left(\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right) \langle h_{AG} \rangle^G \right] \right] \\ & = \nabla \cdot \left[\underline{\lambda}_{eff} \cdot \nabla \langle T \rangle \right] + \langle \Phi \rangle \end{aligned} $	2-189
<p>avec pour $A = 1, nc_L$</p> $ \langle h_{AL} \rangle^L = h_{AL}(\langle T \rangle, \langle P_L \rangle^L, \langle \rho_{1L} \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nc_L} \rangle^L) $	2-170
<p>et pour $A = 1, nc_G$</p> $ \langle h_{AG} \rangle^G = h_{AG}(\langle T \rangle, \langle P_G \rangle^G, \langle \rho_{1G} \rangle^G, \dots, \langle \rho_{nc_G} \rangle^G) $	2-170
<p>et</p> $ \langle h_S \rangle^S = C_{pS}(\langle T \rangle - T_{ref}) $	2-175
<p>Equilibre thermique local</p> $ \langle T_S \rangle^S = \langle T_L \rangle^L = \langle T_G \rangle^G = \langle T_S \rangle $	2-153

Tableau 2-11 : Récapitulatif des équations de conservation de l'énergie l'échelle locale (modèle équivalent)

Equations complémentaires		
Loi de répartition des volumes		
	$\varepsilon_S + \varepsilon_G + \varepsilon_L = 1$	2-89
Porosité		
	$\varepsilon_S = 1 - \varepsilon$	2-92
Pression capillaire		
	$\langle P_C \rangle = \langle P_G \rangle^G - \langle P_L \rangle^L$	2-126
Equations d'état (gaz) pour A = 1, nc_G		
	$\langle \rho_{AG} \rangle^G = \frac{\langle P_{AG} \rangle^G M_A}{\langle Z_{AG} \rangle^G R \langle T \rangle}$	2-154
avec		
	$\langle P_G \rangle^G = \sum_{A=1}^{A=nc_G} \langle P_{AG} \rangle^G$	2-155
et		
	$\langle \rho_G \rangle^G = \sum_{A=1}^{A=nc_G} \langle \rho_{AG} \rangle^G$	2-149
Equation d'état (liquide)		
	$\langle \rho_L \rangle^L = \rho_L(\langle \rho_1 \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nc_L} \rangle^L, \langle T \rangle, \langle P_L \rangle^L)$	2-156
et		
	$\langle \rho_L \rangle^L = \sum_{A=1}^{A=nc_L} \langle \rho_{AL} \rangle^L$	2-149
Egalité des potentiels chimiques pour A = 1, nc_{tr}		
	$\langle \rho_{AG} \rangle^G = K_{L/G,A}(\langle T \rangle, \langle P_G \rangle^G) f(\langle \rho_{1L} \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nc_L} \rangle^L, \langle \rho_{1G} \rangle^G, \dots, \langle \rho_{nc_G} \rangle^G, \langle T \rangle, \langle P_G \rangle^G, \langle P_L \rangle^L)$	2-152
Cinétiques de réaction (gaz) k = 1, nr_{c,G}		
	$\langle r_{k,G} \rangle^G = r_{k,G}(\langle \rho_{1G} \rangle^G, \dots, \langle \rho_{nr_{actifs_{k,G}}} \rangle^G, \langle T \rangle)$	2-158
Cinétiques de réaction (liquide) k = 1, nr_{c,L}		
	$\langle r_{k,L} \rangle^L = r_{k,L}(\langle \rho_{1L} \rangle^L, \dots, \langle \rho_{nr_{actifs_{k,L}}} \rangle^L, \langle T \rangle)$	2-158

Tableau 2-12 : Récapitulatif des équations complémentaires à l'échelle locale (modèle équivalent)

***Chapitre 3 : APPLICATION A
L'ABSORPTION REACTIVE DANS UNE
COLONNE GARNIE***

SOMMAIRE

3.1 Description du système	98
3.1.1 Description de la colonne	99
3.1.2 Description des phases.....	100
3.2 Modélisation	102
3.2.1 Transports internes	102
3.2.1.1 Conservation de la quantité de mouvement	102
3.2.1.2 Conservation de la masse.....	103
3.2.1.3 Conservation de l'énergie	110
3.2.1.4 Equations complémentaires	114
3.2.2 Conditions initiales	116
3.2.3 Conditions aux limites	117
3.2.3.1 Continuité des flux.....	119
3.2.3.1.a Surface latérale	120
3.2.3.1.b Surface supérieure	121
3.2.3.1.c Surface inférieure	125
3.2.3.2 Adaptation au modèle équivalent	128
3.3 Résolution numérique.....	130
3.3.1 Développement des équations en fonction des variables indépendantes.....	131
3.3.1.1 Choix des variables.....	131
3.3.1.2 Expressions des gradients	132
3.3.2 Adimensionnement.....	133
3.3.3 Discrétisation du problème	135
3.3.3.1 Discrétisation temporelle	135
3.3.3.1.a Equations aux dérivées partielles	135
3.3.3.1.b Equations algébriques	135
3.3.3.2 Discrétisation spatiale.....	136
3.3.3.2.a Equations aux dérivées partielles	136
3.3.3.2.b Equations algébriques	139
3.3.4 Méthode de résolution et réarrangement numérique	139
3.3.4.1 Organisation de la résolution	139
3.3.4.2 Résolution des systèmes	143
3.3.4.2.a Gauss-Seidel par bloc	143

3.3.4.2.b Newton-Raphson	145
3.3.4.3 Gestion du pas de temps	145
3.4 Simulations	147
3.4.1 Paramètres de simulation.....	149
3.4.1.1 Paramètres chimiques	149
3.4.1.1.a Constantes d'équilibres chimiques	149
3.4.1.1.b Constantes d'équilibre liquide/gaz	149
3.4.1.2 Masse volumique liquide.....	149
3.4.1.3 Porosité	150
3.4.1.4 Enthalpies	150
3.4.1.5 Viscosité dynamique.....	151
3.4.1.6 Paramètres de transport.....	151
3.4.1.6.a Conductivité thermique	151
3.4.1.6.b Diffusion	152
3.4.1.6.c Convection.....	156
3.4.2 Simulation 1 : Variation de la température du liquide entrant.....	158
3.4.2.1 Maillage et dimension du tronçon de garnissage.....	158
3.4.2.2 Conditions initiales	159
3.4.2.2.a Premier jeu de conditions initiales.....	159
3.4.2.2.b Premier jeu de conditions aux limites	161
3.4.2.2.c Présentation des profils initiaux	162
3.4.2.3 Conditions aux limites	168
3.4.2.4 Résultats.....	168
3.4.3 Simulation 2 : Variation de la concentration de soude dans l'alimentation liquide	172
3.4.3.1 Maillage et dimension du tronçon de garnissage.....	173
3.4.3.2 Conditions initiales	173
3.4.3.2.a Premier jeu de conditions aux limites.....	173
3.4.3.3 Conditions aux limites	175
3.4.3.4 Résultats.....	176
3.4.4 Simulation 3 : Apport de chaleur par la paroi latérale.....	181
3.4.4.1 Conditions initiales	181
3.4.4.2 Conditions aux limites	181
3.4.4.3 Résultats.....	182
3.4.5 Simulation 4 : Modification de la porosité	187
3.5 Conclusion	191

Le chapitre 2 est consacré à la modélisation des phénomènes de transports au sein d'un milieu poreux triphasique réactif rendu continu par la méthode de changement d'échelle de prise de moyenne volumique. Le modèle général obtenu est appliqué, dans ce chapitre 3, au garnissage d'une colonne d'absorption réactive. Le procédé retenu pour l'application, dans le cadre de ce travail, est celui de l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du système choisi. La colonne à garnissage et les espèces présentes dans les différentes phases sont présentées, ainsi que les réactions chimiques considérées. Ensuite, dans une deuxième partie, le modèle général du chapitre 2 est adapté à ce système. Ainsi, les équations permettant de décrire les transports internes sont développées pour l'application retenue. Un jeu de conditions aux limites et initiales est proposé pour le cas particulier d'une colonne d'absorption gaz/liquide à contre-courant afin de pouvoir résoudre numériquement le modèle mathématique de transport en milieu poreux réactif. La troisième partie est consacrée à la résolution numérique du problème. La première étape consiste à choisir les variables indépendantes du problème puis à développer les équations en fonction de ces variables. Dans un second temps, le système d'équations est mis sous forme adimensionnelle afin d'augmenter la stabilité numérique du code de calcul. Le problème est ensuite discrétisé par la méthode des différences finies pour le temps et par celle des volumes finis pour l'espace. Enfin, la démarche numérique mise en place pour la résolution ainsi que l'optimisation numérique permettant une meilleure résolution du modèle sont présentées. Pour terminer, les résultats des simulations effectuées pour le cas du garnissage de la colonne d'absorption réactive gaz/liquide sont présentés et analysés dans la quatrième partie.

3.1 DESCRIPTION DU SYSTEME

Cette partie s'attache à décrire les caractéristiques du système retenu pour l'application, à savoir, une colonne d'absorption réactive avec garnissage vrac. Ce système est constitué de trois phases : le garnissage (phase solide) au sein duquel s'écoulent, à contre-courant, la phase gazeuse et la phase liquide. Ces deux phases fluides sont multiconstituantes, réactive pour la phase liquide et échangent de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Les espèces qui les composent peuvent être, soit présentes uniquement dans l'une des deux phases (espèces non transférables), soit dans les deux (espèces transférables). L'application retenue dans ce travail consiste à nettoyer un gaz contenant du dioxyde de carbone à l'aide d'une solution

aqueuse d'hydroxyde de sodium. Ainsi, le CO_2 présent dans la phase gazeuse transfère dans la phase liquide où il réagit avec la soude.

3.1.1 DESCRIPTION DE LA COLONNE

Comme le présente la Figure 3-1, la colonne est constituée de plusieurs tronçons de garnissage vrac espacés par des zones de recentrage. Le gaz pollué en CO_2 entre par le bas de la colonne et ressort par le haut tandis que le liquide contenant la soude entre par le haut et ressort par le bas. Les zones de recentrage permettent une répartition uniforme du liquide sur le garnissage afin d'éviter les cascades et les zones sèches défavorables à l'échange entre le gaz et le liquide.

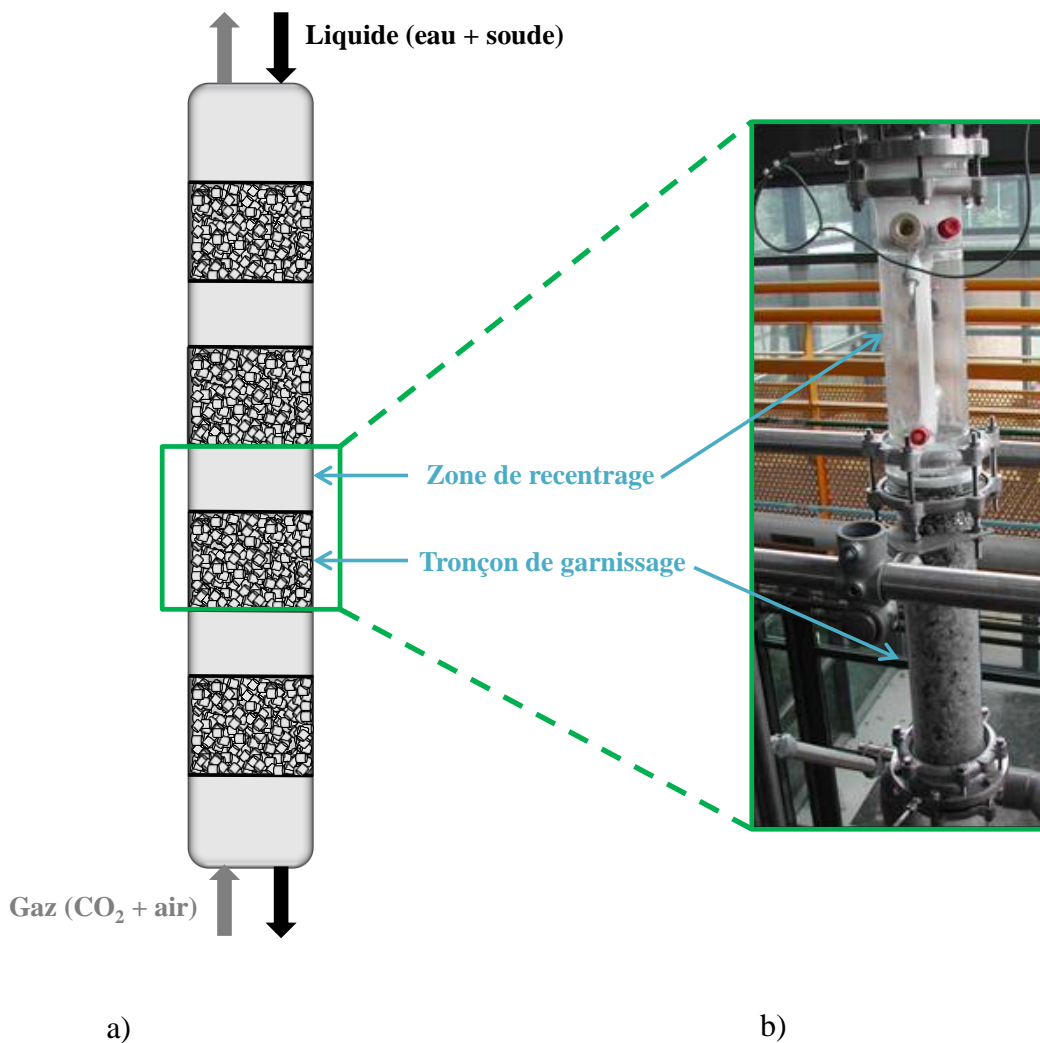


Figure 3-1 : a) Représentation simplifiée la colonne ;
b) Photographie d'un tronçon de garnissage et d'une zone de recentrage de la colonne

Dans ce travail, les simulations sont conduites uniquement pour un tronçon de garnissage de la colonne. En effet, la simulation de la colonne dans son intégralité nécessiterait le couplage entre le modèle de type milieu poreux, développé au chapitre 2, pour simuler les zones de garnissage et un modèle de type mécanique des fluides pour simuler les zones de recentrage et d'alimentation. Ce type de méthodologie, déjà mise en œuvre ailleurs dans un contexte plus simple (Erriguible (2004)), implique dans un cas non stationnaire un temps de calcul important. Aussi son implémentation dans le cas de la colonne d'absorption réactive reste une perspective de ce travail.

3.1.2 DESCRIPTION DES PHASES

- Phase solide

La phase solide est constituée par le garnissage de la colonne. Elle est monoconstituante, inerte massivement, immobile et rigide. Elle constitue la matrice poreuse au sein de laquelle sont modélisés les phénomènes de transports de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. Le garnissage de la colonne étant constitué d'éléments en vrac, la géométrie de la phase solide est aléatoire.

- Phase gazeuse

La phase gazeuse est multiconstituante et non-réactive.

Hypothèse 17 : Il n'y a pas de réaction dans la phase gazeuse,

$$nr_{c,G} = nr_{e,G} = 0$$

3-1

Elle est constituée d'air (mélange de diazote et de dioxygène), de dioxyde de carbone et d'eau, soit un total de quatre espèces : N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O . Le diazote est supposé être non transférable, tandis que le dioxygène, le dioxyde de carbone et l'eau sont des espèces transférables dans la phase liquide.

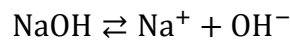
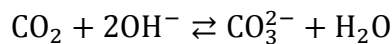
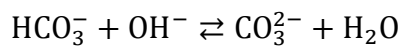
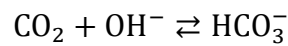
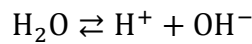
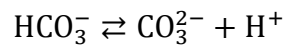
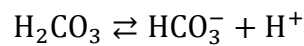
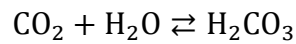
Dans un premier temps, la phase gazeuse est considérée comme un mélange de gaz parfaits.

Hypothèse 18 : La phase gazeuse est un mélange de gaz parfaits.

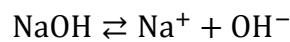
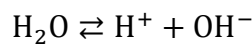
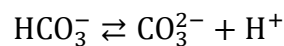
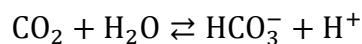
- Phase liquide

La phase liquide est une solution électrolytique, c'est-à-dire, un mélange composé d'un constituant largement majoritaire, le solvant, au sein duquel sont dispersées d'autres espèces chimiques, les solutés. De plus, la phase liquide est le siège de réactions homogènes entre les différents constituants.

Dans le cas étudié de l'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de soude, Sherwood et Pigford (1952) proposent le schéma réactionnel global suivant :

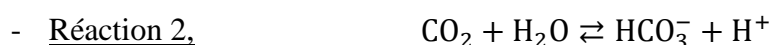


Compte tenu que ces réactions ne sont pas indépendantes les unes des autres, nous choisissons de réduire le schéma réactionnel aux réactions suivantes (Roquet (2002) ; Dubois (2004)) :



La réaction de la soude est pratiquement totale, l'espèce NaOH est supposée entièrement dissociée. Ainsi, le NaOH et la réaction de dissociation associée ne sont pas considérées.

Finalement, le schéma réactionnel retenu est composé des trois réactions instantanément équilibrées suivantes.



La phase liquide est ainsi constituée de huit espèces dont trois sont transférables (O_2 , CO_2 , H_2O) vers la phase gazeuse. Le solvant est l'eau (H_2O) et les solutés sont au nombre de sept : O_2 , CO_2 , H^+ , Na^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Il convient de remarquer qu'il n'y a pas de réaction contrôlée par une cinétique dans le système réactionnel retenu.

Hypothèse 19 : Il n'y a pas de réaction cinétique dans la phase liquide,

$$nr_{c,L} = 0$$

3-2

Dans un premier temps, la phase liquide est considérée comme une solution idéale.

Hypothèse 20 : La phase liquide est une solution idéale.

3.2 MODELISATION

Dans cette partie, le système final d'équation à résoudre est établi pour notre application. Dans un premier temps, le modèle général de transport interne de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, développé au chapitre 2 (tableau 2-9 à tableau 2-12), est appliqué au cas particulier décrit précédemment (§ 3.1), à savoir, l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse de soude au sein d'une colonne à garnissage. Ensuite, il est nécessaire pour permettre le passage à la simulation numérique, d'ajouter un jeu de conditions initiales et aux limites. Celles-ci sont écrites pour une colonne garnie à contre-courant.

3.2.1 TRANSPORTS INTERNES

Les équations du modèle équivalent, obtenues dans la partie (2.3) sont maintenant appliquées à notre cas particulier.

3.2.1.1 Conservation de la quantité de mouvement

- Phase liquide

La loi de Darcy pour la phase liquide (2-125) est inchangée et reportée ici :

$$\langle \vec{v}_L \rangle^L = - \frac{k \cdot k_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \cdot (\nabla \langle P_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \vec{g}) \quad 2-125$$

ainsi que l'équation (2-122) descriptive des phénomènes diffusifs, valable pour toutes les espèces liquides,

$$\langle \rho_{AL} \rangle (\langle \vec{v}_{AL} \rangle^L - \langle \vec{v}_L \rangle^L) + \langle \widetilde{\rho}_{AL} \widetilde{\vec{v}}_{AL} \rangle = -\langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right)$$

$$A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{2-122}$$

- Phase gazeuse

Il en est de même pour la phase gazeuse, soit :

$$\langle \vec{v}_G \rangle^G = -\frac{k \cdot k_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \cdot (\nabla \langle P_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \vec{g}) \quad \mathbf{2-125}$$

avec,

$$\langle \rho_{AG} \rangle (\langle \vec{v}_{AG} \rangle^G - \langle \vec{v}_G \rangle^G) + \langle \widetilde{\rho}_{AG} \widetilde{\vec{v}}_{AG} \rangle = -\langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right)$$

$$A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{2-122}$$

- Phase solide

L'équation de conservation de la quantité de mouvement pour la phase solide à l'échelle locale (2-128) est également inchangée, soit :

$$\langle \vec{v}_S \rangle^S = 0 \quad \mathbf{2-128}$$

3.2.1.2 Conservation de la masse

- Taux volumiques de changement de phase

Dans le cas étudié, il y a une espèce non transférable gazeuse (N_2). Pour cette espèce, d'après l'équation (2-145), le taux volumique de changement de phase est nul, soit :

$$\dot{m}_{N_2} = 0 \quad \mathbf{2-145}$$

Pour la phase liquide, il y a cinq espèces non transférables (H^+ , Na^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}). Pour ces espèces, d'après l'équation (2-143), les taux volumiques de changement de phase sont nuls, soit :

$$\dot{m}_A = 0 \quad A = H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{2-143}$$

Pour les trois espèces présentes à la fois dans la phase liquide et dans la phase gazeuse (O_2 , H_2O , CO_2), le taux volumique de changement de phase est exprimé grâce à l'équation (2-148) :

$$\begin{aligned} \dot{m}_A = \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{\underline{D}}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \\ - M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{c,G}} v_{AG,k}^c \langle r_{k,G} \rangle - M_A \sum_{k=1}^{k=nr_{e,G}} v_{AG,k}^e \langle \xi_{k,G} \rangle \quad A = O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{2-148} \end{aligned}$$

De plus, il n'y a pas de réaction dans la phase gazeuse (hypothèse 17). Ainsi, l'équation précédente (2-148) devient :

$$\begin{aligned} \dot{m}_A = \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{\underline{D}}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \\ A = O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{3-3} \end{aligned}$$

- Avancements de réaction

Afin d'utiliser le formalisme de l'équation (2-194), les valeurs des marqueurs Pr_{AL} et Pr_{AG} , suivant le tableau 2-8, sont nécessaires. Ainsi, le tableau 3-1 détaille la valeur prise par les marqueurs pour chaque espèce.

Ensuite, trois équations sont choisies pour exprimer les trois avancements de réaction $\langle \xi_1 \rangle$, $\langle \xi_2 \rangle$ et $\langle \xi_3 \rangle$ associés aux réactions 1, 2 et 3. Ainsi, en respectant les notations du chapitre 2 :

$$\underline{\underline{EW}} = [vW] \underline{\underline{\langle \xi \rangle}} \quad \mathbf{3-4}$$

avec,

$$\underline{\underline{EW}} = \begin{bmatrix} EW_{OH^-} \\ EW_{HCO_3^-} \\ EW_{CO_3^{2-}} \end{bmatrix} \quad \mathbf{3-5}$$

et,

$$[vW] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{3-6}$$

et,

$$\underline{\underline{\langle \xi \rangle}} = \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \end{bmatrix} \quad \mathbf{3-7}$$

Espèce	Pr _{AL}	Pr _{AG}
H ⁺ , Na ⁺ , OH ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	1	0
N ₂	0	1
O ₂ , H ₂ O, CO ₂	1	1

Tableau 3-1 : Valeurs prises par les marqueurs de présence des espèces dans une phase

En tenant compte de l'hypothèse 17, de l'hypothèse 19, du tableau 3-1 et de la matrice des coefficients [vW] (3-6), l'équation (2-194) devient pour A = OH⁻ :

$$\frac{\partial \langle \rho_{\text{OH-L}} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{\text{OH-L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{\underline{D}}_{\text{OH-X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] = M_{\text{OH-}} \langle \xi_1 \rangle \quad 3-8$$

pour A = HCO₃⁻,

$$\frac{\partial \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{\underline{D}}_{\text{HCO}_3\text{-X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] = M_{\text{HCO}_3\text{-}} [\langle \xi_2 \rangle - \langle \xi_3 \rangle] \quad 3-9$$

et pour A = CO₃²⁻,

$$\frac{\partial \langle \rho_{\text{CO}_3\text{2-L}} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{\text{CO}_3\text{2-L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{\underline{D}}_{\text{CO}_3\text{2-X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] = M_{\text{CO}_3\text{2-}} \langle \xi_3 \rangle \quad 3-10$$

- Conservation de la masse sans les avancements de réaction

L'expression des avancements de réaction issue de l'inversion de (3-8) à (3-10) est reportée dans les équations de conservation de la masse restantes. Ainsi :

$$\underline{\underline{EV}} = [vV] \langle \xi \rangle \quad 3-11$$

avec,

$$\underline{\underline{EV}} = \begin{bmatrix} \text{EV}_{\text{N}_2} \\ \text{EV}_{\text{O}_2} \\ \text{EV}_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{EV}_{\text{CO}_2} \\ \text{EV}_{\text{H}^+} \\ \text{EV}_{\text{Na}^+} \end{bmatrix} \quad 3-12$$

et,

$$[vW] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 3-13$$

De plus, l'inverse de la matrice [vW] donne :

$$[vW]^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 3-14$$

En développant les sommes sur k et sur B des seconds membres des équations (2-209) et en tenant compte de l'hypothèse 17, de l'hypothèse 19, du tableau 3-1 et de la valeur (3-14) de la matrice $[vW]^{-1}$, il vient :

$$\begin{aligned} & Pr_{AL} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{AX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \right\} \\ & + Pr_{AG} \left\{ \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{AX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \right\} \\ & = vV_{A,1} \frac{M_A}{M_{OH^-}} \left\| \left[\frac{\partial \langle \rho_{OH-L} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{OH-L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{OH-X,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \right] \right\| \\ & + vV_{A,2} \frac{M_A}{M_{HCO_3^-}} \left\| \left[\frac{\partial \langle \rho_{HCO_3-L} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{HCO_3-L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{HCO_3-X,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \right] \right\| \\ & + vV_{A,2} \frac{M_A}{M_{CO_3^{2-}}} \left\| \left[\frac{\partial \langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{CO_3^{2-}-X,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \right] \right\| \\ & + vV_{A,3} \frac{M_A}{M_{CO_3^{2-}}} \left\| \left[\frac{\partial \langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{CO_3^{2-}-X,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \right] \right\| \\ & A = N_2, O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+ \quad 3-15 \end{aligned}$$

En tenant compte du tableau 3-1 et de la matrice des coefficients, [vV] (3-13), l'équation (3-15) donne,

pour $A = N_2$:

$$\frac{\partial \langle \rho_{N_2G} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{N_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{N_2X,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] = 0 \quad 3-16$$

pour $A = O_2$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{O_2L} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle \rho_{O_2G} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{O_2L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{O_2X,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\ + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{O_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{O_2X,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad 3-17$$

pour $A = H_2O$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{H_2OL} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle \rho_{H_2OG} \rangle}{\partial t} + \frac{M_{H_2O}}{M_{OH^-}} \frac{\partial \langle \rho_{OH^-L} \rangle}{\partial t} + \frac{M_{H_2O}}{M_{HCO_3^-}} \frac{\partial \langle \rho_{HCO_3^-L} \rangle}{\partial t} + \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_3^{2-}}} \frac{\partial \langle \rho_{CO_3^{2-}L} \rangle}{\partial t} \\ + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{H_2OL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{H_2OX,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\ + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{H_2OG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{H_2OX,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \\ + \nabla \cdot \left[\frac{M_{H_2O}}{M_{OH^-}} \langle \rho_{OH^-L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{H_2O}}{M_{OH^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{OH^-X,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\ + \nabla \cdot \left[\frac{M_{H_2O}}{M_{HCO_3^-}} \langle \rho_{HCO_3^-L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{H_2O}}{M_{HCO_3^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{HCO_3^-X,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\ + \nabla \cdot \left[\frac{M_{H_2O}}{M_{CO_3^{2-}}} \langle \rho_{CO_3^{2-}L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_3^{2-}}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{CO_3^{2-}X,L}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\ = 0 \end{aligned} \quad 3-18$$

pour A = CO₂,

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle \rho_{\text{CO}_2\text{L}} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle \rho_{\text{CO}_2\text{G}} \rangle}{\partial t} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \frac{\partial \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle}{\partial t} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \frac{\partial \langle \rho_{\text{CO}_3^{2-}\text{L}} \rangle}{\partial t} \\
 & + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{\text{CO}_2\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{CO}_2\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{\text{CO}_2\text{G}} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_G-1} \underline{D}_{\text{CO}_2\text{X,G}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XG}} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{HCO}_3\text{-X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle \rho_{\text{CO}_3^{2-}\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{CO}_3^{2-}\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{3-19}$$

pour A = H⁺,

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle \rho_{\text{H}^+\text{L}} \rangle}{\partial t} - \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{OH}^-}} \frac{\partial \langle \rho_{\text{OH}^-\text{L}} \rangle}{\partial t} - \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \frac{\partial \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle}{\partial t} - 2 \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \frac{\partial \langle \rho_{\text{CO}_3^{2-}\text{L}} \rangle}{\partial t} \\
 & + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{\text{H}^+\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{H}^+\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[-\frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{OH}^-}} \langle \rho_{\text{OH}^-\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L + \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{OH}^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{OH}^-\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[-\frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L + \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{HCO}_3\text{-X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\
 & + \nabla \cdot \left[-2 \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle \rho_{\text{CO}_3^{2-}\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L + 2 \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{CO}_3^{2-}\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{3-20}$$

et pour A = Na⁺,

$$\frac{\partial \langle \rho_{\text{Na}^+\text{L}} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\langle \rho_{\text{Na}^+\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{Na}^+\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] = 0 \tag{3-21}$$

- Equations d'équilibres chimiques

En l'absence de réactions dans la phase gazeuse (hypothèse 17) l'ensemble des équations d'équilibre chimique (2-160) est associé à l'ensemble des réactions en phase liquide soit :

pour la réaction 1,

$$\langle Ke_{1,L} \rangle^L = \frac{\langle a_{H+L} \rangle^L \langle a_{OH-L} \rangle^L}{\langle a_{H_2O,L} \rangle^L} \quad 3-22$$

pour la réaction 2,

$$\langle Ke_{2,L} \rangle^L = \frac{\langle a_{HCO_3-L} \rangle^L \langle a_{H+L} \rangle^L}{\langle a_{CO_2,L} \rangle^L \langle a_{H_2O,L} \rangle^L} \quad 3-23$$

et pour la réaction 3,

$$\langle Ke_{3,L} \rangle^L = \frac{\langle a_{H+L} \rangle^L \langle a_{CO_3^{2-L}} \rangle^L}{\langle a_{HCO_3-L} \rangle^L} \quad 3-24$$

L'activité d'un constituant A liquide, $\langle a_{AL} \rangle^L$ ($A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}$), est donnée par la relation suivante :

$$\langle a_{AL} \rangle^L = \langle \gamma_{AL} \rangle^L \langle x_{AL} \rangle^L \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-25$$

avec $\langle \gamma_{AL} \rangle^L$, le coefficient d'activité de l'espèce A dans la phase liquide.

Lorsque le liquide est considéré comme une solution idéale (hypothèse 20), le coefficient d'activité vaut 1. Soit :

$$\langle \gamma_{AL} \rangle^L = 1 \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-26$$

De plus, la fraction molaire d'un constituant A dans une phase α est donnée par la relation (2-17) à l'échelle des phases. Cette relation devient à l'échelle locale, pour $\alpha = L$:

$$\langle x_{AL} \rangle^L = \frac{\langle \rho_{AL} \rangle}{M_A \sum_{x=1}^{x=n_{CL}} \frac{\langle \rho_{XL} \rangle}{M_X}} \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-27$$

En reportant les équations (3-26) et (3-27) dans l'équation (3-25), l'expression de l'activité, pour une espèce A dans une phase liquide idéale, devient :

$$\langle a_{AL} \rangle^L = \frac{\langle \rho_{AL} \rangle}{M_A \sum_{x=1}^{x=n_{CL}} \frac{\langle \rho_{XL} \rangle}{M_X}} \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-28$$

- Conservation de la masse pour la phase solide

L'équation de conservation de la masse pour la phase solide (2-150) reste inchangée dans le cas particulier examiné ici, soit :

$$\langle \rho_S \rangle^S = \rho_S = \text{cste} \quad \mathbf{2-150}$$

3.2.1.3 Conservation de l'énergie

Pour le système étudié, le terme source de chaleur volumique, $\langle \Phi \rangle$, apparaissant dans l'équation de conservation de l'énergie à l'échelle locale (2-189), est nul. Ainsi :

$$\langle \Phi \rangle = 0 \quad \mathbf{3-29}$$

En reportant (3-29) dans l'équation (2-189) il vient :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \{ \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \} + \sum_{A=1}^{A=nc_G} \{ \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \} + \langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S \right] \\ & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \left[\left(\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{AX,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right) \langle h_{AL} \rangle^L \right] \right] \\ & + \nabla \cdot \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \left[\left(\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{AX,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right) \langle h_{AG} \rangle^G \right] \right] \\ & - \nabla \cdot \left[\underline{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \nabla \langle T \rangle \right] = 0 \end{aligned} \quad \mathbf{3-30}$$

- Etats de références

L'expression des enthalpies (2-170) dépend de l'espèce considérée (solvant ou soluté). En effet, l'enthalpie d'une espèce A dépend de l'état de référence (température, pression, état physique) choisi. Dans le cas des solutions électrolytiques, la convention dissymétrique est classiquement utilisée. Avec cette convention, l'état physique des solutés est la dilution infinie, tandis que celui du solvant est le corps pur liquide. La température de référence est prise égale à 298,15 K et la pression de référence est de 1,01325 bar.

- Enthalpies liquides

De manière générale l'enthalpie molaire partielle d'une espèce A dans la phase liquide, $\langle H_{AL} \rangle^L$, s'écrit :

$$\langle H_{AL}(\langle T \rangle) \rangle^L = \langle H_{AL}^{id}(\langle T \rangle) \rangle^L + \langle H_{AL}^{ex}(\langle T \rangle) \rangle^L$$

$$A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-31}$$

avec $\langle H_{AL}^{id} \rangle^L$, l'enthalpie molaire partielle idéale de A dans la phase liquide et $\langle H_{AL}^{ex} \rangle^L$, l'enthalpie molaire partielle d'excès de A dans la phase liquide.

Dans le cas d'une solution idéale (hypothèse 20), les enthalpies molaires partielles d'excès dans la phase liquide, $\langle H_{AL}^{ex} \rangle^L$, sont nulles. Soit :

$$\langle H_{AL}^{ex}(\langle T \rangle) \rangle^L = 0 \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-32}$$

L'équation (3-31) est reportée dans l'équation (3-32) pour aboutir à :

$$\langle H_{AL}(\langle T \rangle) \rangle^L = \langle H_{AL}^{id}(\langle T \rangle) \rangle^L \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-33}$$

Le détail des expressions nécessite de distinguer le solvant des solutés.

- Solvant

Pour le solvant, l'enthalpie molaire partielle idéale dans la phase liquide est calculée suivant le chemin thermodynamique :

$$\langle H_{H_2O}^{id}(\langle T \rangle) \rangle^L = \Delta H_{f,H_2O}^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{\langle T \rangle} \langle Cp_{H_2O}^0(\langle T \rangle) \rangle^L dT \quad \mathbf{3-34}$$

où $\Delta H_{f,H_2O}^0$ est l'enthalpie molaire standard de formation du solvant (eau) à la température de référence et $\langle Cp_{H_2O}^0 \rangle^L$ est la capacité calorifique molaire du solvant (eau) dans la phase liquide.

En reportant l'équation (3-34) dans l'équation (3-33), l'expression de l'enthalpie molaire du solvant (eau) s'exprime :

$$\langle H_{H_2O}(\langle T \rangle) \rangle^L = \Delta H_{f,H_2O}^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{\langle T \rangle} \langle Cp_{H_2O}^0(\langle T \rangle) \rangle^L dT \quad \mathbf{3-35}$$

- Solutés

Pour les solutés, l'enthalpie molaire partielle idéale dans la phase liquide est calculée suivant le chemin thermodynamique (Coussine (2012)) :

$$\langle H_{AL}^{id}(\langle T \rangle) \rangle^L = \Delta H_{f,A}^{0,\infty}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{\langle T \rangle} \langle Cp_{AL}^{0,\infty}(\langle T \rangle) \rangle^L dT$$

$$A = O_2, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-36$$

où $\Delta H_{f,A}^{0,\infty}$ est l'enthalpie molaire de formation du soluté A à la température de référence dans l'état de référence dilution infinie et $\langle Cp_{AL}^{0,\infty} \rangle^L$ est la capacité calorifique molaire du soluté A dans l'état de référence dilution infinie et dans la phase liquide.

En reportant l'équation (3-36) dans l'équation (3-33), l'expression de l'enthalpie molaire d'un soluté A dans la phase liquide s'exprime :

$$\langle H_{AL}(\langle T \rangle) \rangle^L = \Delta H_{f,A}^{0,\infty}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{\langle T \rangle} \langle Cp_{AL}^{0,\infty}(\langle T \rangle) \rangle^L dT$$

$$A = O_2, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-37$$

Les enthalpies apparaissant dans la conservation de l'énergie (3-30) sont les enthalpies massiques partielles, $\langle h_{AL} \rangle^L$. Les enthalpies massiques partielles sont reliées aux enthalpies molaires partielles, $\langle H_{AL} \rangle^L$, par la relation suivante :

$$\langle h_{AL} \rangle^L = \frac{\langle H_{AL} \rangle^L}{M_A} \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-38$$

- Enthalpies gazeuses

L'enthalpie des espèces gazeuse (2-170) dépend de l'espèce considérée (solvant de la phase liquide, espèce gazeuse dissoute dans la phase liquide, espèce gazeuse non transférable).

- Solvant (de la phase liquide)

L'enthalpie molaire partielle du solvant (eau) dans la phase gazeuse s'écrit à partir de l'enthalpie de vaporisation en état de référence corps pur. Soit :

$$\langle H_{H_2O G}(\langle T \rangle) \rangle^G = \Delta H_{f,H_2O}^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_{eb}} \langle Cp_{H_2O L}^0(\langle T \rangle) \rangle^L dT$$

$$+ \Delta H_{LV,H_2O}^0(T_{eb}) + \int_{T_{eb}}^{\langle T \rangle} \langle Cp_{H_2O G}^{GP}(\langle T \rangle) \rangle^G dT \quad 3-39$$

avec $\Delta H_{LV,H_2O}^0$, la chaleur latente de vaporisation standard du solvant (eau) à la température de référence et $\langle Cp_{H_2O G}^{GP} \rangle^G$, la capacité calorifique à pression constante du solvant (eau) gaz parfait.

- Gaz dissous (dans la phase liquide)

Pour les autres espèces gazeuses transférables de la phase liquide à la phase gazeuse (différentes du solvant de la phase liquide), le chemin thermodynamique diffère de celui du solvant. En effet, l'état de référence des solutés, dans la phase liquide, étant la dilution infinie, il n'est pas possible d'utiliser de la même manière l'enthalpie de vaporisation qui s'applique pour le changement d'état d'un corps pur (Coussine (2012)). Dans ce cas-là, en considérant la phase gazeuse comme un mélange de gaz parfait (hypothèse 18), l'enthalpie s'exprime en fonction de la constante de Henry dont la dépendance par rapport à la pression est négligée (correction de Poynting négligeable aux pressions de travail). Soit :

$$\begin{aligned} \langle H_{AG}(\langle T \rangle) \rangle^G &= \Delta H_{f,A}^{0,\infty}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{\langle T \rangle} \langle C_{p_{AL}}^{0,\infty}(\langle T \rangle) \rangle^L dT \\ &+ R \langle T \rangle^2 \frac{d}{d\langle T \rangle} \left[\ln \left(\frac{M_{H_2O} \langle \mathcal{H}_A(\langle T \rangle) \rangle^G}{P_{ref}} \right) \right] \end{aligned} \quad A = O_2, CO_2 \quad \mathbf{3-40}$$

où $\langle \mathcal{H}_A \rangle^G$ est la constante de Henry de l'espèce A.

- Espèces non transférables gazeuses

Enfin, pour les espèces gazeuses non transférables, l'expression de l'enthalpie molaire dans la phase gazeuse, $\langle H_{N_2G} \rangle^G$, s'écrit :

$$\langle H_{N_2G}(\langle T \rangle) \rangle^G = \Delta H_{f,N_2}^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{\langle T \rangle} \langle C_{p_{N_2G}}^{GP}(\langle T \rangle) \rangle^G dT \quad \mathbf{3-41}$$

Les enthalpies apparaissant dans la conservation de l'énergie (3-30) sont les enthalpies massiques partielles, $\langle h_{AG} \rangle^G$. De même que pour la phase liquide, les enthalpies massiques partielles sont reliées aux enthalpies molaires partielles, $\langle H_{AG} \rangle^G$, par la relation suivante :

$$\langle h_{AG} \rangle^G = \frac{\langle H_{AG} \rangle^G}{M_A} \quad A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{3-42}$$

• Enthalpie solide

L'expression de l'enthalpie pour la phase solide est donnée par la relation (2-175) :

$$\langle h_S \rangle^S = C_{p_S}(\langle T \rangle - T_{ref}) \quad \mathbf{2-175}$$

- Equilibre thermique local

L'équation d'équilibre thermique à l'échelle locale (2-153) n'est pas modifiée, soit :

$$\langle T_S \rangle^S = \langle T_L \rangle^L = \langle T_G \rangle^G = \langle T \rangle \quad \mathbf{2-153}$$

3.2.1.4 Equations complémentaires

- Loi de répartition des volumes

La loi de répartition des volumes est donnée par l'équation (2-89), soit :

$$\varepsilon_S + \varepsilon_G + \varepsilon_L = 1 \quad \mathbf{2-89}$$

- Porosité

La porosité est donnée par la relation (2-92), soit :

$$\varepsilon_S = 1 - \varepsilon \quad \mathbf{2-92}$$

- Pression capillaire

L'expression de la pression capillaire (2-126), permettant de relier la pression liquide à la pression gazeuse, est reportée ici :

$$\langle P_C \rangle = \langle P_G \rangle^G - \langle P_L \rangle^L \quad \mathbf{2-126}$$

- Equation d'état pour la phase gazeuse

L'équation d'état pour la phase gazeuse est donnée par la relation (2-154) :

$$\langle \rho_{AG} \rangle^G = \frac{\langle P_{AG} \rangle^G M_A}{\langle Z_{AG} \rangle^G R \langle T \rangle} \quad A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{2-154}$$

Or la phase gazeuse est considérée comme un mélange de gaz parfaits (hypothèse 18). Ceci implique que le facteur de compressibilité, $\langle Z_{AG} \rangle^G$, vaut 1. Soit :

$$\langle Z_{AG} \rangle^G = 1 \quad A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{3-43}$$

Ainsi, en reportant (3-43) dans l'équation (2-154), l'équation d'état pour la phase gazeuse devient :

$$\langle \rho_{AG} \rangle^G = \frac{\langle P_{AG} \rangle^G M_A}{R \langle T \rangle} \quad A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{3-44}$$

De plus, l'expression de la pression gazeuse (2-155), $\langle P_G \rangle^G$, est reportée ici :

$$\langle P_G \rangle^G = \sum_{A=1}^{A=nc_G} \langle P_{AG} \rangle^G \quad \mathbf{2-155}$$

- Equation d'état pour la phase liquide

La phase liquide est majoritairement composée d'eau liquide dans laquelle sont dissous des espèces gazeuses et des solutés. Par conséquent, la masse volumique de la phase liquide est considérée comme identique à celle de l'eau pure. De plus, la phase liquide est supposée incompressible et les variations de température sont faibles. La dépendance par rapport à la pression et à la température n'est pas prise en compte. En conclusion, la masse volumique de la phase liquide est considérée comme constante :

$$\langle \rho_L \rangle^L = \text{cste} \quad \mathbf{3-45}$$

- Egalités des potentiels chimiques

L'expression de l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse (2-152) dépend de l'espèce considérée.

- Solvant (de la phase liquide)

Pour le solvant (eau), qui est l'espèce majoritaire dans la phase liquide, l'équilibre liquide/gaz est donné par la loi de Raoult. Sous l'hypothèse 18 et l'hypothèse 20 d'idéalité des phases gazeuse et liquide, la loi de Raoult s'exprime par :

$$\langle P_{H_2O G} \rangle^G = \langle P_{H_2O}^{\text{sat}} \rangle^G \langle a_{H_2O L} \rangle^L \quad \mathbf{3-46}$$

avec $\langle P_{H_2O}^{\text{sat}} \rangle^G$ la pression de vapeur saturante de l'eau. Celle-ci est une fonction de la température. $\langle a_{H_2O L} \rangle^L$ est l'activité de l'eau donnée, pour une solution idéale, par la relation (3-28).

- Gaz dissous (dans la phase liquide)

Pour les autres espèces transférables, dioxygène et dioxyde de carbone, qui sont des espèces infiniment diluées dans la phase liquide, l'équilibre liquide/gaz s'exprime suivant la loi de Henry. Sous l'hypothèse 18 et l'hypothèse 20 la loi de Henry s'écrit :

$$\langle P_{AG} \rangle^G = \langle \mathcal{H}_A \rangle^G \langle a_{AL} \rangle^L \quad A = O_2, CO_2 \quad \mathbf{3-47}$$

avec $\langle a_{H_2O L} \rangle^L$ est l'activité de l'eau donnée, pour une solution idéale, par la relation (3-28).

- Sommation des concentrations massiques

La sommation des concentrations massiques (2-149) est reportée ici pour la phase liquide ($\alpha = L$) :

$$\langle \rho_L \rangle^L = \sum_{A=1}^{A=nc_L} \langle \rho_{AL} \rangle^L \quad 2-149$$

et pour la phase gazeuse ($\alpha = G$) :

$$\langle \rho_G \rangle^G = \sum_{A=1}^{A=nc_G} \langle \rho_{AG} \rangle^G \quad 2-149$$

Le modèle de transports internes est lié au procédé par les conditions initiales et les conditions aux limites.

3.2.2 CONDITIONS INITIALES

Il est nécessaire, pour résoudre le système d'équation final, de définir les conditions initiales du problème. Autrement dit, la valeur des variables du problème en tous points du domaine doit être connue et solution du système d'équations. Généralement, sont prises pour conditions initiales d'une simulation les valeurs en régime permanent d'une précédente simulation, les simulations se distinguant par les conditions aux limites. Toute la difficulté réside dans la définition du premier jeu de conditions initiales permettant d'obtenir l'état stationnaire qui servira de conditions initiale aux simulations ultérieures. Ce paragraphe est consacré à l'expression de ce premier jeu de conditions initiales.

Les moyennes des concentrations massiques sont calculées à partir des moyennes intrinsèques des constituants et de la distribution des fractions volumiques. Soit :

$$\begin{aligned} &\text{à } t = 0, \forall (r, z), \\ \langle \rho_{AL} \rangle &= \varepsilon_L^0 \langle \rho_{AL}^0 \rangle^L \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-48 \end{aligned}$$

et

$$\langle \rho_{AG} \rangle = \varepsilon_G^0 \langle \rho_{AG}^0 \rangle^G \quad A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 \quad 3-49$$

où $\langle \rho_{AL}^0 \rangle^L$ et $\langle \rho_{AG}^0 \rangle^G$ sont les concentrations massiques moyennes intrinsèques de l'espèce A dans les phases liquide et gazeuse, à l'état initial ; ε_L^0 et ε_G^0 sont les fractions volumiques liquide et gazeuse, à l'état initial.

De plus, la température moyenne initiale est connue et initialisée de manière homogène sur l'ensemble du domaine. Soit :

$$\text{à } t = 0, \forall (r, z),$$

$$\langle T \rangle = \langle T^0 \rangle \quad \mathbf{3-50}$$

- Phase liquide

Les valeurs des concentrations massiques moyennes intrinsèques de chacun des constituants de la phase liquide, $\langle \rho_{AL}^0 \rangle^L$ ($A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}$), sont initialisées de façon homogène sur l'ensemble du milieu. Quatre d'entre elles sont imposées tandis que les autres sont déduites du système d'équations algébriques constitué, d'une part des équilibres chimiques (équations (3-22) à (3-24)) et d'autre part de la sommation des concentrations massiques (2-149). Pour cette dernière, la masse volumique de la phase liquide est donnée par l'équation d'état de la phase liquide (3-45).

La distribution des fractions volumiques liquide, ε_L^0 , est connue sur l'ensemble du domaine. Elle est linéaire et croissante sur la hauteur de la colonne et homogène dans la largeur. De cette façon, l'écoulement de la phase liquide est amorcé.

- Phase gazeuse

Les valeurs des concentrations massiques moyennes intrinsèques de chacun des constituants de la phase gazeuse, $\langle \rho_{AG}^0 \rangle^G$ ($A = N_2, O_2, H_2O, CO_2$), sont également initialisées de façon homogène sur l'ensemble du milieu. Ces valeurs sont déduites du système d'équations algébriques constitué par les équilibres liquide/gaz (équations (3-46) et (3-47)), les équations d'état de la phase gazeuse (3-44) et la sommation des pressions partielles (2-155). Pour cette dernière, la pression de la phase gazeuse est homogène sur tout le milieu et connue.

La distribution des fractions volumiques gazeuses, ε_G^0 , est déduite de la distribution des fractions volumiques liquides, ε_L^0 , à l'aide de la loi de répartition des volumes (2-89).

3.2.3 CONDITIONS AUX LIMITES

Avant toute écriture de conditions limites, il convient de préciser l'ensemble des surfaces sur lesquelles se produisent les différents transferts de masse et d'énergie. La symétrie de révolution autorise une représentation bidimensionnelle r, z . Les simulations sont restreintes à un tronçon de garnissage de la colonne d'absorption gaz/liquide. Les surfaces d'échanges avec le milieu

environnant sont la surface latérale du tronçon de garnissage ainsi que les surfaces supérieure et inférieure. La Figure 3-2 illustre de façon simplifiée le milieu poreux.

Le liquide arrive en haut du tronçon de garnissage et ressort par le bas tandis que le gaz entre par le bas et sort par le haut. La nécessité d'un couplage entre le modèle poreux et un modèle diphasique liquide/gaz pour les zones de recentrage et d'alimentation a déjà été évoquée et rejetée dans le cadre de ce travail. En l'absence de ce couplage, aucune caractéristique de l'environnement n'est disponible aux surfaces supérieure et inférieure d'un tronçon quelconque. Toutefois, le débit, la température et la composition du liquide entrant et du gaz entrant seront supposés connus. En revanche, les compositions et les débits ne sont pas imposés en sortie liquide et sortie gaz : une méthodologie d'approximation des flux sortants est donc développée.

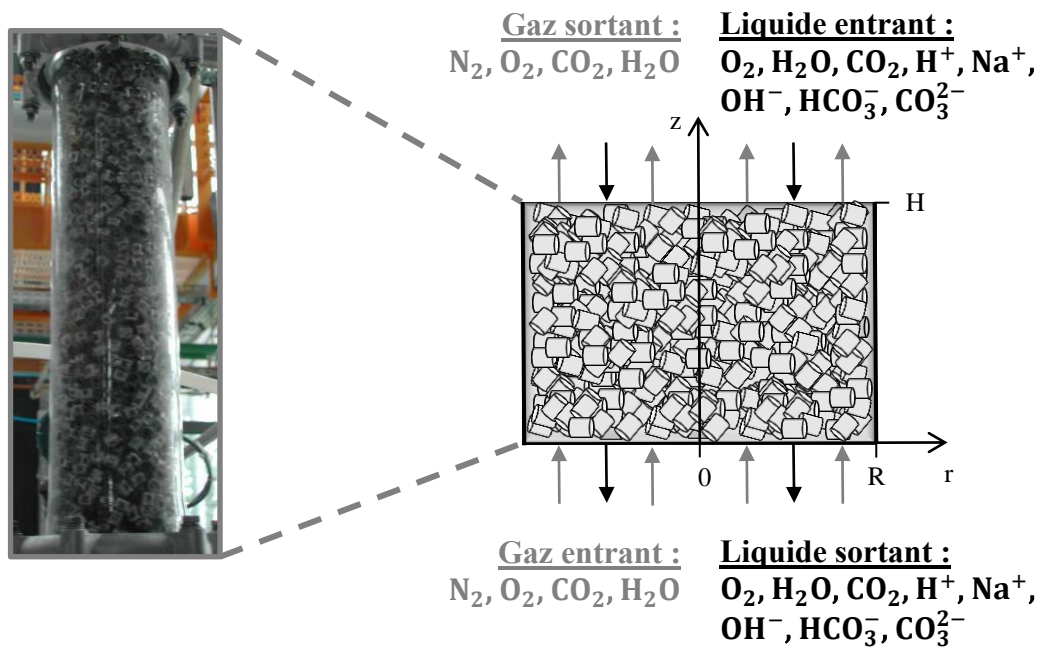


Figure 3-2 : Représentation simplifiée du tronçon de garnissage de la colonne d'absorption gaz/liquide

Les équations aux dérivées partielles du système à résoudre sont d'ordre 2. Pour deux dimensions d'espace, quatre conditions sont nécessaires. En coordonnées cylindriques, la symétrie de révolution fournit une condition de symétrie en $r = 0$ (composante radiale du gradient des inconnues nulle). Les trois autres sont données par les conditions aux limites du domaine ($z = 0$, $z = H$ et $r = R$). Dans un premier temps, la continuité des flux est naturellement écrite pour toutes les espèces présentes dans chacune des phases et pour l'énergie. Ce jeu de conditions aux limites est à associer au système d'équations à l'échelle locale résumé dans les tableaux à la fin de la partie 2.2 (tableau 2-4 à tableau 2-7), c'est-à-dire avant le réarrangement

permettant de traiter les taux volumiques de changement de phase et les avancements de réaction. Dans un second temps, les termes sous la divergence des équations aux dérivées partielles du modèle équivalent décrit au paragraphe (3.2.1) sont déduits de l'expression de la continuité des flux. Un jeu de conditions aux limites adapté au modèle équivalent est ainsi obtenu.

3.2.3.1 Continuité des flux

Le système avant le traitement des taux volumiques de changement de phase et des avancements de réaction comprend 13 équations aux dérivées partielles : une pour la température et une par espèce présente dans chacune des phases (quatre dans la phase gazeuse et huit dans la phase liquide). Il est donc nécessaire d'associer aux 13 équations aux dérivées partielles d'ordre deux 39 conditions aux limites.

Quelles que soient l'espèce et la phase considérées la continuité du flux de matière entre le milieu poreux et l'environnement s'écrit de manière générale :

$$\left[\langle \rho_{A\alpha} \rangle \langle \vec{v}_\alpha \rangle^\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \sum_{X=1}^{X=nc_\alpha-1} \left\{ \underline{D}_{AX,\alpha}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \right) \right\} \right] \cdot \vec{n} = \vec{F}_{A\alpha}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n}$$

$$\alpha = L, G ; AG = N_2, O_2, H_2O, CO_2 ;$$

$$AL = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-51}$$

La continuité du flux de chaleur s'écrit quant à elle :

$$\left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \left(\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{AX,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right) \langle h_{AL} \rangle^L \right] \cdot \vec{n}$$

$$+ \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \left(\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{AX,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right) \langle h_{AG} \rangle^G \right] \cdot \vec{n}$$

$$- \left[\underline{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \nabla \langle T \rangle \right] \cdot \vec{n}$$

$$= \vec{F}_T^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} \quad \mathbf{3-52}$$

Les flux dans l'environnement, $\vec{F}_{A\alpha}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n}$ et $\vec{F}_T^{\text{ext}'} \cdot \vec{n}$, apparaissant aux seconds membres des équations (3-51) et (3-52) sont maintenant exprimés sur chacune des surfaces du tronçon de garnissage.

3.2.3.1.a Surface latérale

La surface latérale du domaine est la paroi en verre de la colonne d'absorption gaz/liquide comme le montre la Figure 3-3.

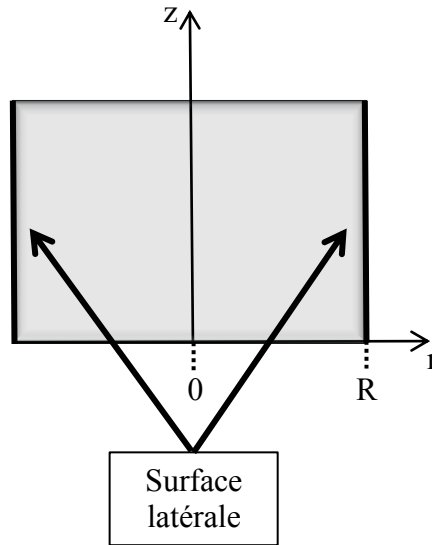


Figure 3-3 : Représentation de la surface latérale du tronçon de garnissage

Il n'y a pas d'échanges de matière au travers des surfaces latérales du tronçon de garnissage. Les flux de matière de toutes les espèces sont nuls :

$$\text{en } r = R, \forall z,$$

$$\vec{F}_{A\alpha}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} = 0$$

$$\alpha = L, G ; AG = N_2, O_2, H_2O, CO_2 ;$$

$$AL = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-53}$$

En revanche, il peut y avoir des échanges de chaleur au travers de la paroi latérale du milieu.

Ainsi en tenant compte de (3-53) :

$$\text{en } r = R, \forall z :$$

$$\vec{F}_T^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} = -\lambda_{\text{paroi}}(\nabla T)_{\text{paroi}} \cdot \vec{n}$$

$$\mathbf{3-54}$$

3.2.3.1.b Surface supérieure

La surface supérieure du tronçon de garnissage correspond à l'entrée du liquide et à la sortie du gaz comme le montre la Figure 3-4.

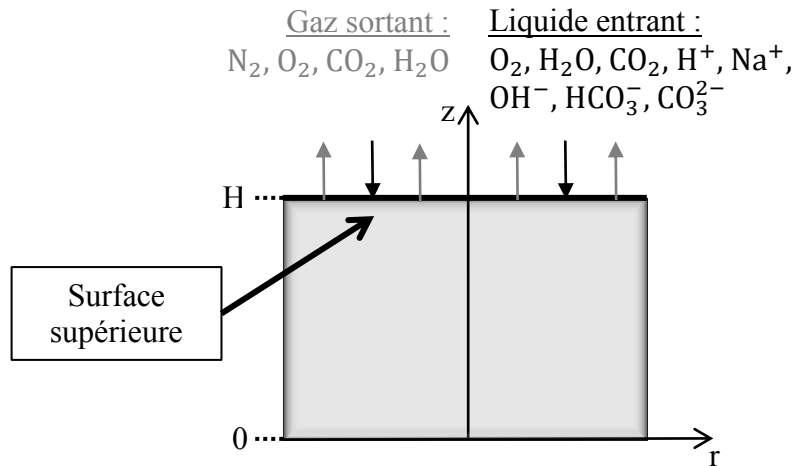


Figure 3-4 : Représentation de la surface supérieure du tronçon de garnissage

Sur cette surface, l'ensemble des caractéristiques et le débit d'alimentation du liquide sont connus dans l'environnement. La diffusion est négligée dans le milieu environnant. Ainsi, les flux de matière dans la phase liquide du milieu environnant, intervenant dans l'équation (3-51), sont connus. Soit :

en $z = H, \forall r,$

$$\vec{F}_{AL}^{ext'} \cdot \vec{n} = \rho_{AL}^{alimL} \vec{v}_L^{alimL} \cdot \vec{n} \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-55$$

La valeur des flux, $\rho_{AL}^{alimL} \vec{v}_L^{alimL} \cdot \vec{n}$, est donnée dans la quatrième partie de ce chapitre (§ 3.4).

Par contre, aucune valeur des flux et de la composition du gaz sortant n'est fixée a priori. Une solution pour contourner la difficulté serait d'adopter un jeu d'hypothèses simplificatrices pour limiter le nombre d'équations d'ordre deux, et donc de conditions aux limites. Plutôt que de dégrader le modèle de transports internes afin de réduire le nombre de conditions aux limites, par exemple en négligeant la diffusion, il est préféré ici estimer les flux dans l'environnement à la limite supérieure intervenant dans l'équation (3-51) pour la phase gazeuse. Deux méthodes sont envisagées. La première s'appuie sur une spécificité du cas abordé ici : le diazote, N_2 , ne transfère pas dans la phase liquide et il n'y a pas de réaction dans la phase gazeuse. La seconde, plus générale, est basée sur la connaissance de la pression du gaz environnant. Les deux reposent

sur une première hypothèse commune : les concentrations massiques des espèces du gaz environnant sont celles du milieu :

en $z = H, \forall r,$

$$\rho_{AG} = \langle \rho_{AG} \rangle^G \quad A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 \quad 3-56$$

Les techniques se distinguent ensuite dans la manière d'estimer le scalaire $\vec{v}_G \cdot \vec{n}$ ($\vec{n} = +\vec{e}_z$) nécessaire au calcul des flux sortants.

- Conservation de la masse d'azote en régime permanent

En régime permanent, l'intégration de l'équation de conservation de la masse du diazote (3-16) sur le tronçon de garnissage Ω aboutit à :

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot \left[\langle \rho_{N_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{N_2X,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] d\Omega = 0 \quad 3-57$$

En appliquant la formule de la divergence et en décomposant selon les différentes surfaces du domaine, il vient :

$$\begin{aligned} & \int_{S_{sup}} \left[\langle \rho_{N_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{N_2X,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \cdot \vec{n} \, dS \\ & + \int_{S_{inf}} \left[\langle \rho_{N_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{N_2X,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \cdot \vec{n} \, dS \\ & + \int_{S_{lat}} \left[\langle \rho_{N_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{N_2X,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \cdot \vec{n} \, dS = 0 \end{aligned} \quad 3-58$$

L'absence de transfert sur la surface latérale (3-53) se traduit par :

$$\int_{S_{lat}} \left[\langle \rho_{N_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{N_2X,G}^{eff} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] \cdot \vec{n} \, dS = 0 \quad 3-59$$

En tenant compte de l'équation (3-59) et de la continuité des flux (3-51) ($\alpha = G$; $AG = N_2$), pour laquelle les flux dans l'environnement sont développés de façon à faire apparaître la vitesse de la phase gazeuse, l'équation (3-58) devient :

$$\int_{S_{\text{sup}}} \rho_{N_2G} \vec{v}_G \cdot \vec{n} \, dS + \int_{S_{\text{inf}}} \rho_{N_2G} \vec{v}_G \cdot \vec{n} \, dS = 0 \quad 3-60$$

Sur la surface inférieure, à l'entrée du gaz, le flux de chaque espèce est connu (cf. paragraphe suivant, équation (3-71)), en particulier, pour le diazote :

en $z = 0, \forall r$,

$$\rho_{N_2G} \vec{v}_G \cdot \vec{n} = \rho_{N_2G}^{\text{alimG}} \vec{v}_G^{\text{alimG}} \cdot \vec{n} \quad 3-61$$

Cette relation réduit l'équation (3-60) à :

$$\int_{S_{\text{sup}}} \rho_{N_2G} \vec{v}_G \cdot \vec{n} \, dS + \int_{S_{\text{inf}}} \rho_{N_2G}^{\text{alimG}} \vec{v}_G^{\text{alimG}} \cdot \vec{n} \, dS = 0 \quad 3-62$$

En supposant la vitesse de sortie du gaz environnant uniforme et en exploitant l'égalité (3-56) ($A = N_2$), on obtient :

en $z = H, \forall r$,

$$\vec{v}_G \cdot \vec{n} = - \frac{\int_{S_{\text{inf}}} \rho_{N_2G}^{\text{alimG}} \vec{v}_G^{\text{alimG}} \cdot \vec{n} \, dS}{\int_{S_{\text{sup}}} \langle \rho_{N_2G} \rangle^G \, dS} \quad 3-63$$

- Pression du gaz environnant imposée

Cette seconde démarche pour déterminer $\vec{v}_G \cdot \vec{n}$ en sortie gazeuse débute par l'expression de la continuité du flux total de gaz :

en $z = H, \forall r$,

$$\langle \rho_G \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G \cdot \vec{n} = \rho_G \vec{v}_G \cdot \vec{n} \quad 3-64$$

La sommation des équations de l'hypothèse (3-56), conduit à :

en $z = H, \forall r$,

$$\rho_G = \langle \rho_G \rangle^G \quad 3-65$$

En reportant dans l'équation (3-64) et en tenant compte de la relation entre la moyenne de phase et la moyenne intrinsèque de phase (2-88), il vient :

en $z = H, \forall r,$

$$\vec{v}_G \cdot \vec{n} = \langle \vec{v}_G \rangle \cdot \vec{n} \quad 3-66$$

Soit en introduisant la loi de Darcy généralisée (2-125) :

$$\vec{v}_G \cdot \vec{n} = -\frac{k \cdot k_G^r}{\mu_G} \cdot (\nabla \langle P_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \vec{g}) \cdot \vec{n} \quad 3-67$$

Le terme $\nabla \langle P_G \rangle^G \cdot \vec{n}$ est évalué lors de la discrétisation en imposant à la limite :

en $z = H, \forall r,$

$$\langle P_G \rangle^G = P_{\text{ext}} \quad 3-68$$

où P_{ext} désigne la pression du gaz environnant.

Finalement, le flux d'une espèce gazeuse dans l'environnement apparaissant au second membre de l'équation (3-51) ($\alpha = G$; $AG = N_2, O_2, H_2O, CO_2$) est donné par la relation suivante :

en $z = H, \forall r,$

$$\vec{F}_{AG}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} = \langle \rho_{AG} \rangle^G \vec{v}_G \cdot \vec{n} \quad A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 \quad 3-69$$

où le scalaire $\vec{v}_G \cdot \vec{n}$ s'exprime selon (3-63) si la conservation de la masse de diazote est exploitée ou selon (3-67) en tenant compte de (3-68) si la pression est imposée.

Le flux de chaleur dans l'environnement apparaissant au second membre de l'équation (3-52) est exprimé en négligeant la conduction. Les espèces liquides entrantes transportent leur enthalpie évaluée à la température extérieure, $T_{\text{ext}}^{\text{alimL}}$. Inversement, les espèces gazeuses sortantes ont une enthalpie calculée avec la température du milieu poreux $\langle T \rangle$. En tenant compte des expressions des flux de matière (3-55) et (3-69), le second membre de l'équation (3-52) s'exprime :

en $z = H, \forall r,$

$$\vec{F}_T^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} = \left[\sum_{A=1}^{A=\text{ncL}} (\rho_{AL}^{\text{alimL}} h_{AL}(T_{\text{ext}}^{\text{alimL}}) \vec{v}_L^{\text{alimL}}) + \sum_{A=1}^{A=\text{ncG}} (\langle \rho_{AG} \rangle^G h_{AG}(\langle T \rangle) \vec{v}_G) \right] \cdot \vec{n} \quad 3-70$$

Les expressions des enthalpies dans l'environnement sont identiques aux expressions dans le milieu poreux données au paragraphe (3.2.1.3).

3.2.3.1.c Surface inférieure

La surface inférieure du tronçon de garnissage correspond à l'entrée du gaz et à la sortie du liquide comme le montre la Figure 3-5.

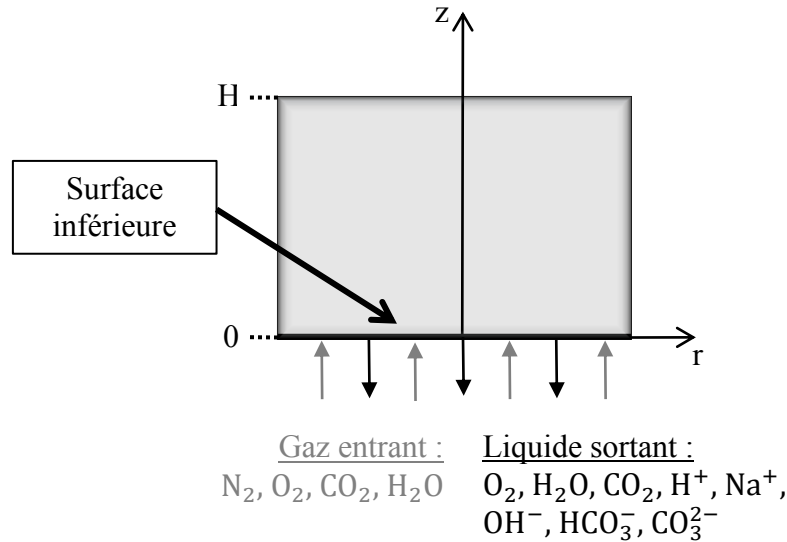


Figure 3-5 : Représentation de la surface inférieure du tronçon de garnissage

Sur cette surface, il a déjà été dit que l'ensemble des caractéristiques et le débit d'alimentation du gaz sont connus dans l'environnement. Comme pour la surface supérieure, la diffusion est négligée dans le milieu environnant. Ainsi, les flux de matière dans la phase gazeuse du milieu environnant, intervenant dans l'équation (3-51), sont connus. Soit :

en $z = 0, \forall r,$

$$\vec{F}_{AG}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} = \rho_{AG}^{\text{alimG}} \vec{v}_G^{\text{alimG}} \cdot \vec{n} \quad A = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 \quad \mathbf{3-71}$$

La valeur des flux $\rho_{AG}^{\text{alimG}} \vec{v}_G^{\text{alimG}} \cdot \vec{n}$ est donnée dans la quatrième partie de ce chapitre (§ 3.4).

De même que pour la phase gazeuse sur la surface supérieure, les flux dans l'environnement, à la limite inférieure, intervenant dans l'équation (3-51) pour la phase liquide sont estimés. Pour cela, l'hypothèse suivante est émise : les concentrations massiques des espèces du liquide environnant sont celles du milieu,

en $z = 0, \forall r,$

$$\rho_{AL} = \langle \rho_{AL} \rangle^L \quad A = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-} \quad \mathbf{3-72}$$

Il reste à estimer, en tout point de la surface, le scalaire $\vec{v}_L \cdot \vec{n}$ nécessaire au calcul des flux sortants. Un bilan matière global sur le tronçon fournit cette estimation.

L'intégration en régime permanent de la somme des équations de conservation de la masse des phases liquide et gazeuse donne :

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot [\langle \rho_G \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G + \langle \rho_L \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L] d\Omega = 0 \quad 3-73$$

La formule de la divergence, puis le développement selon les surfaces du domaine conduit à :

$$\begin{aligned} \int_{S_{\text{sup}}} [\langle \rho_G \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G + \langle \rho_L \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L] \cdot \vec{n} dS + \int_{S_{\text{inf}}} [\langle \rho_G \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G + \langle \rho_L \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L] \cdot \vec{n} dS \\ + \int_{S_{\text{lat}}} [\langle \rho_G \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G + \langle \rho_L \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L] \cdot \vec{n} dS = 0 \end{aligned} \quad 3-74$$

Pour chaque phase α ($\alpha = L, G$) la somme sur les constituants de la continuité de leur flux exprime la continuité des flux totaux :

$$\langle \rho_{\alpha} \rangle \langle \vec{v}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \cdot \vec{n} = \rho_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} \cdot \vec{n} \quad \alpha = L, G \quad 3-75$$

De plus, l'absence de transfert sur la surface latérale, décrite par les équations (3-53), se traduit pour les phases fluides par :

en $r = R, \forall z,$

$$\int_{S_{\text{lat}}} [\langle \rho_G \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G + \langle \rho_L \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L] \cdot \vec{n} dS = 0 \quad 3-76$$

Les équations (3-75) et (3-76) dans (3-74) donnent :

$$\int_{S_{\text{sup}}} [\rho_G \vec{v}_G + \rho_L \vec{v}_L] \cdot \vec{n} dS + \int_{S_{\text{inf}}} [\rho_G \vec{v}_G + \rho_L \vec{v}_L] \cdot \vec{n} dS = 0 \quad 3-77$$

Excepté le flux liquide à la surface inférieure, les flux totaux des phases sont disponibles partout en sommant les flux des espèces.

Sur la surface supérieure, la somme des équations (3-55) fournit l'expression du flux liquide :

en $z = H, \forall r,$

$$\rho_L \vec{v}_L \cdot \vec{n} = \rho_L^{\text{alimL}} \vec{v}_L^{\text{alimL}} \cdot \vec{n} \quad 3-78$$

Le flux gaz, sur cette même surface, est obtenu à partir des équations (3-69). Soit :

en $z = H, \forall r,$

$$\rho_G \vec{v}_G \cdot \vec{n} = \langle \rho_G \rangle^G \vec{v}_G \cdot \vec{n} \quad 3-79$$

où $\vec{v}_G \cdot \vec{n}$ s'exprime selon (3-63) ou (3-67) avec (3-68) suivant la méthodologie retenue.

Sur la surface inférieure, le flux total de gaz est donné en effectuant la somme sur les constituants des équations (3-71). Soit :

en $z = 0, \forall r,$

$$\rho_G \vec{v}_G \cdot \vec{n} = \rho_G^{\text{alimG}} \vec{v}_G^{\text{alimG}} \cdot \vec{n} \quad 3-80$$

De plus sur cette même surface, la somme des équations (3-72) donne :

en $z = 0, \forall r,$

$$\rho_L = \langle \rho_L \rangle^L \quad 3-81$$

Il suffit ensuite de supposer la vitesse de sortie du liquide uniforme pour, en reportant les équations (3-78) à (3-81) dans (3-77), obtenir son expression. Soit :

en $z = 0, \forall r,$

$$\vec{v}_L \cdot \vec{n} = - \frac{\int_{S_{\text{sup}}} [\langle \rho_G \rangle^G \vec{v}_G + \rho_L^{\text{alimL}} \vec{v}_L^{\text{alimL}}] \cdot \vec{n} \, dS + \int_{S_{\text{inf}}} [\rho_G^{\text{alimG}} \vec{v}_G^{\text{alimG}}] \cdot \vec{n} \, dS}{\int_{S_{\text{inf}}} \langle \rho_L \rangle^L \, dS} \quad 3-82$$

Dans cette expression $\vec{v}_G \cdot \vec{n}$ sur la surface supérieure est donné soit par (3-63), soit par (3-67).

Finalement, le flux d'une espèce liquide dans l'environnement apparaissant au second membre de l'équation (3-51) ($\alpha = L$; $AL = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}$) s'écrit :

en $z = 0, \forall r,$

$$\vec{F}_{AL}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} = \langle \rho_{AL} \rangle^L \vec{v}_L \cdot \vec{n} \quad A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-83$$

où le scalaire $\vec{v}_L \cdot \vec{n}$ est donné par l'équation (3-82).

Comme pour la surface supérieure, le flux de chaleur externe est estimé en négligeant la conduction. L'évaluation est conduite en considérant que les espèces gazeuses entrent avec une enthalpie calculée à la température extérieure $T_{\text{ext}}^{\text{alimG}}$, les espèces liquides sortant à la température du milieu poreux, $\langle T \rangle$. Les flux des espèces (3-71) et (3-83) sont multipliés par les enthalpies pour fournir une valeur aux flux d'énergie dans l'environnement. Soit :

en $z = 0, \forall r,$

$$\vec{F}_T^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} = \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} (\langle \rho_{AL} \rangle^L \vec{v}_L h_{AL}(\langle T \rangle)) + \sum_{A=1}^{A=nc_G} (\rho_{AG}^{\text{alimG}} \vec{v}_G^{\text{alimG}} h_{AG}(T_{\text{ext}}^{\text{alimG}})) \right] \cdot \vec{n} \quad 3-84$$

Les expressions des enthalpies dans l'environnement sont identiques aux expressions dans le milieu poreux données au paragraphe (3.2.1.3).

3.2.3.2 Adaptation au modèle équivalent

Dans le modèle équivalent, développé pour le cas particulier de la colonne d'absorption gaz/liquide, le système d'équation est également composé de 13 équations aux dérivées partielles : 3 permettant d'exprimer les taux volumiques de changement de phase (3-3), 3 permettant d'exprimer les avancements de réaction (3-8 à 3-10), 6 équations de conservation de la masse (3-16 à 3-21) et 1 équation de conservation de l'énergie (3-30). La démarche utilisée dans la partie (2.3) du chapitre précédent pour l'obtention du modèle équivalent est employée ici de façon similaire pour le système de conditions aux limites constitué des équations (3-51) et (3-52).

Les équations aux dérivées partielles permettant d'exprimer les taux volumiques de changement de phase des espèces transférables sont inchangées. Par conséquent, les conditions aux limites associées à ces équations le sont également. D'après l'équation (3-51) pour $\alpha = G$ et $AG = O_2, H_2O, CO_2$:

$$\left[\langle \rho_{AG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \left\{ \underline{D}_{AX,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right\} \right] \cdot \vec{n} = \vec{F}_{AG}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} \quad A = O_2, H_2O, CO_2 \quad 3-85$$

Les équations aux dérivées partielles permettant d'exprimer les avancements de réaction sont inchangées. Par conséquent, les conditions aux limites associées à ces équations le sont également. D'après l'équation (3-51) pour $\alpha = L$ et $AL = OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}$:

$$\left[\langle \rho_{AL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left\{ \underline{D}_{AX,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right\} \right] \cdot \vec{n} = \vec{F}_{AL}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} \quad A = OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-86$$

Les conditions aux limites associées aux équations aux dérivées partielles de conservation de la masse autres que (3-85) et (3-86) sont recombinaées comme l'ont été les équations lors de l'établissement du modèle équivalent. Pour alléger l'écriture, les termes sous la divergence des équations du modèle équivalent (3-16 à 3-21) sont notés, \vec{F}_A^{int} ($A = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{H}^+, \text{Na}^+$). Leurs expressions sont données en ANNEXE I. En tenant compte de cette notation, les conditions aux limites entre le milieu poreux et l'environnement s'écrivent :

pour l'équation (3-16),

$$\vec{F}_{\text{N}_2}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \vec{F}_{\text{N}_2\text{G}}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} \quad 3-87$$

pour l'équation (3-17),

$$\vec{F}_{\text{O}_2}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \left(\vec{F}_{\text{O}_2\text{G}}^{\text{ext}'} + \vec{F}_{\text{O}_2\text{L}}^{\text{ext}'} \right) \cdot \vec{n} \quad 3-88$$

pour l'équation (3-18),

$$\vec{F}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \left(\vec{F}_{\text{H}_2\text{OG}}^{\text{ext}'} + \vec{F}_{\text{H}_2\text{OL}}^{\text{ext}'} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{OH}^-}} \vec{F}_{\text{OH-L}}^{\text{ext}'} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \vec{F}_{\text{HCO}_3\text{-L}}^{\text{ext}'} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \vec{F}_{\text{CO}_3^{2-\text{L}}}^{\text{ext}'} \right) \cdot \vec{n} \quad 3-89$$

pour l'équation (3-19),

$$\vec{F}_{\text{CO}_2}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \left(\vec{F}_{\text{CO}_2\text{G}}^{\text{ext}'} + \vec{F}_{\text{CO}_2\text{L}}^{\text{ext}'} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \vec{F}_{\text{HCO}_3\text{-L}}^{\text{ext}'} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \vec{F}_{\text{CO}_3^{2-\text{L}}}^{\text{ext}'} \right) \cdot \vec{n} \quad 3-90$$

pour l'équation (3-20),

$$\vec{F}_{\text{H}^+}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \left(\vec{F}_{\text{H+L}}^{\text{ext}'} - \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{OH}^-}} \vec{F}_{\text{OH-L}}^{\text{ext}'} - \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \vec{F}_{\text{HCO}_3\text{-L}}^{\text{ext}'} - 2 \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \vec{F}_{\text{CO}_3^{2-\text{L}}}^{\text{ext}'} \right) \cdot \vec{n} \quad 3-91$$

et pour l'équation (3-21),

$$\vec{F}_{\text{Na}^+}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \vec{F}_{\text{Na+L}}^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} \quad 3-92$$

Le flux de chaleur associé à l'équation aux dérivées partielles de conservation de l'énergie est inchangé. Pour alléger l'écriture, le terme sous la divergence de l'équation (3-30) est noté, \vec{F}_T^{int} . Les conditions aux limites entre le milieu poreux et l'environnement s'écrivent, pour cette équation :

$$\vec{F}_T^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \vec{F}_T^{\text{ext}'} \cdot \vec{n} \quad 3-93$$

Evidemment, les flux des espèces et de l'énergie dans l'environnement, aux différentes surfaces, sont ceux explicités au paragraphe précédent (3.2.3.1).

L'ensemble des équations de transports internes associées à un jeu de conditions initiales et aux limites est maintenant établi pour l'application retenue dans le cadre de ce travail. La résolution numérique de ce système pour permettre le passage à la simulation est développée au prochain paragraphe.

3.3 RESOLUTION NUMERIQUE

Dans la deuxième partie de ce chapitre, un modèle mathématique d'équations aux dérivées partielles et d'équations algébriques couplées a été développé pour le cas particulier de l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse de soude au sein d'une colonne à garnissage. Afin de réduire au maximum la taille du système d'équations algébriques à résoudre après discrétisation, les lois de Darcy généralisées et les relations algébriques du modèle sont introduites dans les équations aux dérivées partielles, à l'exception des équations algébriques d'équilibres chimiques. En effet, ce système d'équations algébriques ne peut être mis sous une forme linéaire permettant d'exprimer une ou plusieurs variables en tant que fonction explicite des inconnues de résolution.

Cette partie est consacrée à la résolution numérique du système final d'équations. Dans un premier temps, un jeu de variables indépendantes est choisi. Le nombre de variables indépendantes correspond au nombre d'équations aux dérivées partielles à résoudre auxquelles s'ajoutent le nombre d'équilibres chimiques. Les gradients moteurs apparaissant dans l'expression des flux et les dérivées par rapport au temps sont ensuite développés par rapport aux gradients et aux dérivées par rapport au temps de ces variables indépendantes. Cette étape présente au demeurant l'avantage de conférer aux équations un caractère parabolique fort (termes de type diffusif, d'un point de vue mathématique, dominants), adapté à la résolution numérique. Dans un second temps, le système d'équation est mis sous forme adimensionnelle pour augmenter la stabilité numérique du code de calcul. Ensuite, les équations aux dérivées partielles sont rendues linéaires grâce aux méthodes de discrétisation temporelle et spatiale. Enfin, le système linéaire d'équations aux dérivées partielles discrétisées est résolu par une méthode itérative par bloc et le système d'équations algébriques non-linéaire (équilibres chimiques) est résolu par une méthode itérative de résolution de système non-linéaire. Un arrangement numérique de gestion du pas de temps est de plus implémenté dans le but d'améliorer le temps de calcul et la stabilité.

3.3.1 DEVELOPPEMENT DES EQUATIONS EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES

3.3.1.1 Choix des variables

Le choix des variables indépendantes se fait en connaissance du nombre d'équations aux dérivées partielles à résoudre après introduction des flux dans les équations de conservations de la masse et de l'énergie. A ces équations, il convient d'ajouter les équations non-linéaires d'équilibres chimiques.

Dans un premier temps, la taille du système est réduite afin de diminuer le temps de calcul. En effet, la connaissance des taux volumiques de changement de phase ainsi que des avancements de réaction n'est pas prioritaire. Par conséquent, ces inconnues et les équations qui leurs sont associées sont éliminées du système d'équations à résoudre. Il a été montré qu'il existe suffisamment d'équations ne faisant pas intervenir les taux volumiques de changement de phase et les avancements de réaction telle que la résolution puisse être construite sans le calcul de ces inconnues. Les trois équations aux dérivées partielles (3-3) ainsi que les trois équations (3-8 à 3-10) associées aux trois taux volumique de changement de phase, \dot{m}_{O_2} , \dot{m}_{H_2O} , \dot{m}_{CO_2} et aux trois avancements de réaction, ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 sont alors éliminées.

Finalement, le système d'équations aux dérivées partielles à résoudre est constitué des équations de conservation de la masse (3-16) à (3-21) et de l'équation de conservation de l'énergie (3-30) dans lesquelles sont introduites les équations de conservation de la quantité de mouvement (2-125). Le système d'équations algébriques non-linéaire est constitué des équilibres chimiques donnés par les équations (3-22) à (3-24). Il y a donc au total 7 équations aux dérivées partielles et 3 équations algébriques non-linéaires, soit 10 équations à résoudre auxquelles sont associées 10 inconnues indépendantes. Nous avons choisi : $\langle \rho_{N_2G} \rangle$, $\langle \rho_{O_2L} \rangle$, $\langle \rho_{H_2OL} \rangle$, $\langle \rho_{CO_2L} \rangle$, $\langle \rho_{H+L} \rangle$, $\langle \rho_{Na+L} \rangle$ et $\langle T \rangle$ comme étant les inconnues associées aux équations aux dérivées partielles et $\langle \rho_{OH-L} \rangle$, $\langle \rho_{HCO_3-L} \rangle$ et $\langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle$ comme étant les inconnues associées aux équations algébriques non-linéaires.

Dans la suite, l'ensemble des inconnues indépendantes, U, est noté E_U et u désigne leur nombre. L'ensemble des inconnues, V, associées à une équation aux dérivées partielles est noté E_V et v désigne leur nombre. L'ensemble des inconnues, W, associées aux équilibres chimiques est noté E_W et w est leur nombre. Ainsi :

$$E_V = \{ \langle \rho_{N_2G} \rangle, \langle \rho_{O_2L} \rangle, \langle \rho_{H_2OL} \rangle, \langle \rho_{CO_2L} \rangle, \langle \rho_{H+L} \rangle, \langle \rho_{Na+L} \rangle, \langle T \rangle \}, v = 7,$$

$$E_W = \{ \langle \rho_{OH-L} \rangle, \langle \rho_{HCO_3-L} \rangle, \langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle \}, w = 3,$$

et $E_U = E_V \cup E_W$, $u = v + w$,

donc,

$$E_U = \{\langle \rho_{N_2G} \rangle, \langle \rho_{O_2L} \rangle, \langle \rho_{H_2O_L} \rangle, \langle \rho_{CO_2L} \rangle, \langle \rho_{H^+L} \rangle, \langle \rho_{Na^+L} \rangle, \langle T \rangle, \langle \rho_{OH^-L} \rangle, \langle \rho_{HCO_3^-L} \rangle, \langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle\},$$

$$u = 10.$$

Le système d'équations aux dérivées partielles ayant été réduit, il convient de réduire également le nombre de conditions aux limites associées. Ainsi, les conditions aux limites associées aux équations (3-3) et (3-8 à 3-10) sont éliminées, c'est-à-dire les équations (3-85) et (3-86). Le jeu final de conditions aux limites associé aux équations aux dérivées partielles à résoudre est constitué des équations (3-87) à (3-93).

3.3.1.2 Expressions des gradients

L'écriture du système d'équations fait apparaître les gradients de fonctions θ des variables indépendantes, U ($U \in E_U$), choisies au paragraphe précédent (3.3.1.1). Ces gradients sont développés suivant la relation :

$$\nabla \theta = \sum_{U \in E_U} \frac{\partial \theta}{\partial U} \nabla U \quad \theta = \langle P_G \rangle^G, \langle P_L \rangle^L, \frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} (XG = 1, [nc_G - 1]),$$

$$\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} (XL = 1, [nc_L - 1]) \quad \mathbf{3-94}$$

Un développement similaire de la dérivée en temps donne :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \sum_{U \in E_U} \frac{\partial \theta}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial t} \quad \theta = \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G (A = 1, nc_G), \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L (A = 1, nc_L),$$

$$\langle \rho_S \rangle \langle h_S \rangle^S, \langle \rho_{AG} \rangle (A = 1, nc_{tr}) \quad \mathbf{3-95}$$

En tenant compte de ces développements, le système d'équations aux dérivées partielles (3-16 à 3-21 et 3-30) est synthétisé sous la forme :

$$\sum_{U \in E_U} \alpha_{V,U} \frac{\partial U}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\vec{\beta}_V - \sum_{U \in E_U} \beta_{V,U} \cdot \nabla U \right] = 0 \quad V \in E_V \quad \mathbf{3-96}$$

Pour les conditions aux limites (3-87 à 3-93), les termes sous la divergence des équations aux dérivées partielles à résoudre, \vec{F}_A^{int} ($A = N_2, O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+$), sont mis sous la forme générique issue du formalisme (3-96) précédent :

$$\left[\vec{\beta}_V - \sum_{U \in E_U} \underline{\underline{\beta_{V,U}}} \cdot \nabla U \right] \cdot \vec{n} = \vec{F}_V^{\text{ext}} \cdot \vec{n} \quad V \in E_V \quad \mathbf{3-97}$$

avec \vec{F}_V^{ext} , les flux à la limite dans le milieu environnant apparaissant au second membre des équations après recombinaison (3-87 à 3-93). Leur expression détaillée est donnée en ANNEXE II avec celles des coefficients $\alpha_{V,U}$, $\vec{\beta}_V$ et $\underline{\underline{\beta_{V,U}}}$.

3.3.2 ADIMENSIONNEMENT

Le choix des variables de résolution fait intervenir des variables ayant des ordres de grandeur très différents. Le système d'équations avant discrétisation est mis sous forme adimensionnelle afin de pondérer le poids des différents coefficients dans le but d'augmenter la stabilité numérique du code de calcul.

La quantité adimensionnée d'un objet S_y est noté S_y^* , où S_y peut désigner aussi bien un opérateur, un tenseur d'ordre deux, un vecteur qu'une grandeur scalaire.

Les variables, le temps et les coordonnées de l'espace sont rendus sans dimension par les relations suivantes :

$$r^*, z^* = \frac{r, z}{H} \quad \mathbf{3-98}$$

$$t^* = \frac{\beta_{\langle H_2O \rangle, \langle H_2O \rangle_0}}{H^2} t \quad \mathbf{3-99}$$

et,

$$U^* = \frac{U}{U_0} \quad U \in E_U \quad \mathbf{3-100}$$

H étant la longueur caractéristique la plus grande du milieu poreux qui a priori est la hauteur du garnissage. La constante $\beta_{\langle H_2O \rangle, \langle H_2O \rangle_0}$ a la dimension des grandeurs scalaires du tenseur $\underline{\underline{\beta_{\langle H_2O \rangle, \langle H_2O \rangle_0}}}$ de l'équation de conservation de l'eau.

Les expressions sans dimension de l'opérateur nabla et de la dérivée en temps sont directement déduites de (3-98) et (3-99). Soit :

$$\nabla^* = H \nabla \quad \mathbf{3-101}$$

et,

$$\frac{\partial}{\partial t^*} = \frac{H^2}{\beta_{\langle H_2O \rangle, \langle H_2O \rangle_0}} \frac{\partial}{\partial t} \quad \mathbf{3-102}$$

L'introduction des relations (3-101) et (3-102) dans les équations du modèle, synthétisées sous la forme de l'équation (3-96), permet d'obtenir la forme adimensionnelle du système final d'équations à résoudre. Ainsi, après introduction de ces relations, les équations doivent être multipliées par les constantes suivantes :

$$\text{équation (3-96)}^* = \frac{H^2}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{N_2G} \rangle_0} \times \text{équation (3-96)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{N_2G} \rangle \quad \mathbf{3-103}$$

$$\text{équation (3-96)}^* = \frac{H^2}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{O_2L} \rangle_0} \times \text{équation (3-96)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{O_2L} \rangle \quad \mathbf{3-104}$$

$$\text{équation (3-96)}^* = \frac{H^2}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{H_2OL} \rangle_0} \times \text{équation (3-96)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{H_2OL} \rangle \quad \mathbf{3-105}$$

$$\text{équation (3-96)}^* = \frac{H^2}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{CO_2L} \rangle_0} \times \text{équation (3-96)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{CO_2L} \rangle \quad \mathbf{3-106}$$

$$\text{équation (3-96)}^* = \frac{H^2}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{H+L} \rangle_0} \times \text{équation (3-96)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{H+L} \rangle \quad \mathbf{3-107}$$

$$\text{équation (3-96)}^* = \frac{H^2}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{Na+L} \rangle_0} \times \text{équation (3-96)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{Na+L} \rangle \quad \mathbf{3-108}$$

$$\text{équation (3-96)}^* = \frac{H^4}{\beta_{H_2O,H_2O_0}^3 \langle \rho_{H_2OL} \rangle_0} \times \text{équation (3-96)} \quad \text{pour } V = \langle T \rangle \quad \mathbf{3-109}$$

Les conditions aux limites des équations sont synthétisées sous la forme de l'équation (3-97). L'introduction de la relation (3-101) dans l'équation (3-97), permet d'obtenir la forme adimensionnelle de celles-ci. Ainsi, les conditions aux limites sont multipliées par les constantes suivantes :

$$\text{équation (3-97)}^* = \frac{H}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{N_2G} \rangle_0} \times \text{équation (3-97)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{N_2G} \rangle \quad \mathbf{3-110}$$

$$\text{équation (3-97)}^* = \frac{H}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{O_2L} \rangle_0} \times \text{équation (3-97)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{O_2L} \rangle \quad \mathbf{3-111}$$

$$\text{équation (3-97)}^* = \frac{H}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{H_2OL} \rangle_0} \times \text{équation (3-97)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{H_2OL} \rangle \quad \mathbf{3-112}$$

$$\text{équation (3-97)}^* = \frac{H}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{CO_2L} \rangle_0} \times \text{équation (3-97)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{CO_2L} \rangle \quad \mathbf{3-113}$$

$$\text{équation (3-97)}^* = \frac{H}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{H+L} \rangle_0} \times \text{équation (3-97)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{H+L} \rangle \quad \mathbf{3-114}$$

$$\text{équation (3-97)}^* = \frac{H}{\beta_{H_2O,H_2O_0} \langle \rho_{Na+L} \rangle_0} \times \text{équation (3-97)} \quad \text{pour } V = \langle \rho_{Na+L} \rangle \quad \mathbf{3-115}$$

$$\text{équation (3-97)}^* = \frac{H^3}{\beta_{H_2O,H_2O_0}^3 \langle \rho_{H_2OL} \rangle_0} \times \text{équation (3-97)} \quad \text{pour } V = \langle T \rangle \quad \mathbf{3-116}$$

Pour ne pas alourdir les notations dans la suite, nous confondrons les quantités S_y et S_y^* en omettant les *.

3.3.3 DISCRETISATION DU PROBLEME

Dans cette partie, le problème est discrétisé en temps et en espace. Ainsi le système d'équations aux dérivées partielles est transformé en un système d'équations algébriques linéaires. Les choix d'une discrétisation de type différences finies pour le temps et de type volumes finis pour l'espace sont faits.

3.3.3.1 Discrétisation temporelle

3.3.3.1.a Equations aux dérivées partielles

Comme le système d'équations choisi est un système instationnaire, afin de pouvoir observer les régimes transitoires lors d'une perturbation des conditions opératoires, il faut dans un premier temps proposer une discrétisation temporelle des équations. L'obtention d'un système d'équations algébriques linéaires à partir d'un système d'équations aux dérivées partielles à coefficients non linéaires impose un schéma semi-implicite.

L'estimation de la quantité S à l'instant $t = t^n$ est notée S^n , S désignant une inconnue à calculer ou une fonction des inconnues à calculer.

La discrétisation temporelle de l'équation aux dérivées partielles (3-96), via le schéma semi-implicite choisi, donne :

$$\sum_{U \in E_U} \alpha_{V,U}^n \frac{U^{n+1} - U^n}{\Delta t^n} + \nabla \cdot \left[\vec{\beta}_V^n - \sum_{U \in E_U} \beta_{V,U}^n \cdot \nabla U^{n+1} \right] = 0 \quad V \in E_V \quad \text{3-117}$$

où Δt^n désigne le pas de temps entre les instants t^n et t^{n+1} .

Pour les conditions aux limites (3-97), les flux dans l'environnement sont explicites :

$$\left[\vec{\beta}_V^n - \sum_{U \in E_U} \beta_{V,U}^n \cdot \nabla U^{n+1} \right] \cdot \vec{n} = \vec{F}_V^{\text{ext}^n} \cdot \vec{n} \quad V \in E_V \quad \text{3-118}$$

3.3.3.1.b Equations algébriques

Les « constantes » d'équilibre chimique des équations algébriques non-linéaires du système (3-22 à 3-24) sont en réalité dépendantes de la température. Elles sont évaluées à t^n , c'est-à-dire de manière explicite. Les autres termes sont implicites :

$$\langle Ke_{1,L} \rangle^{L^n} = \frac{\langle a_{H+L} \rangle^{L^{n+1}} \langle a_{OH-L} \rangle^{L^{n+1}}}{\langle a_{H_2O_L} \rangle^{L^{n+1}}} \quad 3-119$$

$$\langle Ke_{2,L} \rangle^{L^n} = \frac{\langle a_{HCO_3-L} \rangle^{L^{n+1}} \langle a_{H+L} \rangle^{L^{n+1}}}{\langle a_{CO_2L} \rangle^{L^{n+1}} \langle a_{H_2O_L} \rangle^{L^{n+1}}} \quad 3-120$$

$$\langle Ke_{3,L} \rangle^{L^n} = \frac{\langle a_{H+L} \rangle^{L^{n+1}} \langle a_{CO_3-L} \rangle^{L^{n+1}}}{\langle a_{HCO_3-L} \rangle^{L^{n+1}}} \quad 3-121$$

3.3.3.2 Discrétisation spatiale

3.3.3.2.a Equations aux dérivées partielles

La discrétisation spatiale des équations aux dérivées partielles est effectuée par la méthode des volumes finis. Cette technique, très classique, n'est pas détaillée. L'essentiel de la méthode est par exemple expliqué dans Patankar (1980).

Le principe est, dans un premier temps, d'associer à chaque point (ou nœud) de discrétisation un volume (ou maille) le contenant. Il existe deux façons de placer les volumes autour des points choisis. La première consiste à définir d'abord les points du maillage puis à placer les surfaces de contrôle au milieu de deux points avoisinants. Dans ce cas-là, les points ne sont pas situés aux centres géométriques des volumes qui les entourent. La deuxième méthode consiste à commencer par dessiner les volumes et ensuite à placer les points du maillage aux centres géométriques des volumes. Dans ce cas-là, les surfaces de contrôle ne sont pas forcément au milieu de deux points avoisinants. Pour un maillage régulier, ces deux pratiques deviennent identiques. Nous avons choisi d'utiliser la deuxième méthode. En effet, dans le cas de la première, la valeur de la propriété évaluée au point i n'est pas nécessairement représentative de l'ensemble du volume, le point i n'étant pas au centre géométrique. Cependant, on note que cette méthode est moins précise dans l'évaluation des dérivées. Un exemple de maillage est présenté sur la Figure 3-6.

Le nombre de nœuds suivant r est noté N_r et le nombre de nœuds suivant z est noté N_z . Le nombre nœuds total du maillage est noté NN avec :

$$NN = N_r N_z \quad 3-122$$

Dans un second temps, les équations (3-117) issus de la discrétisation en temps sont intégrées sur le volume défini autour du point i . L'application de la formule de la divergence fait apparaître les flux aux surfaces, précisément les termes sous la divergence des équations (3-117) :

$$\left[\underbrace{\vec{\beta}_V^n}_{\text{Convection mathématique}} - \underbrace{\sum_{U \in E_U} \beta_{V,U}^n \cdot \nabla U^{n+1}}_{\text{Diffusion mathématique}} \right] \cdot \vec{n} \quad V \in E_V \quad \mathbf{3-123}$$

Pour un volume interne, i.e. sans surface coïncidente avec la surface du milieu, les gradients aux surfaces des termes de type diffusif au sens mathématique sont estimés par différences finies centrées. Les coefficients devant ces gradients sont évalués aux surfaces par une interpolation linéaire entre les valeurs aux nœuds de part et d'autre de la surface considérée. Enfin, un schéma « upwind » ou « amont » sur les termes convectifs au sens mathématique est classiquement retenu pour une meilleure stabilité numérique.

Pour un volume coïncident avec une des surfaces du milieu (ou deux surfaces pour les volumes situés aux coins du domaine), la méthode fait apparaître les valeurs des flux (3-123) à la surface. Ces flux sont alors remplacés par leurs valeurs connues $\vec{F}_V^{\text{ext}^n} \cdot \vec{n}$ à la limite, comme l'indique la relation (3-118).

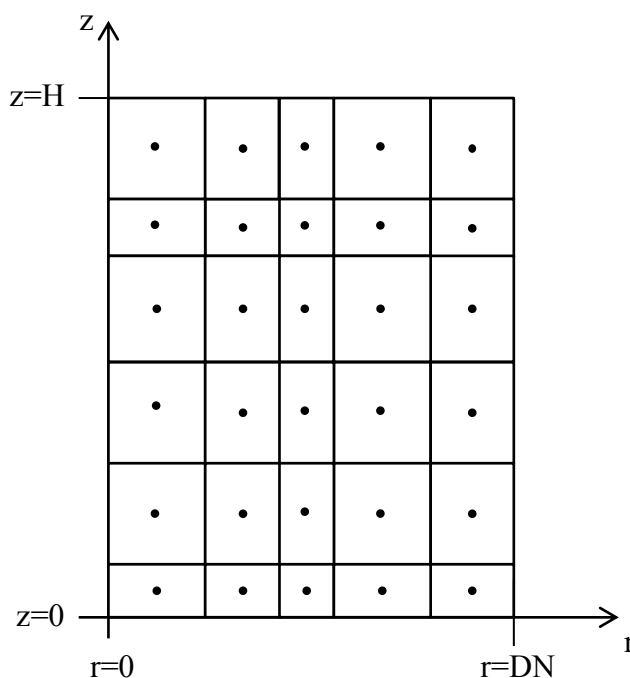


Figure 3-6 : Exemple de maillage non régulier du tronçon de garnissage (Nr=5, Nz=6)

La discrétisation en espace du système discrétisé en temps (3-117) aboutit finalement au système matriciel suivant :

$$\sum_{U \in E_U} [A_{V,U}]^n \underline{U}^{n+1} = \underline{B}_V^n \quad V \in E_V \quad \mathbf{3-124}$$

Les matrices $[A_{V,U}]^n$ sont de dimension (NN x NN). Chacune de ces matrices est structurée de la même manière, c'est-à-dire, penta-diagonales par bande symétrique.

$$[A_{V,U}]^n = \begin{array}{ccccc} \begin{array}{c} A_{V,U_{1,1}}^{n+1} \\ A_{V,U_{2,1}}^{n+1} \\ 0 \\ A_{V,U_{1+Nr,1}}^{n+1} \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} A_{V,U_{1,2}}^{n+1} \\ \\ \\ 0 \\ \\ \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ \\ \\ 0 \\ \\ \end{array} & \begin{array}{c} A_{V,U_{1,1+Nr}}^{n+1} \\ \\ \\ \\ A_{V,U_{NN,NN-1}}^{n+1} \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ \\ \\ 0 \\ A_{V,U_{NN,NN}}^{n+1} \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ \\ \\ 0 \\ \\ \end{array} & \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} & \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} & \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} & \begin{array}{c} A_{V,U_{NN-Nr,NN}}^{n+1} \\ 0 \\ A_{V,U_{NN-1,NN}}^{n+1} \\ A_{V,U_{NN,NN}}^{n+1} \end{array} \end{array}$$

$$V \in E_V ; U \in E_U \quad \mathbf{3-125}$$

Les variables indépendantes, U, sont soulignées pour préciser que ce sont des vecteurs de dimension NN.

$$\underline{U}^{n+1} = \begin{pmatrix} U_1^{n+1} \\ \vdots \\ U_i^{n+1} \\ \vdots \\ U_{NN}^{n+1} \end{pmatrix} \quad U \in E_U \quad \mathbf{3-126}$$

U_i^{n+1} , désigne la valeur de la variable indépendante U au nœud i à l'instant t^{n+1} .

Le vecteur au second membre, \underline{B}_V^n , est également de dimension NN.

$$\underline{B}_V^n = \begin{pmatrix} B_{V_1}^n \\ \vdots \\ B_{V_i}^n \\ \vdots \\ B_{V_{NN}}^n \end{pmatrix} \quad V \in E_V \quad \mathbf{3-127}$$

Il prend en compte les conditions aux limites, $\vec{F}_V^{ext_i^n}$, les termes gravitaires, $\vec{\beta}_{V_i}^n$, apparaissant dans l'équation (3-117) et les variables indépendantes à l'instant n , U_i^n , issus de la discrétisation temporelle.

3.3.3.2.b Equations algébriques

La discrétisation spatiale des équations algébriques non linéaires (3-119 à 3-121) consiste simplement à les exprimer en chaque nœud :

$$\langle Ke_{1,L} \rangle_i^{L^n} = \frac{\langle a_{H+L} \rangle_i^{L^{n+1}} \langle a_{OH-L} \rangle_i^{L^{n+1}}}{\langle a_{H_2O_L} \rangle_i^{L^{n+1}}} \quad i = 1, NN \quad \mathbf{3-128}$$

$$\langle Ke_{2,L} \rangle_i^{L^n} = \frac{\langle a_{HCO_3-L} \rangle_i^{L^{n+1}} \langle a_{H+L} \rangle_i^{L^{n+1}}}{\langle a_{CO_2L} \rangle_i^{L^{n+1}} \langle a_{H_2O_L} \rangle_i^{L^{n+1}}} \quad i = 1, NN \quad \mathbf{3-129}$$

$$\langle Ke_{3,L} \rangle_i^{L^n} = \frac{\langle a_{H+L} \rangle_i^{L^{n+1}} \langle a_{CO_3-L} \rangle_i^{L^{n+1}}}{\langle a_{HCO_3-L} \rangle_i^{L^{n+1}}} \quad i = 1, NN \quad \mathbf{3-130}$$

3.3.4 METHODE DE RESOLUTION ET REARRANGEMENT NUMERIQUE

Dans cette partie, la méthode de résolution des systèmes linéaires et non-linéaires ainsi que le couplage entre les deux est présenté. De plus, la méthode numérique de gestion du pas de temps, mise en place dans le but d'améliorer la rapidité et la stabilité du code de calcul, est explicitée.

3.3.4.1 Organisation de la résolution

Le système discrétisé à résoudre est composé de $(v \times NN)$ équations linéaires (3-124) et $(w \times NN)$ équations non-linéaires (3-128 à 3-130).

Afin d'améliorer la lisibilité de cette partie, tout en présentant une méthodologie générale adaptable à un nombre variable d'espèces et/ou de réactions, chaque inconnue U ($U \in E_U$) du problème est notée U_k ($k = 1, u$) en respectant les associations du tableau 3-2.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
U_k	$\langle \rho_{N_2G} \rangle$	$\langle \rho_{O_2L} \rangle$	$\langle \rho_{H_2O_L} \rangle$	$\langle \rho_{CO_2L} \rangle$	$\langle \rho_{H+L} \rangle$	$\langle \rho_{Na+L} \rangle$	$\langle T \rangle$	$\langle \rho_{OH-L} \rangle$	$\langle \rho_{HCO_3-L} \rangle$	$\langle \rho_{CO_3-L} \rangle$
	E _V							E _W		
	E _U									

Tableau 3-2 : Notations des inconnues pour le paragraphe 3.3.4

En tenant compte du tableau de notations (tableau 3-2), le système d'équations algébriques linéaires a une structure par bloc schématisée sur la Figure 3-7.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccccc}
 & \text{NN} & \text{2 NN} & & \text{v NN} & & \text{(v + w) NN} \\
 \text{NN} & [A_{U_1,U_1}]^n & [A_{U_1,U_2}]^n & \dots & [A_{U_1,U_v}]^n & \dots & [A_{U_1,U_u}]^n \\
 \text{2 NN} & [A_{U_2,U_1}]^n & [A_{U_2,U_2}]^n & & & & \vdots \\
 & \vdots & & \ddots & & & \vdots \\
 \text{v NN} & [A_{U_v,U_1}]^n & \dots & \dots & [A_{U_v,U_v}]^n & \dots & [A_{U_v,U_u}]^n
 \end{array} \\
 \\
 [D]^n & = & \begin{array}{c} \underline{U}_1^{n+1} \\ \underline{U}_2^{n+1} \\ \vdots \\ \underline{U}_v^{n+1} \\ \vdots \\ \underline{U}_u^{n+1} \end{array} & = & \begin{array}{c} \underline{B}_{U_1}^n \\ \underline{B}_{U_2}^n \\ \vdots \\ \underline{B}_{U_v}^n \end{array} \\
 \end{array}$$

Figure 3-7 : Structure matricielle par bloc du système d'EDP

Chaque ligne de bloc correspond à la discrétisation d'une équation aux dérivées partielles associée à une inconnue V (V ∈ E_V). Chaque colonne de la matrice [D]ⁿ correspond à une variable indépendante U (U ∈ E_U). Le couplage entre les équations est représenté par les blocs extradiagonaux.

On souhaite conditionner le système d'équations linéaires de manière à calculer les inconnues V (V ∈ E_V). Pour cela, l'équation (3-124) est modifiée pour ne laisser que les inconnues à calculer par résolution des équations aux dérivées partielles à gauche de l'équation. Le système équivalent suivant, sous forme matricielle, est obtenu :

$$\sum_{U \in E_V} [A_{V,U}]^n \underline{U}^{n+1} = \underline{B}_V^n - \sum_{U \in E_W} [A_{V,U}]^n \underline{U}^{n+1} \quad V \in E_V \quad \mathbf{3-131}$$

La structure par bloc du système équivalent est schématisée sur la Figure 3-8, en introduisant les notations du tableau 3-2.

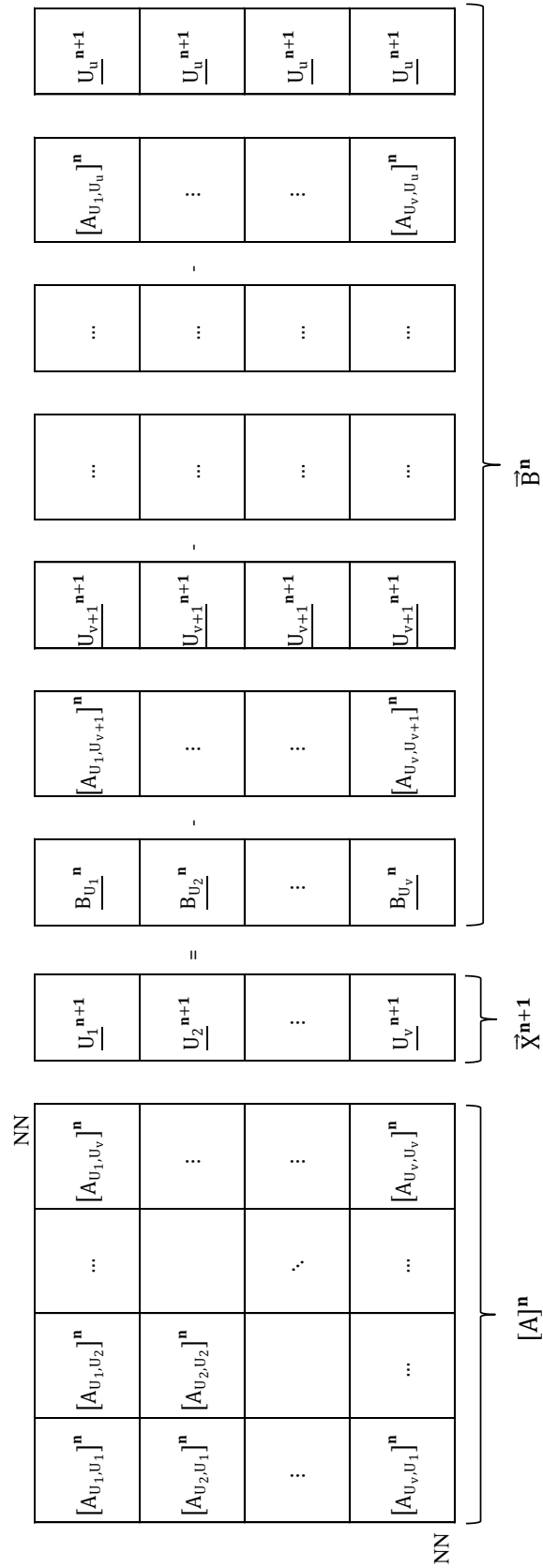


Figure 3-8 : Structure matricielle par bloc du système équivalent d'EDP

D'autre part, le système d'équations algébriques non-linéaires (3-128) à (3-130), en chacun des points \mathbf{i} du maillage, peut-être résumé de la manière suivante :

$$\begin{aligned} f_1(U_{v+1\mathbf{i}}^n, \dots, U_{u\mathbf{i}}^n) &= 0 \\ \vdots \\ f_w(U_{v+1\mathbf{i}}^n, \dots, U_{u\mathbf{i}}^n) &= 0 \end{aligned} \quad i = 1, NN \quad \mathbf{3-132}$$

où $\{U_{v+1\mathbf{i}}^n, \dots, U_{u\mathbf{i}}^n\}$ sont les w inconnues associées aux équations d'équilibres chimiques. Les expressions des fonctions, f_k ($k = 1, w$), sont données en ANNEXE III.

En tout point \mathbf{i} , ce système est mis sous la forme vectorielle suivante :

$$\vec{F}(U_{v+1\mathbf{i}}^n, \dots, U_{u\mathbf{i}}^n) = 0 \quad i = 1, NN \quad \mathbf{3-133}$$

\vec{F} est une fonction vectorielle de dimension w contenant les termes de gauche des équations du système (3-132) à résoudre au point \mathbf{i} :

$$\vec{F} = \begin{pmatrix} f_1(U_{v+1\mathbf{i}}^n, \dots, U_{u\mathbf{i}}^n) \\ \vdots \\ f_w(U_{v+1\mathbf{i}}^n, \dots, U_{u\mathbf{i}}^n) \end{pmatrix} \quad i = 1, NN \quad \mathbf{3-134}$$

La résolution du problème impose donc à la fois la résolution du système d'équations linéaires (3-131) et la résolution du système d'équations non-linéaires (3-133). Pour cela, la stratégie suivante est mise en œuvre.

On se place à un instant t^n où l'ensemble des inconnues U est connu en tous points \mathbf{i} du maillage.

- Dans un premier temps, les v équations aux dérivées partielles discrétisées, mises sous la forme du système linéaire équivalent donné par l'équation (3-131), sont résolues à l'aide d'une méthode de résolution de systèmes linéaires, dans notre cas Gauss Seidel par bloc. Ainsi, les inconnues V ($V \in E_V$) sont connues en tout point du maillage à l'instant t^{n+1} .
- Dans un second temps, les w équations d'équilibres chimiques, mises sous la forme du système (3-133), sont résolues par une méthode de résolution de systèmes non linéaires en utilisant les valeurs des inconnues V , à l'instant t^{n+1} , calculées précédemment. La méthode retenue dans notre cas est celle de Newton-Raphson. Les inconnues W ($W \in E_W$) sont alors connues en tout point du maillage à l'instant t^{n+1} .

Un processus itératif entre ces deux étapes a été testé sans influence notable sur les résultats, mais très couteux en temps de calcul. Il n'a donc pas été retenu.

La Figure 3-9 présente de façon schématique l'organisation de la résolution du système d'équations. Le détail des deux méthodes de résolution (Gauss Seidel par bloc et Newton-Raphson) est donné au paragraphe suivant.

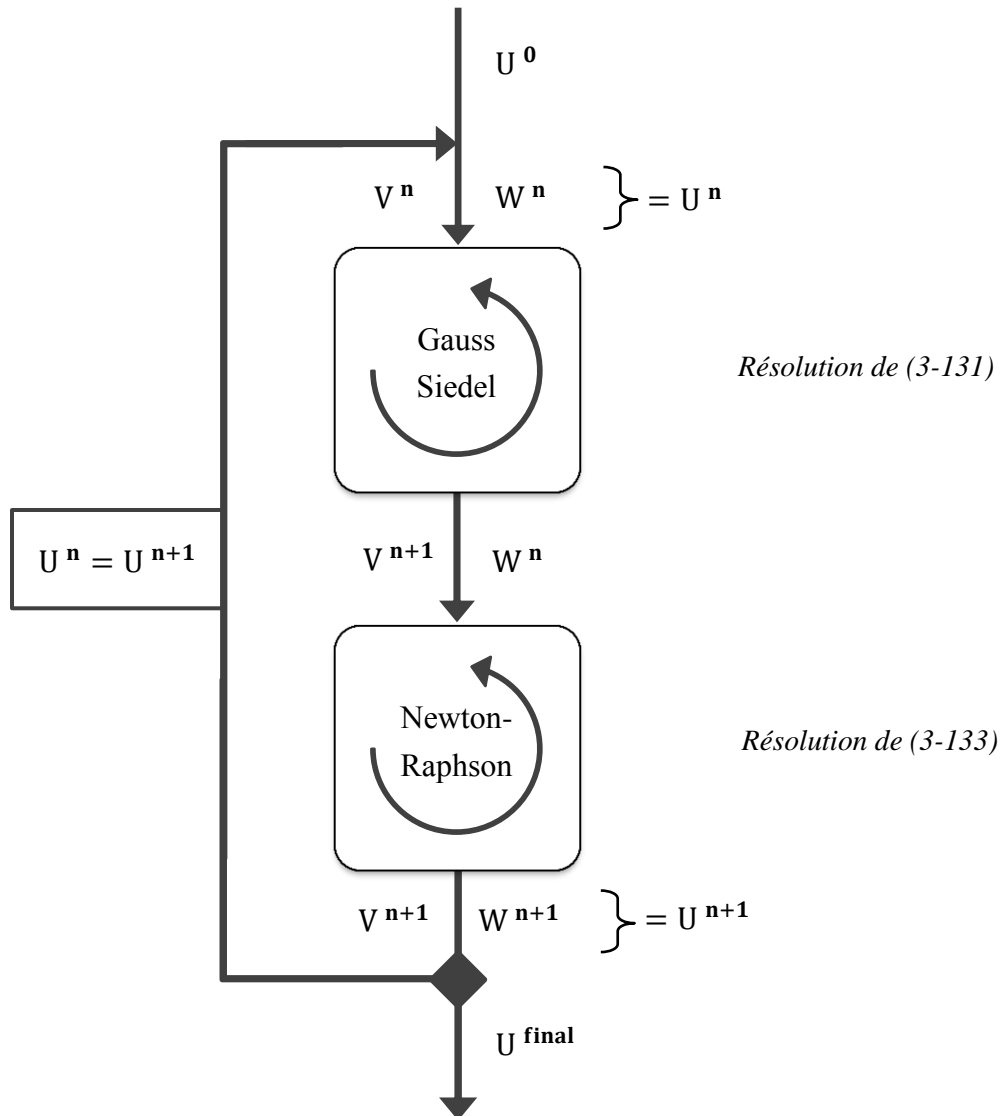


Figure 3-9 : Organisation de la résolution

3.3.4.2 Résolution des systèmes

3.3.4.2.a Gauss-Seidel par bloc

Pour la résolution des équations aux dérivées partielles après discrétisation, une méthode itérative de type Gauss Seidel par bloc est choisie. Cette méthode permet de prendre en compte aux mieux le fort couplage qui existe entre les équations par une résolution simultanée plutôt que séquentielle (Couture (1995)). Cette méthode est décrite ci-dessous.

Tout d'abord, en suivant les notations du tableau 3-2, les valeurs des vecteurs des v inconnues V ($V \in E_V$) à la $it^{\text{ième}}$ itération de la méthode sont notées \underline{U}_k^{it} :

$$\underline{U}_k^{it} = \begin{pmatrix} U_{k1}^{n+1} \\ \vdots \\ U_{ki}^{n+1} \\ \vdots \\ U_{kNN}^{n+1} \end{pmatrix} \quad k = 1, v \quad \text{3-135}$$

- La méthode est initialisée avec la solution de l'itération en temps précédente :

$$\underline{U}_k^0 = \underline{U}_k^n \quad k = 1, v \quad \text{3-136}$$

- Le processus itératif consiste à résoudre successivement v systèmes ($NN \times NN$) à l'aide d'une méthode LU. Une itération comprend donc :

- ✓ pour la première variable U_1 , la résolution du système ($NN \times NN$) suivant,

$$[A_{U_1, U_1}]^n \underline{U}_1^{it+1} = \underline{B}_{U_1}^n - \sum_{l=2}^{l=v} [A_{U_1, U_l}]^n \underline{U}_l^{it} - \sum_{w=v+1}^{w=u} [A_{U_1, U_w}]^n \underline{U}_w^n \quad \text{3-137}$$

- ✓ pour les $(v-2)$ variables U_k ($k = 2, v-1$) la résolution des $(v-2)$ systèmes ($NN \times NN$) suivants,

$$[A_{U_k, U_k}]^n \underline{U}_k^{it+1} = \underline{B}_{U_k}^n - \sum_{l=1}^{l=k-1} [A_{U_k, U_l}]^n \underline{U}_l^{it+1} - \sum_{l=k+1}^{l=v} [A_{U_k, U_l}]^n \underline{U}_l^{it} - \sum_{w=v+1}^{w=u} [A_{U_k, U_w}]^n \underline{U}_w^n \quad k = 2, v-1 \quad \text{3-138}$$

- ✓ pour la dernière variable U_v , la résolution du système ($NN \times NN$) suivant,

$$[A_{U_v, U_v}]^n \underline{U}_v^{it+1} = \underline{B}_{U_v}^n - \sum_{l=1}^{l=v-1} [A_{U_v, U_l}]^n \underline{U}_l^{it+1} - \sum_{w=v+1}^{w=u} [A_{U_v, U_w}]^n \underline{U}_w^n \quad \text{3-139}$$

Le détail des systèmes à résoudre est donné en ANNEXE IV.

- Le champ de valeurs des variables V ($V \in E_V$) au temps t^{n+1} est obtenu si le test de convergence suivant est réalisé :

$$\max_k \left(\frac{U_k^{it+1} - U_k^{it}}{U_k^{it}} \right) < \vartheta \ll 1 \quad k = 1, v \quad \text{3-140}$$

3.3.4.2.b Newton-Raphson

Pour la résolution des équations d'équilibres chimiques, une méthode de type Newton-Raphson est choisie. Le système (3-133) issu des équations (3-128) à (3-130) est un système non-linéaire de $(NN \times w)$ équations. La résolution est conduite nœud par nœud, ce qui se traduit par la résolution de NN systèmes contenant w équations non-linéaires pour les w valeurs au nœud des variables de E_W .

Les valeurs des inconnues W ($W \in E_W$) au nœud i à la $it^{ième}$ itération, en respectant les notations du tableau 3-2, sont notées U_{ki}^{it} ($k = v + 1, u$).

- La méthode est initialisée avec la solution de l'itération en temps précédente :

$$U_{ki}^0 = U_{ki}^n \quad k = v + 1, u \quad \mathbf{3-141}$$

- Le système linéaire suivant est résolu :

$$[J(U_{v+1i}^{it}, \dots, U_{ui}^{it})] \begin{pmatrix} \delta U_{v+1i}^{it} \\ \vdots \\ \delta U_{ui}^{it} \end{pmatrix} = -\vec{F}(U_{v+1i}^n, \dots, U_{ui}^n) \quad \mathbf{3-142}$$

où $[J(U_{v+1i}^{it}, \dots, U_{ui}^{it})]$ est la matrice jacobienne du système. Celle-ci est composée des dérivées partielles de \vec{F} par rapport aux inconnues. Les composantes de la matrice jacobienne sont calculées de manière analytique. Leurs expressions sont données en ANNEXE III.

- Une nouvelle estimation des variables est obtenue à partir de la formule suivante :

$$U_{ki}^{it+1} = U_{ki}^{it} + \delta U_{ki}^{it} \quad k = v + 1, u \quad \mathbf{3-143}$$

- Le champ de valeurs des variables W ($W \in E_W$) au temps t^{n+1} est obtenu si le test de convergence suivant est réalisé :

$$\sum_{l=1}^{l=w} |F_l| < \vartheta' \ll 1 \quad \mathbf{3-144}$$

3.3.4.3 Gestion du pas de temps

Finalement, afin d'augmenter la stabilité numérique et le temps de calcul, une méthode de gestion du pas de temps est implémentée. En effet, considérer un pas de temps Δt constant oblige à adopter un pas de temps très petit car il existe des périodes de fort couplage entre les équations. Durant ces périodes, les blocs extradiagonaux du système matriciel (3-131), issus du couplage,

prennent de l'importance par rapport aux blocs diagonaux. Consécutivement, le conditionnement du système, globalement proportionnel à la dominance de la diagonale, se dégrade. La convergence de la méthode itérative de résolution Gauss Seidel par blocs nécessite plus d'itérations, voire n'est pas assurée. La solution passe alors par un choix de pas de temps plus petit. Ainsi, l'influence des termes des blocs extradiagonaux et des extradiagonales des blocs diagonaux, proportionnels au pas, diminue. La diagonale, indépendante de Δt , et le conditionnement sont renforcés.

Dans ce contexte, conduire la simulation à Δt constant se révèle trop coûteux en temps CPU. Un algorithme à pas variable est donc implanté. Le principe de la méthode, déjà mise en œuvre ailleurs (Couture (1995) ; Porras Rey (2005) ; Deydier (2012)), est le suivant : à chaque instant, le pas de temps est ajusté au mieux (le plus grand possible) afin que le conditionnement du système soit suffisant pour que la convergence soit assurée en un nombre fixe d'itérations. Concrètement, la procédure décrite ci-dessous est mise en place.

Le nombre d'itérations limites pour la méthode de résolution est noté $niter_{max}$. On se place au $n^{ième}$ incrément en temps tel que : $t^{n+1} = t^n + \Delta t^n$ avec la stratégie suivante pour le choix du pas de temps au cours de la simulation.

- Si au bout de $niter_{max}$ la convergence n'est toujours pas obtenue alors :
 - ✓ la simulation est stoppée,
 - ✓ la simulation est reprise à l'instant précédent t^n avec $\Delta t^n = \Delta t^n / 2$.
- Si au bout de $niter < niter_{max}$ la convergence est obtenue, un facteur $\gamma(niter)$, compris entre 1 et 2 et inversement proportionnel à $niter$ est calculé.
 - ✓ $\Delta t^{n+1} = \gamma(niter) \Delta t^n$.

Ce calcul n'est effectué que si le pas de temps n'a pas évolué au cours des 50 incréments en temps précédents.

La Figure 3-10 présente l'évolution de $\gamma(niter)$ tout en résumant la procédure mise en place pour gérer le pas de temps.

Cette méthode présente les avantages suivants :

- aucun calcul supplémentaire lors de la mise en œuvre de la méthode,
- limitation du nombre d'itérations inutiles à $niter_{max}$ lors de la divergence.

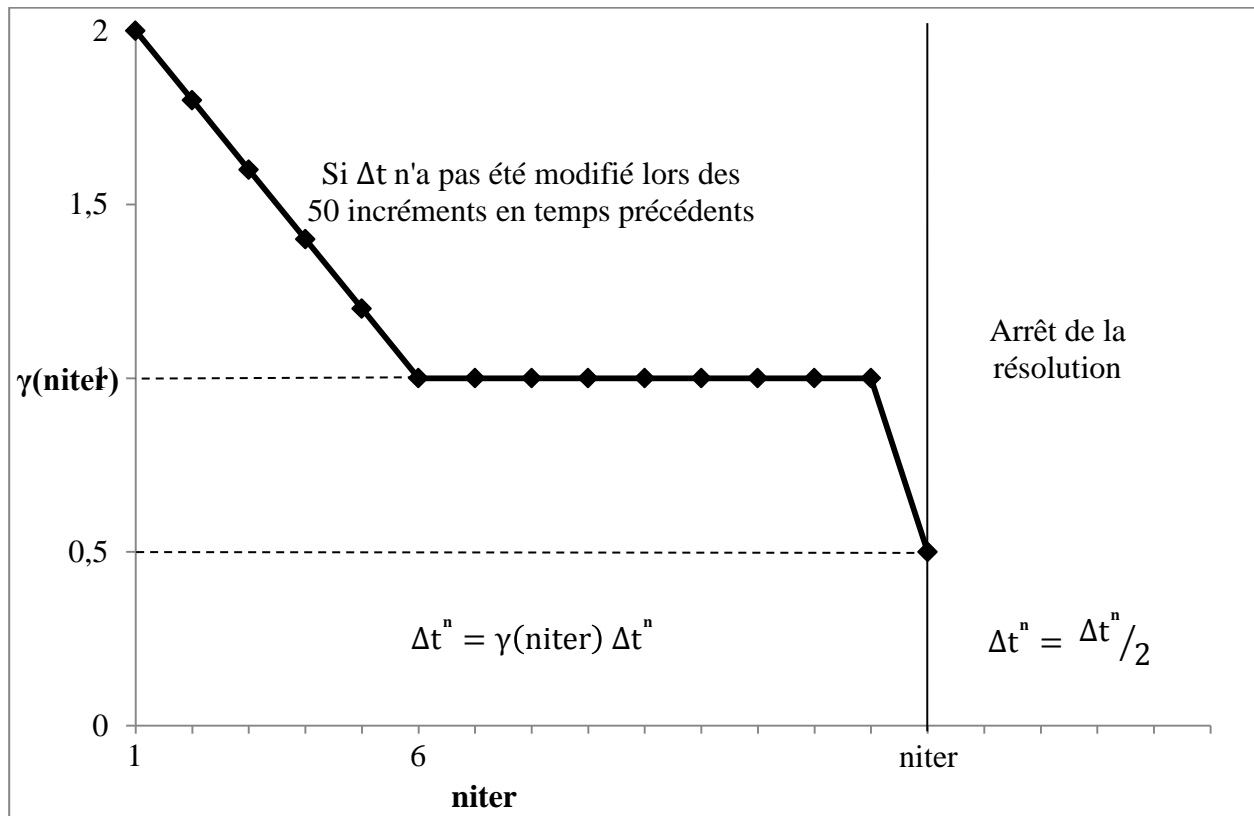


Figure 3-10 : Schéma de la gestion du pas de temps

La démarche adoptée pour la résolution numérique du système final d'équation développé dans la deuxième partie de ce chapitre a été présentée. Elle permet le passage aux simulations qui font l'objet de la prochaine partie.

3.4 SIMULATIONS

Dans cette partie, les résultats de plusieurs simulations sont présentés et analysés. Dans un premier temps les différents paramètres de simulation sont donnés. Ensuite, trois simulations sont conduites afin de montrer l'impact de différentes perturbations des conditions aux limites sur les résultats. Une dernière simulation permet de montrer l'influence d'un paramètre interne, la porosité, sur les résultats en régime permanent.

La première simulation est effectuée dans des conditions de fonctionnement standards d'une colonne pilote de laboratoire. Ainsi, la hauteur du garnissage correspond à une hauteur de colonne sans zones de recentrage. Les vitesses d'alimentation liquide et gazeuse utilisées sont proches des conditions réelles. La condition initiale de cette simulation permet d'étudier l'évolution des variables au sein de la colonne pour un état stationnaire. Cette condition initiale

correspond à un régime permanent pour un jeu de conditions aux limites donné. Une perturbation de la température est ensuite apportée à la limite supérieure afin d'illustrer le régime transitoire. Les deux simulations suivantes permettent de montrer l'impact d'une modification des conditions de fonctionnement de la colonne sur les variables du problème. Pour la simulation 2, c'est la concentration en soude dans le liquide entrant qui est modifiée tandis que pour la simulation 3, un flux de chaleur est imposé sur la paroi latérale précédemment isolée. La simulation 4 montre l'influence d'un paramètre interne, la porosité, sur les résultats en régime permanent. Pour des raisons numériques de temps de calcul et également d'observation des phénomènes, nous avons fait le choix de diminuer à la fois la hauteur du garnissage et les vitesses d'alimentation pour ces trois simulations.

Il convient de préciser ici qu'aucun traitement numérique gérant l'éventuelle disparition d'une ou plusieurs espèces liquides ou gazeuses au cours de la simulation n'est à l'heure actuelle implanté dans le code. Il s'est avéré lors de la réalisation des simulations que pour certains jeux de conditions aux limites, la valeur de la concentration massique du CO_2 , consommé par un équilibre fortement déplacé de la réaction 2, tendait normalement vers zéro. Les erreurs d'arrondis et autres oscillations numériques impliquaient alors des valeurs négatives provoquant la divergence du calcul. L'adimensionnement des équations ne suffit pas à résoudre le problème. Une méthodologie de gestion de la disparition d'un composant tout en lui laissant la possibilité de réapparaître plus tard par transport ou réaction est proposée dans la partie « perspective » à la fin du document. La persistance de ce problème limite donc le domaine de variations des conditions aux limites. En effet, toute évolution favorable à la disparition totale du CO_2 doit être modérée : augmentation de la température, augmentation de la concentration de soude en entrée liquide, diminution de la quantité de CO_2 en entrée gazeuse.

Dans la partie modélisation des conditions aux limites de ce chapitre (§ 3.2.3), deux choix possibles pour exprimer le scalaire $\vec{v}_G \cdot \vec{n}$ à la surface supérieure ont été présentés. Le premier consistait à exploiter la conservation de la masse de diazote et le second à imposer la pression extérieure. Dans l'ensemble de cette partie, nous avons fait le choix d'exprimer le scalaire $\vec{v}_G \cdot \vec{n}$ à l'aide de la conservation de la masse de diazote (3-63).

3.4.1 PARAMETRES DE SIMULATION

Le système d'équations qui compose notre modèle (§ 3.2) fait apparaître un certain nombre de paramètres. Ce paragraphe détaille les différentes valeurs retenues pour les simulations.

3.4.1.1 Paramètres chimiques

3.4.1.1.a Constantes d'équilibres chimiques

La phase liquide est le siège de trois réactions chimiques. On rappelle que ces réactions sont instantanément équilibrées. Les équations d'équilibres chimiques associées aux réactions (3-22 à 3-24) font intervenir trois constantes d'équilibres, une par réaction. Les constantes d'équilibres chimiques sont des fonctions de la température. Elles s'écrivent sous la forme :

$$\langle Ke_{r,L} \rangle^L = \exp \left(a_r + \frac{b_r}{\langle T \rangle} + c_r \ln(\langle T \rangle) \right) (M_{H_2O})^{d_r} \quad r = 1,3 \quad \mathbf{3-145}$$

Les valeurs des coefficients a_r , b_r , c_r et d_r ($r = 1,3$) sont données en ANNEXE V.

3.4.1.1.b Constantes d'équilibre liquide/gaz

Le système considéré comporte trois espèces transférables pour lesquelles l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse est écrit : H_2O (solvant), O_2 (gaz dissous) et CO_2 (gaz dissous).

Pour le solvant, l'équilibre liquide/gaz est donné par la loi de Raoult (3-46). Cette loi fait intervenir la pression de saturation qui est une fonction de la température. Soit :

$$\langle P_{H_2O}^{sat} \rangle^G = \exp \left(A + \frac{B}{\langle T \rangle} + C \ln(\langle T \rangle) + D \langle T \rangle^E \right) \quad \mathbf{3-146}$$

Les valeurs des coefficients A , B , C , D et E sont données en ANNEXE V.

Pour les gaz dissous, l'équilibre liquide/gaz est donné par la loi de Henry (3-47). Cette loi fait intervenir la constante de Henry qui est également une fonction de la température. Soit :

$$\langle \mathcal{H}_A \rangle^G = \exp \left(A_A \left(\frac{T^{ref}}{\langle T \rangle} \right)^3 + B_A \left(\frac{T^{ref}}{\langle T \rangle} \right)^2 + C_A \left(\frac{T^{ref}}{\langle T \rangle} \right) + D_A \right) \quad A = O_2, CO_2 \quad \mathbf{3-147}$$

Les valeurs des coefficients A_A , B_A , C_A et D_A ($A = O_2, CO_2$) sont données en ANNEXE V.

3.4.1.2 Masse volumique liquide

La phase liquide est majoritairement composée d'eau liquide dans laquelle sont dissous des espèces gazeuses et des solutés. Nous avons vu dans la partie modélisation de ce chapitre (§ 3.2)

qu'en première approximation la masse volumique de la phase liquide est considérée comme constante et égale à celle de l'eau :

$$\langle \rho_L \rangle^L = 1000 \text{ kg. m}^{-3} \quad \mathbf{3-148}$$

3.4.1.3 Porosité

L'ordre de grandeur de la porosité est fixé, de façon générale pour les simulations, à partir des données disponibles dans la littérature (Billet (1995)) :

$$\varepsilon = 0,9 \quad \mathbf{3-149}$$

Pour la simulation 4, elle prend la valeur 0,8.

3.4.1.4 Enthalpies

- Enthalpies liquides

Les enthalpies des constituants dans la phase liquide sont données par les relations (3-35) pour le solvant et (3-37) pour les solutés. Dans les deux cas, l'expression des enthalpies liquides fait apparaître d'une part les enthalpies de formation et d'autre part les capacités calorifiques molaires liquides. Les premières sont des constantes dont les valeurs sont données en ANNEXE V. Les secondes sont des fonctions de la température :

$$\langle C_{p_{H_2O_L}}^0 \rangle^L = \mathcal{A}_{H_2O_L} + \mathcal{B}_{H_2O_L} \langle T \rangle + \mathcal{C}_{H_2O_L} \langle T \rangle^2 + \mathcal{D}_{H_2O_L} \langle T \rangle^3 + \mathcal{E}_{H_2O_L} \langle T \rangle^4 \quad \mathbf{3-150}$$

et,

$$\langle C_{p_{A_L}}^{0,\infty} \rangle^L = \mathcal{A}_{A_L} + \mathcal{B}_{A_L} \langle T \rangle + \mathcal{C}_{A_L} \langle T \rangle^2 + \mathcal{D}_{A_L} \langle T \rangle^3 + \mathcal{E}_{A_L} \langle T \rangle^4$$

$$A = O_2, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-151}$$

Les valeurs des coefficients \mathcal{A}_{A_L} , \mathcal{B}_{A_L} , \mathcal{C}_{A_L} , \mathcal{D}_{A_L} et \mathcal{E}_{A_L} ($A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}$) sont données en ANNEXE V.

- Enthalpies gazeuses

Les expressions des enthalpies des constituants dans la phase gazeuse, données par les relations (3-39) pour le solvant de la phase liquide et (3-41) pour les espèces uniquement présentes dans la phase gazeuse, font apparaître les capacités calorifiques molaires gazeuses. Celles-ci sont des fonctions de la température :

$$\langle C_{P_{AG}}^{GP} \rangle^G = \mathcal{A}_{AG} + \mathcal{B}_{AG} \langle T \rangle + \frac{\mathcal{C}_{AG}}{\langle T \rangle^2} \quad A = N_2, H_2O \quad \mathbf{3-152}$$

Les valeurs des coefficients \mathcal{A}_{AG} , \mathcal{B}_{AG} , et \mathcal{C}_{AG} ($A = N_2, H_2O$) sont données en ANNEXE V.

De plus, l'expression de l'enthalpie gazeuse du solvant fait apparaître la chaleur latente de vaporisation qui est également une fonction de la température :

$$\Delta H_{LV,H_2O}^0 = \mathcal{A} \left(1 - \frac{\langle T \rangle}{T_{crit}} \right)^{\mathcal{B} + \mathcal{C} \frac{\langle T \rangle}{T_{crit}} + \mathcal{D} \left(\frac{\langle T \rangle}{T_{crit}} \right)^2} \quad \mathbf{3-153}$$

Les valeurs des coefficients \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} et \mathcal{D} sont données en ANNEXE V.

3.4.1.5 Viscosité dynamique

- Liquide

La phase liquide est majoritairement composée d'eau. En première approximation la viscosité dynamique de la phase liquide est prise égale à celle de l'eau pure. Les variations de température pour le procédé considéré sont faibles, c'est pourquoi nous négligerons la dépendance de la viscosité avec la température et considérerons la viscosité dynamique constante. Soit :

$$\mu_L = 0,001 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \mathbf{3-154}$$

- Gazeuse

La phase gazeuse est un mélange de diazote, de dioxygène, d'eau et de dioxyde de carbone. Les deux espèces majoritaires sont le diazote et le dioxygène. En première approximation, la viscosité dynamique de la phase gazeuse est supposée indépendante de la température et égale à celle de l'air. Soit à 293 K (Perry et Chilton (1973)) :

$$\mu_G = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \mathbf{3-155}$$

3.4.1.6 Paramètres de transport

3.4.1.6.a Conductivité thermique

Pour le calcul du tenseur de conductivité thermique effective, nous considérons le transport de chaleur par conduction isotrope. Le tenseur de conductivité thermique se réduit alors à un coefficient scalaire, λ_{eff} , de sorte que :

$$\underline{\underline{\lambda}}_{eff} = \lambda_{eff} \underline{\underline{I}} \quad \mathbf{3-156}$$

Au vu du manque d'information pour modéliser la conductivité thermique équivalente du milieu, on considère la contribution respective de chacune des phases dans le cas dit « parallèle » (Chenu (2007)). Ainsi en première approximation, la conductivité thermique effective est obtenue par pondération linéaire des conductivités thermiques de chaque phase au moyen de la fraction massique :

$$\lambda_{\text{eff}} = \varepsilon_S \lambda_S + \varepsilon_L \lambda_L + \varepsilon_G \lambda_G \quad \mathbf{3-157}$$

La phase solide est composée d'acier inoxydable. Sa conductivité thermique est égale à (Kruppa (2004)) :

$$\lambda_S = 16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad \mathbf{3-158}$$

Comme nous l'avons déjà précisé, la phase liquide est majoritairement composée d'eau liquide. De plus, les variations de température dans le cas de l'application considérée sont négligeables. En première approximation, la conductivité thermique de la phase liquide est donc choisie indépendante de la température et égale à celle de l'eau pure liquide à 293 K (Perry et Chilton (1973)). Soit :

$$\lambda_L = 0,61 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad \mathbf{3-159}$$

De même, la phase gazeuse est majoritairement composée d'air. Dans un premier temps, la conductivité thermique de la phase gazeuse est considérée comme constante et égale à celle de l'air à 293 K (Perry et Chilton (1973)) :

$$\lambda_G = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad \mathbf{3-160}$$

3.4.1.6.b Diffusion

Les flux diffusifs sont décrits par les équations (2-122). Les seconds membres de ces équations sont notés $\vec{J}_{A\alpha}$, A désignant l'espèce et α la phase. En tenant compte que :

- la diffusion est supposée isotrope (les tenseurs deviennent des scalaires),
- sont exclues des sommes sur X les espèces majoritaires, l'eau pour la phase liquide, le diazote pour la phase gaz,

il vient, pour la phase liquide,

$$\vec{J}_{AL} = -\langle \rho_L \rangle^L \sum_{X \neq \text{H}_2\text{O}} D_{AX,L}^{\text{eff}} \nabla \omega_{XL} \quad \begin{array}{l} A = \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-} \\ X \in \{\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}\} \end{array} \quad \mathbf{3-161}$$

et pour la phase gaz,

$$\vec{J}_{AG} = -\langle \rho_G \rangle^G \sum_{X \neq N_2} D_{AX,G}^{\text{eff}} \nabla \omega_{XG} \quad A = N_2, O_2, H_2O, CO_2 ; X \in \{O_2, H_2O, CO_2\} \quad 3-162$$

Dans ces relations, $\omega_{X\alpha}$ désigne la fraction massique locale de l'espèce X dans la phase α . Soit :

$$\omega_{X\alpha} = \frac{\langle \rho_{X\alpha} \rangle^\alpha}{\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha} \quad 3-163$$

L'équation (3-161) peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$\vec{J}_L = \begin{bmatrix} \vec{J}_{O_2L} \\ \vec{J}_{H_2OL} \\ \vec{J}_{CO_2L} \\ \vec{J}_{H^+L} \\ \vec{J}_{Na^+L} \\ \vec{J}_{OH^-L} \\ \vec{J}_{HCO_3^-L} \\ \vec{J}_{CO_3^{2-}L} \end{bmatrix} = -\langle \rho_L \rangle^L [D_L] \begin{bmatrix} \nabla \omega_{O_2L} \\ \nabla \omega_{CO_2L} \\ \nabla \omega_{H^+L} \\ \nabla \omega_{Na^+L} \\ \nabla \omega_{OH^-L} \\ \nabla \omega_{HCO_3^-L} \\ \nabla \omega_{CO_3^{2-}L} \end{bmatrix} \quad 3-164$$

avec la matrice de diffusion liquide, $[D_L]$, définie par,

$$[D_L] = \begin{bmatrix} D_{O_2O_2,L}^{\text{eff}} & D_{O_2CO_2,L}^{\text{eff}} & D_{O_2H^+,L}^{\text{eff}} & D_{O_2Na^+,L}^{\text{eff}} & D_{O_2OH^-,L}^{\text{eff}} & D_{O_2HCO_3^-,L}^{\text{eff}} & D_{O_2CO_3^{2-},L}^{\text{eff}} \\ D_{H_2OO_2,L}^{\text{eff}} & D_{H_2OCO_2,L}^{\text{eff}} & D_{H_2OH^+,L}^{\text{eff}} & D_{H_2ONa^+,L}^{\text{eff}} & D_{H_2OOH^-,L}^{\text{eff}} & D_{H_2OHCO_3^-,L}^{\text{eff}} & D_{H_2OCO_3^{2-},L}^{\text{eff}} \\ D_{CO_2O_2,L}^{\text{eff}} & D_{CO_2CO_2,L}^{\text{eff}} & D_{CO_2H^+,L}^{\text{eff}} & D_{CO_2Na^+,L}^{\text{eff}} & D_{CO_2OH^-,L}^{\text{eff}} & D_{CO_2HCO_3^-,L}^{\text{eff}} & D_{CO_2CO_3^{2-},L}^{\text{eff}} \\ D_{H^+O_2,L}^{\text{eff}} & D_{H^+CO_2,L}^{\text{eff}} & D_{H^+H^+,L}^{\text{eff}} & D_{H^+Na^+,L}^{\text{eff}} & D_{H^+OH^-,L}^{\text{eff}} & D_{H^+HCO_3^-,L}^{\text{eff}} & D_{H^+CO_3^{2-},L}^{\text{eff}} \\ D_{Na^+O_2,L}^{\text{eff}} & D_{Na^+CO_2,L}^{\text{eff}} & D_{Na^+H^+,L}^{\text{eff}} & D_{Na^+Na^+,L}^{\text{eff}} & D_{Na^+OH^-,L}^{\text{eff}} & D_{Na^+HCO_3^-,L}^{\text{eff}} & D_{Na^+CO_3^{2-},L}^{\text{eff}} \\ D_{OH^-O_2,L}^{\text{eff}} & D_{OH^-CO_2,L}^{\text{eff}} & D_{OH^-H^+,L}^{\text{eff}} & D_{OH^-Na^+,L}^{\text{eff}} & D_{OH^-OH^-,L}^{\text{eff}} & D_{OH^-HCO_3^-,L}^{\text{eff}} & D_{OH^-CO_3^{2-},L}^{\text{eff}} \\ D_{HCO_3^-O_2,L}^{\text{eff}} & D_{HCO_3^-CO_2,L}^{\text{eff}} & D_{HCO_3^-H^+,L}^{\text{eff}} & D_{HCO_3^-Na^+,L}^{\text{eff}} & D_{HCO_3^-OH^-,L}^{\text{eff}} & D_{HCO_3^-HCO_3^-,L}^{\text{eff}} & D_{HCO_3^-CO_3^{2-},L}^{\text{eff}} \\ D_{HCO_3^-O_2,L}^{\text{eff}} & D_{CO_3^{2-}CO_2,L}^{\text{eff}} & D_{CO_3^{2-}H^+,L}^{\text{eff}} & D_{CO_3^{2-}Na^+,L}^{\text{eff}} & D_{CO_3^{2-}OH^-,L}^{\text{eff}} & D_{CO_3^{2-}HCO_3^-,L}^{\text{eff}} & D_{CO_3^{2-}CO_3^{2-},L}^{\text{eff}} \end{bmatrix} \quad 3-165$$

De même pour la phase gaz, l'équation (3-162) peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$\vec{J}_G = \begin{bmatrix} \vec{J}_{N_2G} \\ \vec{J}_{O_2G} \\ \vec{J}_{H_2OG} \\ \vec{J}_{CO_2G} \end{bmatrix} = -\langle \rho_G \rangle^G [D_G] \begin{bmatrix} \nabla \omega_{O_2G} \\ \nabla \omega_{H_2OG} \\ \nabla \omega_{CO_2G} \end{bmatrix} \quad 3-166$$

avec la matrice de diffusion gazeuse, $[D_G]$, définie par,

$$[D_G] = \begin{bmatrix} D_{N_2O_2,G}^{\text{eff}} & D_{N_2H_2O,G}^{\text{eff}} & D_{N_2CO_2,G}^{\text{eff}} \\ D_{O_2O_2,G}^{\text{eff}} & D_{O_2H_2O,G}^{\text{eff}} & D_{O_2CO_2,G}^{\text{eff}} \\ D_{H_2OO_2,G}^{\text{eff}} & D_{H_2OH_2O,G}^{\text{eff}} & D_{H_2OCO_2,G}^{\text{eff}} \\ D_{CO_2O_2,G}^{\text{eff}} & D_{CO_2H_2O,G}^{\text{eff}} & D_{CO_2CO_2,G}^{\text{eff}} \end{bmatrix} \quad 3-167$$

• Coefficients de diffusion dans la phase liquide

En première approximation, les mécanismes diffusifs sont décrits par une loi de Fick pour toutes les espèces à l'exception de l'eau, espèce largement majoritaire. Pour cette dernière, les coefficients de diffusion sont déterminés afin d'assurer que la somme des flux diffusifs soit nulle, i.e. :

$$\vec{J}_{H_2O,L} = - \sum_{X \neq H_2O} \vec{J}_{X,L} \quad X \in \{O_2, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}\} \quad \mathbf{3-168}$$

On obtient ainsi la matrice de diffusion liquide suivante :

$$[D_L] = \begin{bmatrix} D_{O_2O_2,L}^{eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -D_{O_2O_2,L}^{eff} & -D_{CO_2CO_2,L}^{eff} & -D_{H^+H^+,L}^{eff} & -D_{Na^+Na^+,L}^{eff} & -D_{OH^-OH^-,L}^{eff} & -D_{HCO_3^-HCO_3^-,L}^{eff} & -D_{CO_3^{2-}CO_3^{2-},L}^{eff} \\ 0 & D_{CO_2CO_2,L}^{eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D_{H^+H^+,L}^{eff} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_{Na^+Na^+,L}^{eff} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{OH^-OH^-,L}^{eff} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{HCO_3^-HCO_3^-,L}^{eff} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{CO_3^{2-}CO_3^{2-},L}^{eff} \end{bmatrix} \quad \mathbf{3-169}$$

Les coefficients effectifs sont obtenus en pondérant les coefficients de diffusion au sein du mélange liquide par un facteur frein, inverse de la tortuosité, dépendant de la microstructure du milieu poreux. Faute de données, la valeur de la tortuosité a été choisie de façon arbitraire égale à l'inverse de la porosité ε . Soit :

$$D_{AA,L}^{eff} = \varepsilon [\varepsilon_L D_{AA,L}] \quad A = O_2, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-170}$$

Les concentrations des solutés dans la phase liquide sont faibles. La diffusion d'un soluté en particulier n'est pas influencée par la présence des autres solutés de la phase. Ainsi, les coefficients au sein du mélange, $D_{AA,L}$, sont assimilés aux coefficients de diffusion binaire du soluté A au sein du binaire (soluté A, espèce majoritaire H_2O).

Pour les espèces gazeuses dissoutes dans la phase liquide, O_2 et CO_2 , la corrélation suivante (valable pour les faibles concentrations) est utilisée (Wilke et Chang (1955)) :

$$D_{AA,L} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi_{H_2O} M_{H_2O})^{1/2} \langle T \rangle}{\mu_{H_2O} \nu_A^{0,6}} \quad A = O_2, CO_2 \quad \mathbf{3-171}$$

avec ϕ_{H_2O} , un paramètre associé au solvant ; μ_{H_2O} , la viscosité de l'eau et ν_A , le volume molaire de l'espèce A à son point normal d'ébullition. Les valeurs de ces paramètres sont données en ANNEXE V.

Pour les espèces ioniques, H^+ , Na^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , la corrélation suivante est utilisée (Lide (1994)) :

$$D_{AA,L} = \frac{R \lambda_A \langle T \rangle}{F^2 |z_A|} \quad A = H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-172}$$

avec λ_A , la conductivité molaire de l'ion A à dilution infinie ; F, la constante de Faraday et z_A la charge de l'ion A. Les valeurs de ces paramètres sont données en ANNEXE V.

- Coefficients de diffusion dans la phase gazeuse

La phase gazeuse est un mélange composé majoritairement de diazote. Consécutivement, en utilisant une approche identique à celle décrite pour la phase liquide, la diffusion s'exprime par une loi de Fick pour toutes les espèces à l'exception du diazote pour lequel les coefficients sont calculés afin d'assurer que la somme des flux diffusifs soit nulle, i.e. :

$$\vec{J}_{N_2,G} = - \sum_{X \neq N_2} \vec{J}_{X,G} \quad X \in \{O_2, H_2O, CO_2\} \quad \mathbf{3-173}$$

La matrice de diffusion gazeuse prend donc la forme :

$$[D_G] = \begin{bmatrix} -D_{O_2O_2,G}^{eff} & -D_{H_2OH_2O,G}^{eff} & -D_{CO_2CO_2,G}^{eff} \\ D_{O_2O_2,G}^{eff} & 0 & 0 \\ 0 & D_{H_2OH_2O,G}^{eff} & 0 \\ 0 & 0 & D_{CO_2CO_2,G}^{eff} \end{bmatrix} \quad \mathbf{3-174}$$

Comme pour le liquide, les coefficients effectifs sont obtenus en pondérant les coefficients de diffusion au sein du mélange gazeux par la porosité :

$$D_{AA,G}^{eff} = \varepsilon [\varepsilon_G D_{AA,G}] \quad A = O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{3-175}$$

Enfin, les coefficients au sein du mélange $D_{AA,G}$ sont approchés par les coefficients de diffusion binaire du composant A au sein du binaire (composant A, espèce majoritaire N_2).

La relation utilisée pour les calculer est la suivante (Fuller, et al. (1966)) :

$$D_{AA,G} = \frac{0,00143 \langle T \rangle^{1,75}}{\langle P_G \rangle^G M_{AN_2}^{1/2} [(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_{N_2}^{1/3}]^2} \quad A = O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{3-176}$$

avec,

$$M_{AN_2} = \frac{2}{(1/M_A) + (1/M_{N_2})} \quad A = O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{3-177}$$

Les valeurs des coefficients $(\sum v)_A$ ($A = N_2, O_2, H_2O, CO_2$) nécessaires au calcul des coefficients de diffusion dans la phase gazeuse sont données en ANNEXE V.

3.4.1.6.c Convection

- Perméabilités

Les équations de conservation de la quantité de mouvement pour les phases liquide et gazeuse ont été modélisées grâce à la loi de Darcy généralisée (2-125). Ces équations font apparaître les tenseurs de perméabilités relatives liquide et gaz, $\underline{\underline{k}}_L^r$ et $\underline{\underline{k}}_G^r$, et le tenseur de perméabilité intrinsèque, $\underline{\underline{k}}$. Lors de la résolution numérique du modèle, les perméabilités relatives sont considérées comme isotropes, de même que la perméabilité intrinsèque du garnissage. Ainsi :

$$\underline{\underline{k}}_L^r = k_L^r \underline{\underline{I}} \quad \mathbf{3-178}$$

$$\underline{\underline{k}}_G^r = k_G^r \underline{\underline{I}} \quad \mathbf{3-179}$$

et,

$$\underline{\underline{k}} = k \underline{\underline{I}} \quad \mathbf{3-180}$$

Comme il a été présenté plus tôt, les perméabilités relatives permettent de prendre en compte l'impact de la présence de l'une des deux phases sur l'autre. Il existe différentes corrélations permettant d'obtenir les valeurs des perméabilités relatives (Couture, et al. (1996)). Celles-ci sont des fonctions de la saturation, S , et prennent le plus souvent la forme suivante :

$$k_L^r = S^{nL} \quad \mathbf{3-181}$$

et,

$$k_G^r = (1 - S)^{nG} \quad \mathbf{3-182}$$

avec,

$$S = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \quad \mathbf{3-183}$$

Les exposants nL et nG sont des paramètres qui devraient être déterminés expérimentalement. En l'absence de données, nous les avons choisis de façon arbitraire comme étant égaux à 1. Ainsi :

$$k_L^r = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \quad \mathbf{3-184}$$

et,

$$k_G^r = 1 - \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \quad \mathbf{3-185}$$

Remarque : Dans un premier temps, une valeur de 3 avait été retenue pour nL et nG . Nous avons pu constater que celle-ci était trop contraignante. En effet pour cette valeur, lorsqu'une des deux phases est très fortement présente dans une zone du garnissage (sa fraction volumique tend vers la porosité) elle empêche presque complètement l'autre phase de « passer ». Or dans notre procédé, les deux phases circulent à contre-courant. Ceci implique que l'une des phases s'écoule vers l'extérieur du garnissage à l'endroit où l'autre arrive. Par exemple, le haut du tronçon de garnissage correspond à l'entrée du liquide et à la sortie du gaz. A cet endroit, si la quantité de liquide apporté augmente, la fraction volumique de liquide augmente également. Dans le cas où les valeurs de nL et nG sont trop contraignantes (égales à 3), il se produit un phénomène de « bouchon » dû à l'augmentation de la présence de la phase liquide qui empêche la phase gazeuse de s'écouler vers l'extérieur du garnissage (phénomène d'engorgement). Ce phénomène nous empêchait d'augmenter les vitesses d'alimentation des phases, c'est pourquoi des valeurs plus petites de nL et nG ont été retenues afin de permettre un meilleur écoulement.

La valeur de la perméabilité intrinsèque n'est pas connue dans le cas d'un garnissage vrac. Afin de déterminer un ordre de grandeur, la démarche suivante est adoptée. La perméabilité est évaluée en considérant que pour une vitesse d'alimentation liquide standard ($1.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, vitesse minimum des simulations) l'écoulement de la phase liquide dans la colonne est essentiellement gravitaire. La première étape consiste à exprimer la perméabilité intrinsèque à partir de la projection selon l'axe z de la loi de Darcy généralisée (2-125) dans laquelle le gradient de pression est éliminé. En tenant compte de (3-178) et (3-180), on obtient:

$$k = \frac{\varepsilon_L \mu_L}{k_L^r \langle \rho_L \rangle^L g} \langle \vec{v}_L \rangle^L \cdot \vec{e}_z \quad \mathbf{3-186}$$

La vitesse moyenne intrinsèque liquide est reliée à la vitesse d'alimentation en utilisant l'expression du flux liquide sur la surface supérieure (3-75 $\alpha = L$), la relation entre la moyenne de phase et la moyenne intrinsèque de phase (2-88), la sommation des hypothèses (3-72) en $z = H$, $\forall r$ et l'expression du flux liquide dans l'environnement (3-55). Ainsi, l'équation (3-186) devient :

$$k = \frac{\mu_L}{k_L^r \langle \rho_L \rangle^L g} \vec{v}_L^{\text{alimL}} \cdot \vec{e}_z \quad \mathbf{3-187}$$

La perméabilité relative liquide est remplacée par son expression (3-184) dans laquelle la fraction volumique liquide est choisie égale à la porosité, ce qui correspond à une valeur de perméabilité relative de 1 (milieu saturé en liquide) :

$$k = \frac{\mu_L}{\langle \rho_L \rangle^L g} \vec{v}_L^{\text{alimL}} \cdot \vec{e}_z \quad \text{3-188}$$

En remplaçant chaque variable par sa valeur, la valeur de perméabilité intrinsèque suivante est obtenue :

$$k = 10^{-10} \text{ m}^2 \quad \text{3-189}$$

Cette valeur de perméabilité intrinsèque permet d'assurer au moins l'écoulement gravitaire tant que la vitesse d'alimentation liquide est supérieure à la vitesse minimale fixée pour la calculer.

- Pression capillaire

La pression capillaire permet de relier la pression liquide à la pression gazeuse suivant la relation (2-126). En l'absence de données, cette relation est arbitraire. Elle est issue de la littérature pour un milieu poreux classique (Couture (1995)), adaptée pour être cohérente avec les niveaux de porosité du garnissage. Elle est donnée par la relation empirique suivante :

$$\langle P_c \rangle = 1,937 \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} + 0,2 \right) \exp \left(-3,785 \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} + 0,2 \right) \right) + 0,093 \left(1 - \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} + 0,2 \right) \right) \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} + 0,2 \right)^{-1,4} \quad \text{3-190}$$

3.4.2 SIMULATION 1 : VARIATION DE LA TEMPERATURE DU LIQUIDE ENTRANT

Ce paragraphe est consacré à la description et l'analyse des résultats obtenus pour une simulation, appelée simulation 1, conduite dans des conditions d'utilisation standard d'un pilote de laboratoire. Dans un premier temps, le maillage choisi et les dimensions du tronçon de garnissage utilisées sont donnés. Ensuite, les profils des différentes variables servant de conditions initiales à la simulation sont présentés. Enfin, les évolutions au cours du temps, suite à une perturbation de la condition à la limite sur la température de la phase liquide, sont exposées.

3.4.2.1 Maillage et dimension du tronçon de garnissage

Pour la simulation 1, les dimensions du tronçon de garnissage retenues ainsi que le nombre de nœuds suivant les deux axes r et z, sont récapitulés dans le tableau 3-3.

	Dimension (m)	Nombre de nœud
Hauteur	H = 1	Nz = 100
Largeur	R = 0,05	Nr = 10

Tableau 3-3 : Dimension du tronçon de garnissage et nombre de nœuds pour la simulation 1

3.4.2.2 Conditions initiales

Les conditions initiales qui servent de point de départ à la simulation 1 correspondent aux valeurs en régime permanent d'une précédente simulation. Celles-ci sont obtenues à partir d'un premier jeu de conditions initiales pour des conditions aux limites données.

Ce premier jeu de conditions initiales est donné à titre indicatif. En effet, les valeurs des variables à convergence, servant d'état initial pour la simulation 1, dépendent uniquement du jeu de conditions aux limites.

3.4.2.2.a Premier jeu de conditions initiales

Le premier jeu de conditions initiales doit satisfaire un certain nombre d'équations afin d'être le plus proche possible de la solution. Cependant, il ne représente pas un état physique réel.

La démarche suivie pour calculer les valeurs des variables indépendantes du problème, en tout point du maillage, est expliquée au paragraphe « conditions initiales » de ce chapitre (§ 3.2.2). Elle est reprise ici.

Les valeurs des quatre concentrations massiques moyennes intrinsèques imposées dans la phase liquide sont présentées dans le tableau 3-4 ainsi que la valeur de la température moyenne et de la pression moyenne intrinsèque gazeuse.

Les valeurs des autres variables sont calculées grâce aux équations algébriques suivantes :

- équilibres chimiques,
- sommation des concentrations massiques,
- masse volumique liquide,
- équilibre liquide/gaz,
- équations d'état de la phase gazeuse,
- sommation des pressions partielles.

Le système est résolu de manière globale par une méthode de Newton-Raphson et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3-5.

Variable	Valeur	Unité
$\langle \rho_{O_2L} \rangle^{L,0}$	9.10^{-3}	$kg.m^{-3}$
$\langle \rho_{CO_2L} \rangle^{L,0}$	1.10^{-12}	$kg.m^{-3}$
$\langle \rho_{H_2OL} \rangle^{L,0}$	1.10^{-5}	$kg.m^{-3}$
$\langle \rho_{Na_2CO_3L} \rangle^{L,0}$	2.10^{-5}	$kg.m^{-3}$
$\langle T \rangle^0$	293,15	K
$\langle P_G \rangle^{G,0}$	101325	Pa

Tableau 3-4 : Valeurs imposées pour le premier jeu de conditions initiales

Variable	Valeur	Unité
$\langle \rho_{N_2G} \rangle^{G,0}$	0,9	$kg.m^{-3}$
$\langle \rho_{H_2OL} \rangle^{L,0}$	999,99	$kg.m^{-3}$
$\langle \rho_{OH-L} \rangle^{L,0}$	$1,09.10^{-08}$	$kg.m^{-3}$
$\langle \rho_{HCO_3-L} \rangle^{L,0}$	$5,31.10^{-14}$	$kg.m^{-3}$
$\langle \rho_{CO_3-L} \rangle^{L,0}$	$2,04.10^{-19}$	$kg.m^{-3}$

Tableau 3-5 : Valeurs calculées pour le premier jeu de conditions initiales

Les variables indépendantes du problème sont les concentrations massiques moyennes. Pour les calculer, il est nécessaire d'initialiser une des deux fractions volumiques, l'autre étant déduite de la première grâce à la loi de répartition des volumes. Nous avons choisi d'initialiser la fraction volumique liquide. Elle varie linéairement entre 0,3 en bas du tronçon de garnissage et 0,5 en haut. Elle est homogène dans la largeur.

3.4.2.2.b Premier jeu de conditions aux limites

Les valeurs nécessaires aux calculs des flux imposés sur les différentes surfaces afin d'obtenir l'état initial de la simulation 1 sont détaillés dans ce paragraphe.

- Surface latérale

Sur la surface latérale, les flux de chaleur et de matière sont nuls.

- Surface supérieure

Sur la surface supérieure, l'ensemble des caractéristiques (vitesse, composition, température) du liquide entrant est connu et récapitulé dans le tableau 3-6. Les valeurs des concentrations correspondent à celles d'une solution de soude à $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous rappelons qu'en solution aqueuse nous avons fait l'hypothèse que l'espèce NaOH est totalement dissociée en ions Na^+ et OH^- . De plus, il n'y a pas de gaz dissous dans l'alimentation liquide et par conséquent aucun produit de réaction du CO_2 (HCO_3^- et CO_3^{2-}) n'est présent. Les caractéristiques sont homogènes sur l'ensemble de la surface supérieure.

Variable	Valeur	Unité
$\vec{v}_L^{\text{alimL}} \cdot \vec{n}$	-5.10^{-3}	m.s^{-1}
$\rho_{\text{O}_2\text{L}}^{\text{alimL}}$	0	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{H}_2\text{O}\text{L}}^{\text{alimL}}$	999,6	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{CO}_2\text{L}}^{\text{alimL}}$	0	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{H}+\text{L}}^{\text{alimL}}$	1.10^{-12}	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{Na}+\text{L}}^{\text{alimL}}$	0,23	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{OH}-\text{L}}^{\text{alimL}}$	0,17	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{HCO}_3-\text{L}}^{\text{alimL}}$	0	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{CO}_3^{2-}\text{L}}^{\text{alimL}}$	0	kg.m^{-3}
$T_{\text{ext}}^{\text{alimL}}$	293,15	K

Tableau 3-6 : Caractéristiques du liquide entrant pour le premier jeu de conditions aux limites (simulation 1)

- Surface inférieure

Sur la surface inférieure, l'ensemble des caractéristiques (vitesse, composition, température) du gaz entrant est connu et récapitulé dans le tableau 3-7. Les caractéristiques sont homogènes sur l'ensemble de la surface inférieure.

Variable	Valeur	Unité
$\vec{v}_G^{alimG} \cdot \vec{n}$	-0,1	m.s ⁻¹
$\rho_{N_2G}^{alimG}$	0,757	kg.m ⁻³
$\rho_{O_2G}^{alimG}$	0,216	kg.m ⁻³
$\rho_{H_2OG}^{alimG}$	0	kg.m ⁻³
$\rho_{CO_2G}^{alimG}$	0,372	kg.m ⁻³
T_{ext}^{alimG}	293,15	K

Tableau 3-7 : Caractéristiques du gaz entrant pour le premier jeu de conditions aux limites (simulation 1)

3.4.2.2.c Présentation des profils initiaux

Nous rappelons que les valeurs des variables en tous points du maillage utilisées pour initialiser la simulation 1, sont les résultats en régime permanent de la simulation dont les conditions initiales et aux limites viennent d'être décrites. Les différents profils initiaux correspondant à cet état stationnaire sont maintenant présentés.

- Profils 2D

La symétrie de révolution autorise une représentation bidimensionnelle r, z du tronçon de garnissage. L'état initial de la simulation 1 a été obtenu avec des conditions de flux nuls sur la paroi latérale et homogènes sur les surfaces supérieure et inférieure du garnissage. Ainsi, l'évolution des variables dans le garnissage sera homogène dans la largeur (suivant l'axe r).

Afin d'illustrer l'écoulement piston dans le garnissage, les profils de certaines variables sont représentés suivant les deux dimensions d'espace r et z. Ainsi, la Figure 3-11 présente respectivement, de gauche à droite et de haut en bas, l'évolution de la pression gazeuse moyenne intrinsèque, $\langle P_G \rangle^G$, de la fraction volumique gazeuse, ε_G , de la température moyenne, $\langle T \rangle$, de la fraction massique de CO₂ dans la phase gazeuse, ω_{CO_2G} , et dans la phase liquide, ω_{CO_2L} , et de la

fraction massique de OH^- dans la phase liquide, ω_{OH^-} . L'axe horizontal représente le rayon et l'axe vertical la hauteur du garnissage.

On constate qu'il n'y a effectivement pas d'évolution dans le sens des r . Pour cette raison, l'évolution de l'ensemble des variables sera présentée, par la suite et pour cette simulation, suivant la hauteur du garnissage.

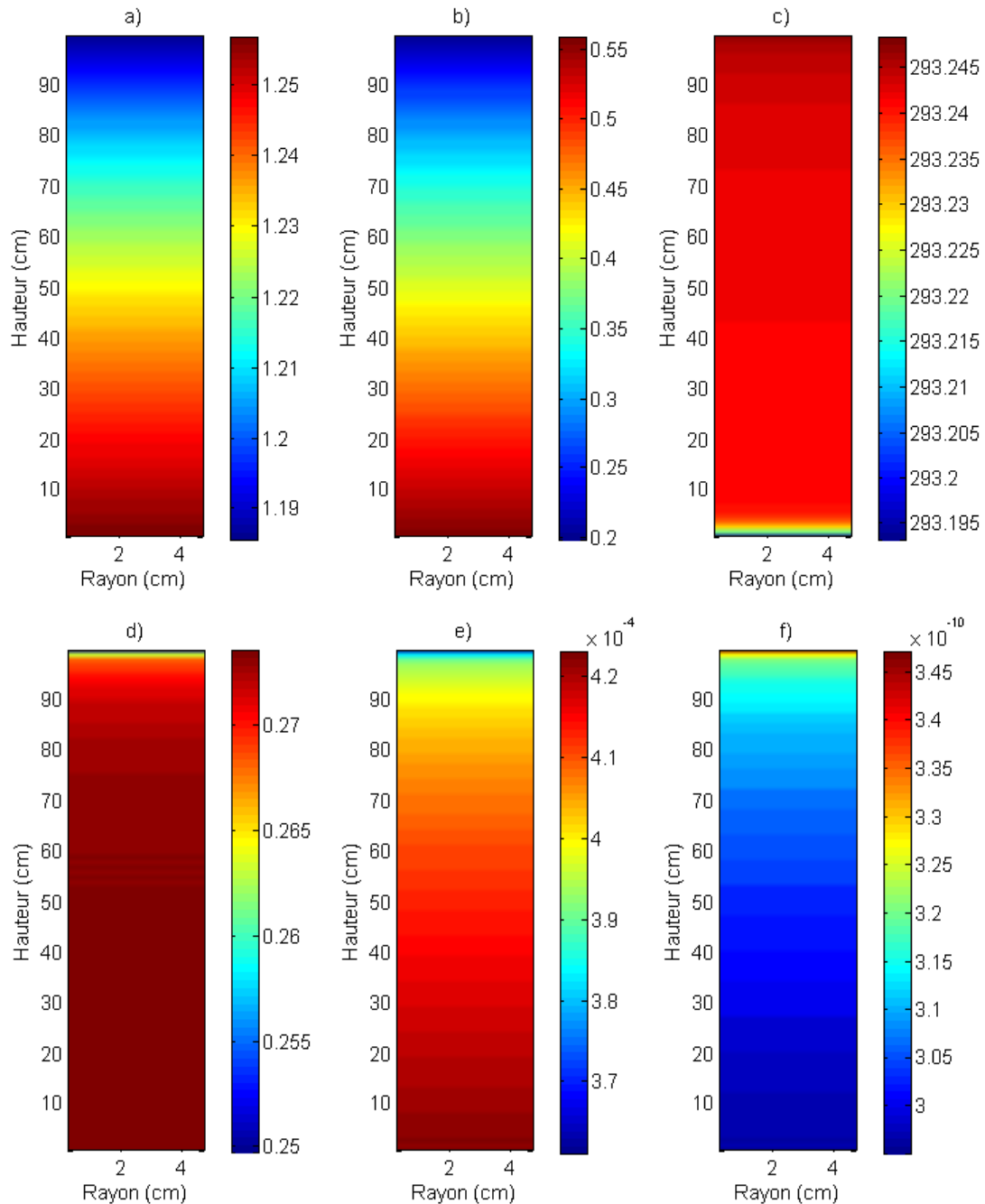


Figure 3-11 : Représentation bidimensionnelle à l'instant initial (simulation 1)

- a) Pression gazeuse moyenne intrinsèque (atm) ; b) Fraction volumique gazeuse ; c) Température (K) ;
d) Fraction massique de CO_2 dans la phase gazeuse ; e) Fraction massique de CO_2 dans la phase liquide
f) Fraction massique de OH^-**

- Profils suivants z

La Figure 3-12 présente, pour les deux phases fluides, l'évolution des pressions moyennes intrinsèques, des fractions volumiques et des composantes suivant z des vitesses moyennes intrinsèques. Notons que la vitesse liquide est représentée en valeur absolue et multipliée par dix afin d'être représentée sur le même graphique que la vitesse gazeuse. Le profil de température est également représenté.

On observe une diminution des pressions dans le sens d'écoulement de chacune des phases. Ainsi l'action du gradient de pression liquide assure un écoulement de la phase liquide vers le bas, d'autant plus renforcé par l'action de la gravité. Inversement, le gradient de pression gazeuse assure une remontée convective de cette phase dans le garnissage. Ces remarques sont confortées par le signe des composantes des vitesses selon z représentées sur la Figure 3-12 (les composantes des vitesses selon r sont nulles étant donné l'écoulement piston). En effet, celle de la vitesse gazeuse est positive tandis que celle de la vitesse liquide est négative. Grâce aux profils de fractions volumiques, on remarque une quantité de liquide plus importante en haut du garnissage et inversement une quantité de gaz plus importante en bas. Ceci se traduit par une accélération des phases au sein de la colonne du fait de la diminution de leurs volumes respectifs. Le profil de température montre une légère augmentation en $H = 1$ m et une diminution plus marquée en $H = 0$ m. Ces évolutions peuvent être expliquées par des phénomènes d'évaporation et de dissolution présentés plus loin. Notons toutefois que la température ne varie que de 0,06 K entre le haut et le bas du garnissage traduisant un procédé quasiment isotherme.

La Figure 3-13 et la Figure 3-14 illustrent les évolutions des fractions massiques de chacune des espèces présentes dans la phase gazeuse et la phase liquide.

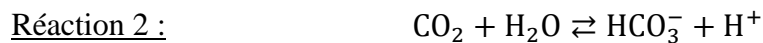
Dans la phase gazeuse, on remarque une prédominance du diazote, N_2 . Sont ensuite présentes les espèces CO_2 puis O_2 . Ces proportions sont cohérentes avec les valeurs imposées à l'alimentation gazeuse. La quantité d'eau présente dans cette phase est beaucoup plus faible.

On constate une diminution de la quantité de CO_2 en haut du garnissage qui s'explique par le transfert de cette espèce dans la phase liquide. Parallèlement, les pourcentages de N_2 et de O_2 dans la phase gazeuse augmentent. La quantité d'eau augmente régulièrement au fur et à mesure que le gaz monte dans le milieu. Cela s'explique par une évaporation de l'eau depuis la phase liquide, cohérente avec la composition de l'alimentation gazeuse sèche. Les phénomènes de dissolution du CO_2 et d'évaporation de l'eau expliquent respectivement la hausse et la baisse de température observée précédemment.

Dans la phase liquide, on observe une augmentation de la quantité de dioxygène, O_2 , et de dioxyde de carbone, CO_2 , au fur et à mesure que le liquide descend dans le garnissage. Cette augmentation est due au transfert de ces espèces depuis la phase gazeuse. Inversement, on observe une légère diminution de la quantité d'eau présente dans la phase liquide. Cette diminution est provoquée par l'évaporation de l'eau dans la phase gazeuse conformément aux observations précédentes. La variation sur la hauteur du garnissage est cependant infime. Cela s'explique par une quantité d'eau en large excès dans le liquide. Sur le profil de fraction massique de dioxygène, on constate une quantité de O_2 plus importante en haut du garnissage. Ceci s'explique par l'augmentation, à cet endroit, de la quantité d' O_2 dans la phase gazeuse expliquée précédemment.

Il n'y a pas de variation de la fraction massique de l'ion Na^+ entre l'entrée et la sortie liquide. En effet, cette espèce n'intervient dans aucune réaction, ni aucun transfert. Dans notre modèle, la masse volumique de la phase liquide est considérée constante (3-45). Par conséquent, la fraction massique de Na^+ est invariante sur l'ensemble du milieu.

Afin d'analyser les profils de fractions massiques des autres espèces, les réactions ayant lieu dans la phase liquide sont rappelées ici.



On observe une quantité de OH^- plus importante en haut du garnissage. Cela s'explique par un apport de soude dans l'alimentation liquide. En conséquence, la quantité d'ions H^+ est plus faible à cet endroit pour respecter la réaction 1. Lorsque le liquide descend dans le garnissage, la fraction massique de OH^- diminue régulièrement et donc inversement celle de H^+ augmente. On constate une augmentation de CO_3^{2-} à l'endroit où l'ion OH^- est présent en plus grande quantité. Le CO_3^{2-} est en effet le produit de deux réactions successives (2 et 3) déclenchées par l'apport de soude. La variation de la fraction massique de CO_3^{2-} dans le sens de l'écoulement du liquide est ensuite comparable à celle du OH^- . La fraction massique de l'espèce HCO_3^- , elle, ne varie pas sur la hauteur de garnissage. Cette espèce est en effet produite par la réaction 2 mais tout ce qui est produit est consommé par la réaction 3. Ceci explique l'absence d'évolution du HCO_3^- sur la hauteur du garnissage.

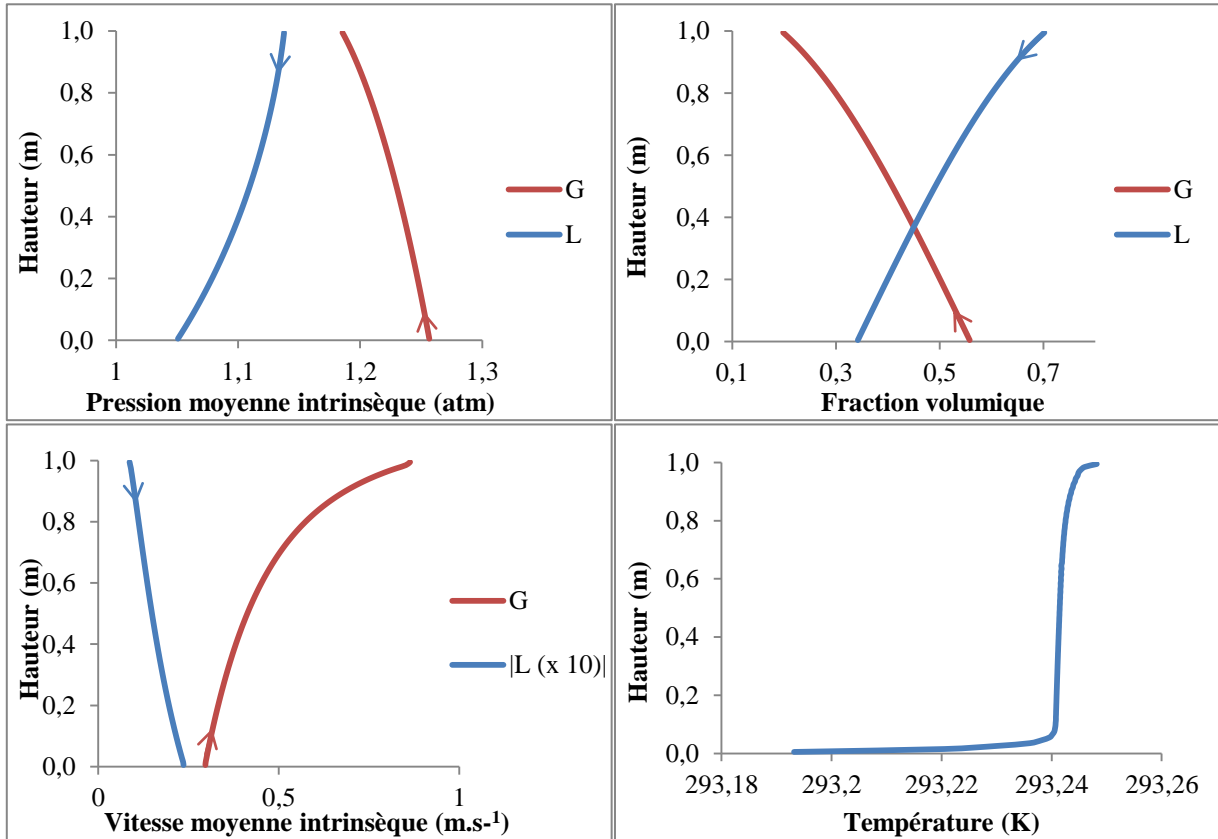


Figure 3-12 : Profils de pressions, de fractions volumiques, de composante des vitesses (en valeur absolue pour le liquide) et de température suivant z à l'instant initial (simulation 1)

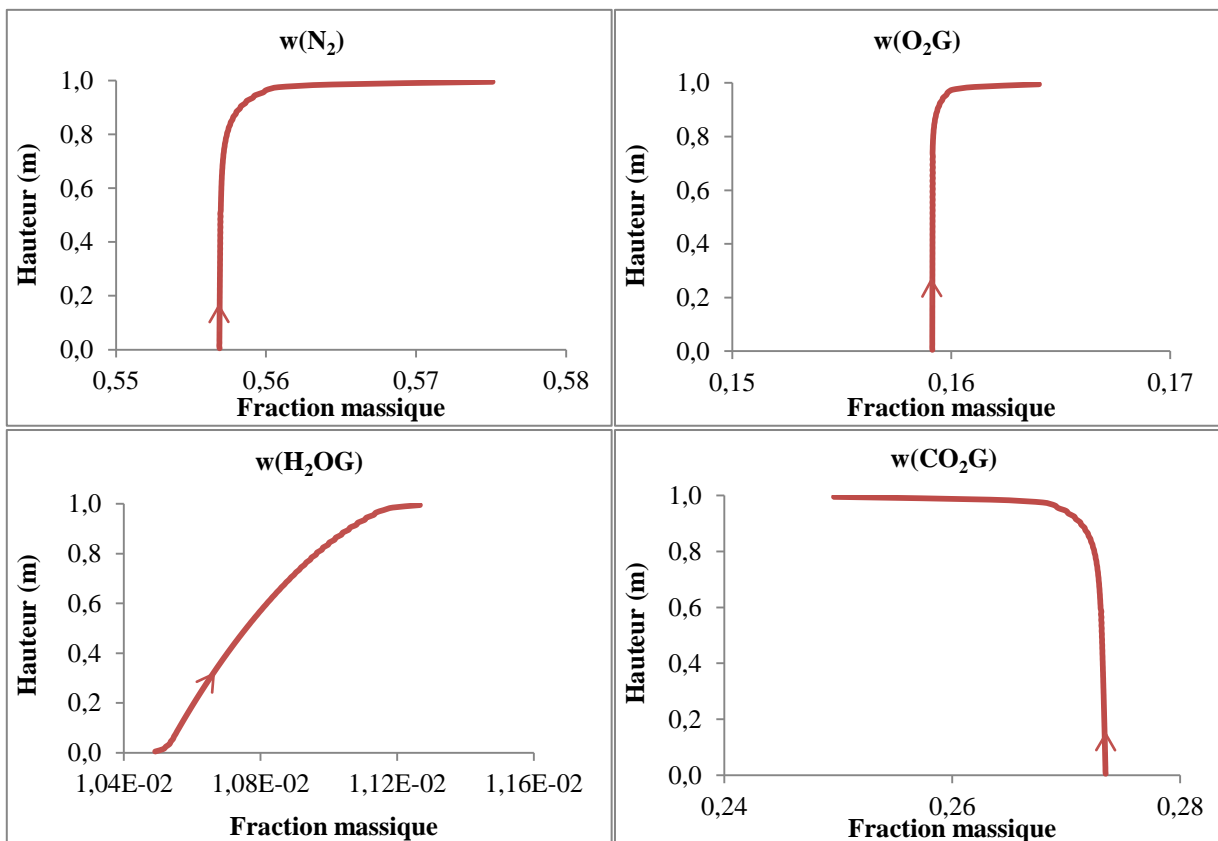
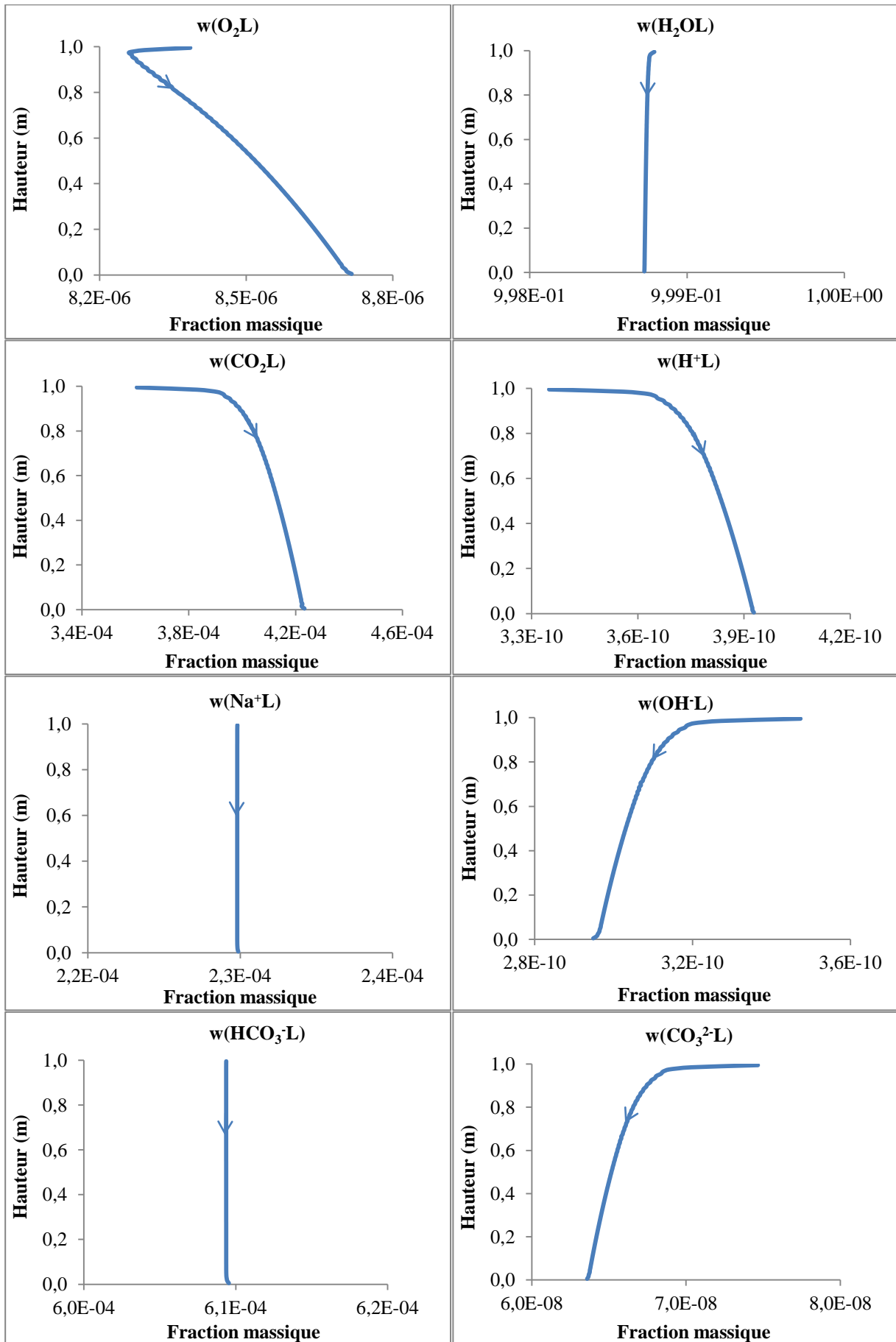


Figure 3-13 : Profils de fractions massiques dans la phase gazeuse suivant z à l'instant initial (simulation 1)

Figure 3-14 : Profils de fractions massiques dans la phase liquide suivant z à l'instant initial (simulation 1)

3.4.2.3 Conditions aux limites

Une perturbation dans les conditions aux limites est effectuée par rapport aux conditions aux limites de l'état initial (tableau 3-6 et tableau 3-7). Ainsi, on observe l'impact au cours du temps de cette perturbation. Un seul paramètre est modifié tous les autres restant identiques.

Nous avons choisi d'observer l'impact d'une modification de la température d'entrée de la phase liquide sur les variables du problème. Une diminution de 2 Kelvin est effectuée. La température d'alimentation du liquide est alors égale à 291 K.

3.4.2.4 Résultats

Les résultats obtenus pour la simulation 1 sont exposés dans ce paragraphe. Les évolutions au cours du temps des valeurs des différentes variables suite à la modification de la température d'entrée du liquide sont présentées puis analysées.

La modification apportée dans la condition à la limite supérieure est homogène sur l'ensemble de la surface. L'écoulement reste donc piston dans le milieu. Pour cette raison, nous représentons les profils suivant l'axe z pour un r donné.

La Figure 3-15 présente les évolutions au cours du temps et suivant z (pour un r donné) des pressions, des fractions volumiques et des composantes suivant z des vitesses dans chacune des phases ainsi que la température.

Suite à la modification de la condition à la limite supérieure, on observe une diminution au cours du temps de la pression gazeuse. Cette diminution s'effectue sur l'ensemble du garnissage. La pression liquide étant reliée à la pression gazeuse par la pression capillaire, on constate logiquement une diminution de la pression liquide au cours du temps et sur l'ensemble du garnissage. Cependant, on remarque que les gradients de pression restent les mêmes. Ainsi, les vitesses de chacune des phases restent constantes. Il en est de même pour les fractions volumiques.

Pour la température, on observe une propagation au sein du garnissage de la perturbation apportée à la limite supérieure. Ainsi, la température baisse régulièrement au cours du temps dans le sens d'écoulement du liquide. Dans le nouveau régime établi, le gradient de température est le même qu'à l'instant initial mais à une valeur inférieure. Ceci est cohérent avec la perturbation apportée.

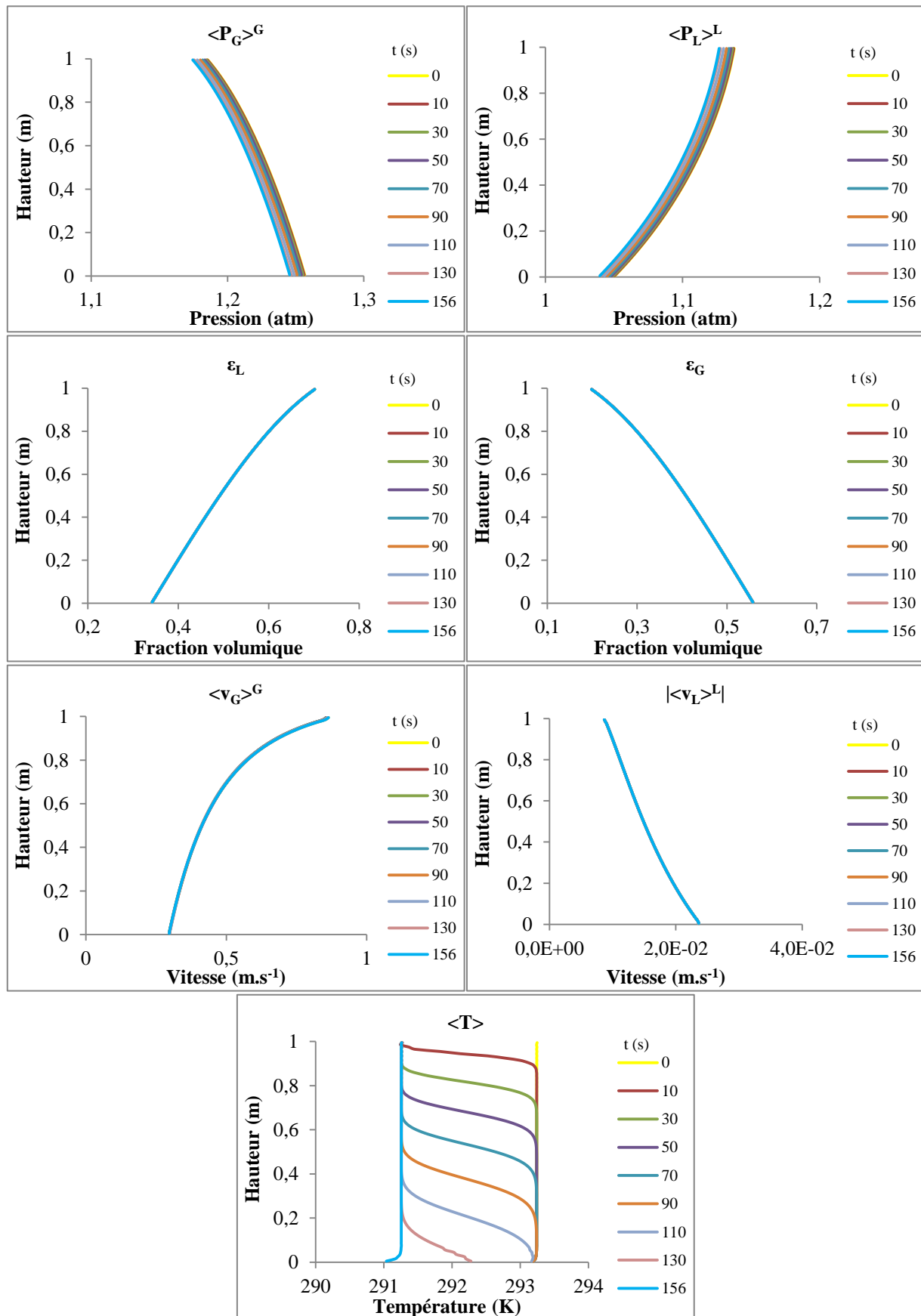


Figure 3-15 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de pressions, de fractions volumiques, de composantes des vitesses (en valeur absolue pour le liquide) et de température (simulation 1)

La Figure 3-16 et la Figure 3-17 montrent les évolutions au cours du temps et suivant z (pour un r donné) des fractions massiques de chacune des espèces présentes dans le gaz et dans le liquide.

Dans la phase gazeuse, on constate que la perturbation n'a que peu d'influence sur les fractions massiques des espèces N_2 , O_2 et CO_2 . En revanche pour la fraction massique d'eau, on observe une diminution en haut du garnissage dès les premiers instants (10 s). La diminution se propage ensuite, de façon similaire à la température, sur l'ensemble du milieu. Cette diminution est à mettre en lien avec la baisse de température qui se traduit par une condensation de l'eau.

Dans la phase liquide, on observe une évolution au cours du temps et au sein du milieu similaire pour l'ensemble des variables impactées par la modification de la condition à la limite supérieure. Cette évolution est analogue à celle de la température : il y a une variation de la grandeur dès les premiers instants (10 s) en haut du garnissage, puis une propagation au cours du temps de la variation au sein du milieu jusqu'au bas du garnissage.

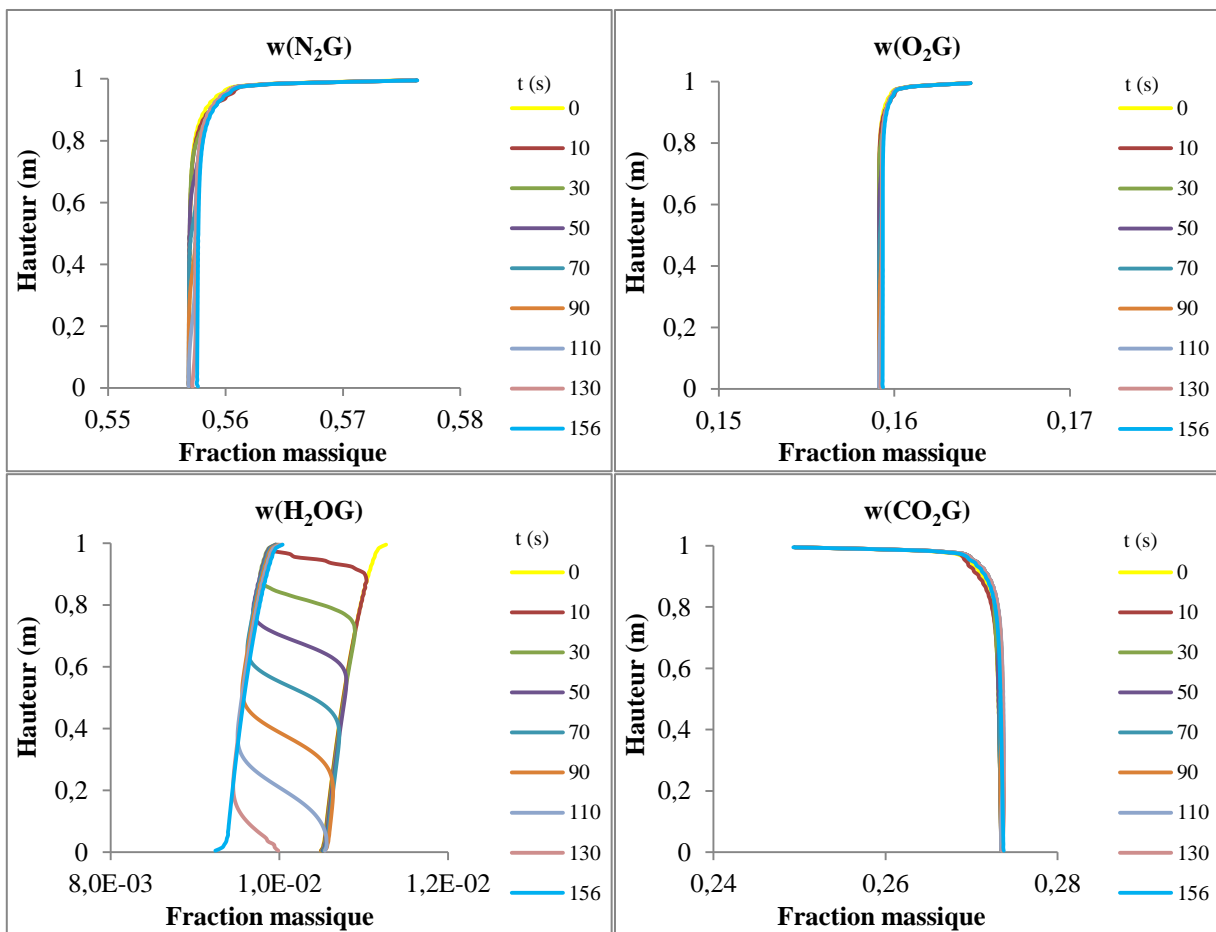


Figure 3-16 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de fractions massiques gazeuses (simulation 1)

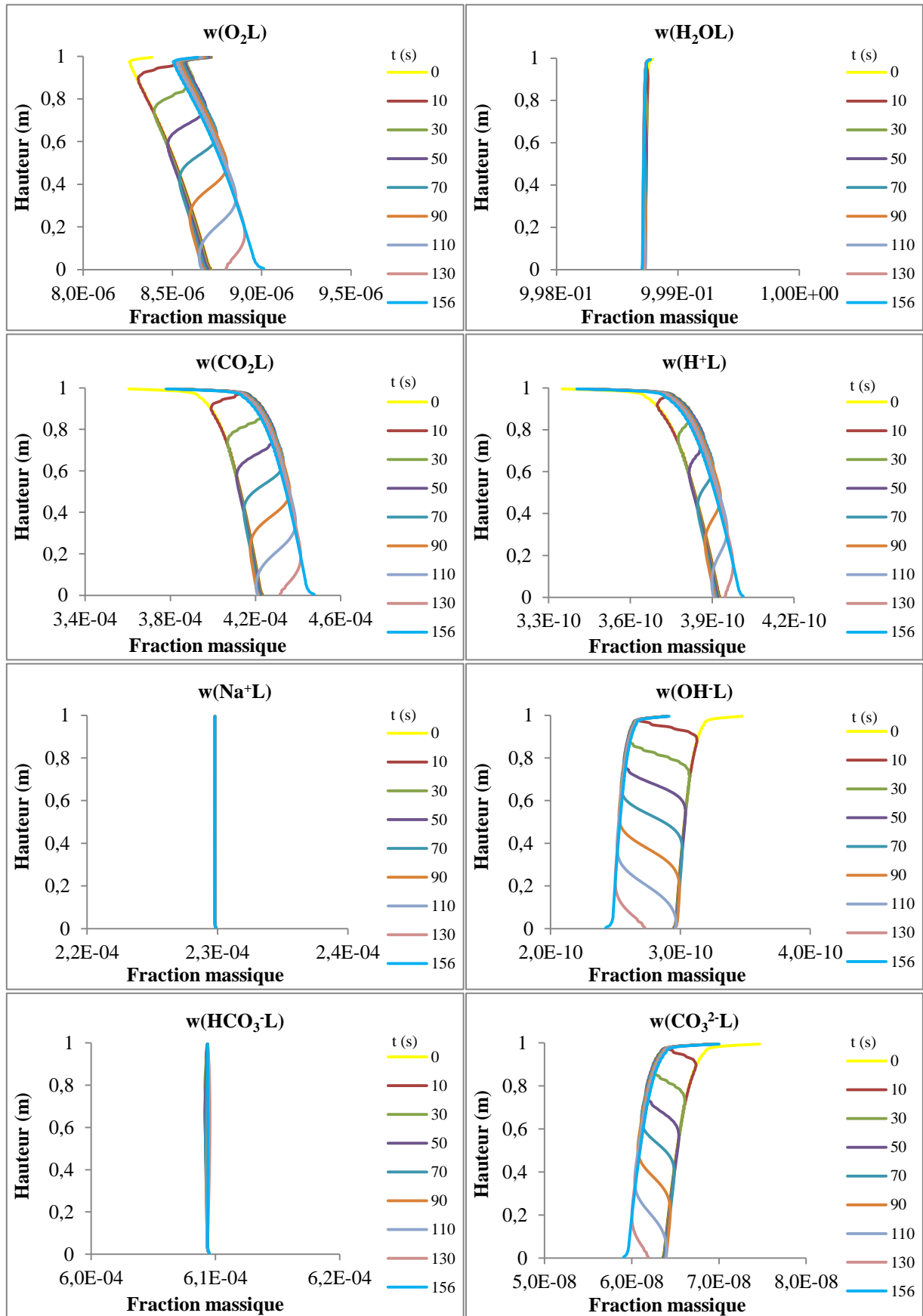


Figure 3-17 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de fractions massiques liquides (simulation 1)

Parmi les espèces impactées, il y a tout d'abord le O_2 et le CO_2 . Pour ces espèces, on constate une augmentation de la fraction massique au cours du temps. En effet, la baisse de température favorise leur dissolution. Nous n'observons pas cette variation dans la phase gazeuse probablement à cause de son ordre de grandeur par rapport aux quantités respectives des espèces dans le gaz.

De plus, pour l'espèce CO_2 qui réagit dans la phase liquide, l'augmentation de la fraction massique peut également être expliquée par une modification des équilibres chimiques suite à la baisse de température. En effet, les trois réactions, dans le sens où elles sont écrites plus haut, sont endothermiques. Ainsi, suite à une baisse de la température, ces réactions ont lieu dans le sens inverse de l'écriture (vers la gauche).

Le CO_2 réagit suivant la réaction 2. Il est donc produit par cette réaction lorsqu'elle a lieu en sens inverse. Ceci est donc cohérent avec l'évolution observée précédemment. Inversement, les espèces OH^- et CO_3^{2-} sont consommées respectivement par la réaction 1 et la réaction 3, quand elles ont lieu en sens inverse. On constate effectivement une diminution au cours du temps des fractions massiques de ces espèces. L'évolution de l'ion H^+ est cohérente avec celle du OH^- .

Enfin, trois espèces, H_2O , Na^+ , HCO_3^- , ne semblent pas impactées par la perturbation apportée à la limite et ceci pour des raisons similaires à celles déjà évoquées lors de la description des profils initiaux : l'eau est en excès dans cette phase, le Na^+ ne réagit pas et ne transfère pas et le HCO_3^- est, dans ce cas, produit par la réaction 3 et consommé par la réaction 2.

3.4.3 SIMULATION 2 : VARIATION DE LA CONCENTRATION DE SOUDE DANS L'ALIMENTATION LIQUIDE

Dans ce paragraphe, l'étude de l'impact d'une variation de la concentration de soude dans l'alimentation liquide est effectuée. La simulation correspondante est appelée simulation 2.

Dans cette étude, les vitesses des phases liquide et gazeuse sont réduites par rapport à la simulation 1. Ce choix est fait pour des raisons numériques de temps de calcul. De plus, les résultats obtenus pour la simulation 1 montrent de très faibles variations de température au sein du garnissage. Pour cette raison, la température est supposée constante dans cette simulation. Enfin, la hauteur de garnissage est réduite. Le nombre de nœuds est ainsi réduit permettant également une diminution du temps de calcul. Les vitesses étant plus faibles, la taille des mailles peut être augmentée.

Comme au paragraphe précédent, le maillage et les dimensions du tronçon de garnissage sont d'abord donnés. Ensuite, les premiers jeux de conditions initiales et aux limites permettant d'obtenir l'état stationnaire qui servira de condition initiale à la simulation 2 sont présentés. Enfin, les évolutions des variables au cours du temps suite à la perturbation de la concentration de soude dans l'alimentation sont exposées.

3.4.3.1 Maillage et dimension du tronçon de garnissage

Pour la simulation 2, les dimensions du tronçon de garnissage retenues ainsi que le nombre de nœuds suivant les deux axes r et de z , sont récapitulés dans le tableau 3-8.

	Dimension (m)	Nombre de nœud
Hauteur	$H = 0,5$	$N_z = 30$
Largeur	$R = 0,05$	$N_r = 10$

Tableau 3-8 : Dimension du tronçon de garnissage et nombre de nœuds pour la simulation 2

3.4.3.2 Conditions initiales

De même que pour la simulation 1, les conditions initiales qui servent de point de départ à la simulation 2, correspondent aux valeurs en régime permanent d'une précédente simulation. Comme il a été expliqué pour la simulation 1, les conditions initiales de la simulation 2 sont obtenues à partir d'un premier jeu de conditions initiales et pour des conditions aux limites données. Le premier jeu de conditions initiales est le même que pour la simulation 1 (tableau 3-4 et tableau 3-5) et n'est donc pas repris ici. En revanche, le premier jeu de conditions aux limites est présenté car il diffère du précédent.

3.4.3.2.a Premier jeu de conditions aux limites

Les valeurs nécessaires aux calculs des flux imposés sur les différentes surfaces afin d'obtenir l'état initial de la simulation 2 sont détaillés dans ce paragraphe.

- Surface latérale

Sur la surface latérale, les flux de chaleur et de matière sont nuls.

- Surface supérieure

Sur la surface supérieure, l'ensemble des caractéristiques (vitesse, composition, température) du liquide entrant est connu et récapitulé dans le tableau 3-9.

Les valeurs des concentrations correspondent à celles d'une solution de soude à $1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Par rapport à la simulation 1, la vitesse du liquide a été divisée par cinq. Comme précédemment, il n'y a pas de gaz dissous dans l'alimentation liquide et par conséquent aucun produit de réaction du CO_2 (HCO_3^- et CO_3^{2-}) n'est présent. Les caractéristiques sont homogènes sur l'ensemble de la surface supérieure.

Variable	Valeur	Unité
$\vec{v}_L^{\text{alimL}} \cdot \vec{n}$	-1.10^{-3}	m.s^{-1}
$\rho_{\text{O}_2\text{L}}^{\text{alimL}}$	0	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{H}_2\text{O}\text{L}}^{\text{alimL}}$	999,99996	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{CO}_2\text{L}}^{\text{alimL}}$	0	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{H}+\text{L}}^{\text{alimL}}$	1.10^{-8}	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{Na}+\text{L}}^{\text{alimL}}$	$2,3.10^{-5}$	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{OH}-\text{L}}^{\text{alimL}}$	$1,7.10^{-5}$	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{HCO}_3-\text{L}}^{\text{alimL}}$	0	kg.m^{-3}
$\rho_{\text{CO}_3^{2-}\text{L}}^{\text{alimL}}$	0	kg.m^{-3}
$T_{\text{ext}}^{\text{alimL}}$	293,15	K

Tableau 3-9 : Caractéristiques du liquide entrant pour le premier jeu de conditions aux limites (simulation 2)

- Surface inférieure

Sur la surface inférieure, l'ensemble des caractéristiques (vitesse, composition, température) du gaz entrant est connu et récapitulé dans le tableau 3-10. Toutes les caractéristiques du gaz sont identiques à la simulation 1 à l'exception de la vitesse qui a été divisée par cent. Les caractéristiques sont homogènes sur l'ensemble de la surface inférieure.

Variable	Valeur	Unité
$\vec{V}_G^{alimG} \cdot \vec{n}$	-1.10^{-3}	$m.s^{-1}$
ρ_{N2G}^{alimG}	0,757	$kg.m^{-3}$
ρ_{O2G}^{alimG}	0,216	$kg.m^{-3}$
ρ_{H2OG}^{alimG}	0	$kg.m^{-3}$
ρ_{CO2G}^{alimG}	0,372	$kg.m^{-3}$
T_{ext}^{alimG}	293,15	K

Tableau 3-10 : Caractéristiques du gaz entrant pour le premier jeu de conditions aux limites (simulation 2)

3.4.3.3 Conditions aux limites

Une perturbation dans les conditions aux limites est effectuée par rapport aux conditions aux limites de l'état initial (tableau 3-9 et tableau 3-10) afin d'observer l'impact au cours du temps de cette perturbation.

Variable	Valeur	Unité
$\vec{V}_L^{alimL} \cdot \vec{n}$	-1.10^{-3}	$m.s^{-1}$
ρ_{O2L}^{alimL}	0	$kg.m^{-3}$
ρ_{H2OL}^{alimL}	999,99	$kg.m^{-3}$
ρ_{CO2L}^{alimL}	0	$kg.m^{-3}$
ρ_{H+L}^{alimL}	4.10^{-11}	$kg.m^{-3}$
ρ_{Na+L}^{alimL}	$5,75.10^{-3}$	$kg.m^{-3}$
ρ_{OH-L}^{alimL}	$4,25.10^{-3}$	$kg.m^{-3}$
ρ_{HCO3-L}^{alimL}	0	$kg.m^{-3}$
ρ_{CO32-L}^{alimL}	0	$kg.m^{-3}$
T_{ext}^{alimL}	293,15	K

Tableau 3-11 : Caractéristiques du liquide entrant pour les conditions aux limites (simulation 2)

Dans cette simulation, c'est la quantité de soude dans l'alimentation liquide qui est modifiée. Initialement les concentrations de l'alimentation correspondent à une concentration de 1.10^{-6} mol.L⁻¹. Cette concentration est augmentée à $2,5.10^{-4}$ mol.L⁻¹. La vitesse et la température sont identiques au premier jeu de conditions aux limites.

Seules les valeurs des conditions à la limite supérieure sont modifiées, les conditions sur les surfaces latérale et inférieure restant inchangées. L'ensemble des valeurs des conditions à la limite supérieure, pour la simulation 2, sont récapitulées dans le tableau 3-11.

3.4.3.4 Résultats

Les résultats obtenus pour la simulation 2 sont exposés dans ce paragraphe. Les évolutions au cours du temps des différentes variables suite à la modification de la concentration de soude dans l'alimentation sont présentées puis analysées.

Comme pour la simulation 1, les flux imposés sur la paroi latérale sont nuls et les flux imposés sur les surfaces supérieure et inférieure sont homogènes en tout point. De même que précédemment, il n'y a donc pas d'évolution des variables suivant l'axe r, l'écoulement est piston. Le choix est alors fait de représenter les profils suivant l'axe z pour un r donné.

La Figure 3-18 présente les évolutions au cours du temps et suivant z (pour un r donné) des profils de pressions et de fractions volumiques dans chacune des phases.

On constate une diminution au cours du temps de la pression dans les deux phases. La diminution de la pression gazeuse est due au transfert de l'espèce CO₂ du gaz vers le liquide. Ce transfert est illustré plus bas. La pression liquide étant reliée à la pression gazeuse par la pression capillaire, sa diminution au cours du temps est directement liée à celle de la pression gazeuse. En revanche, les fractions volumiques ne sont pas modifiées.

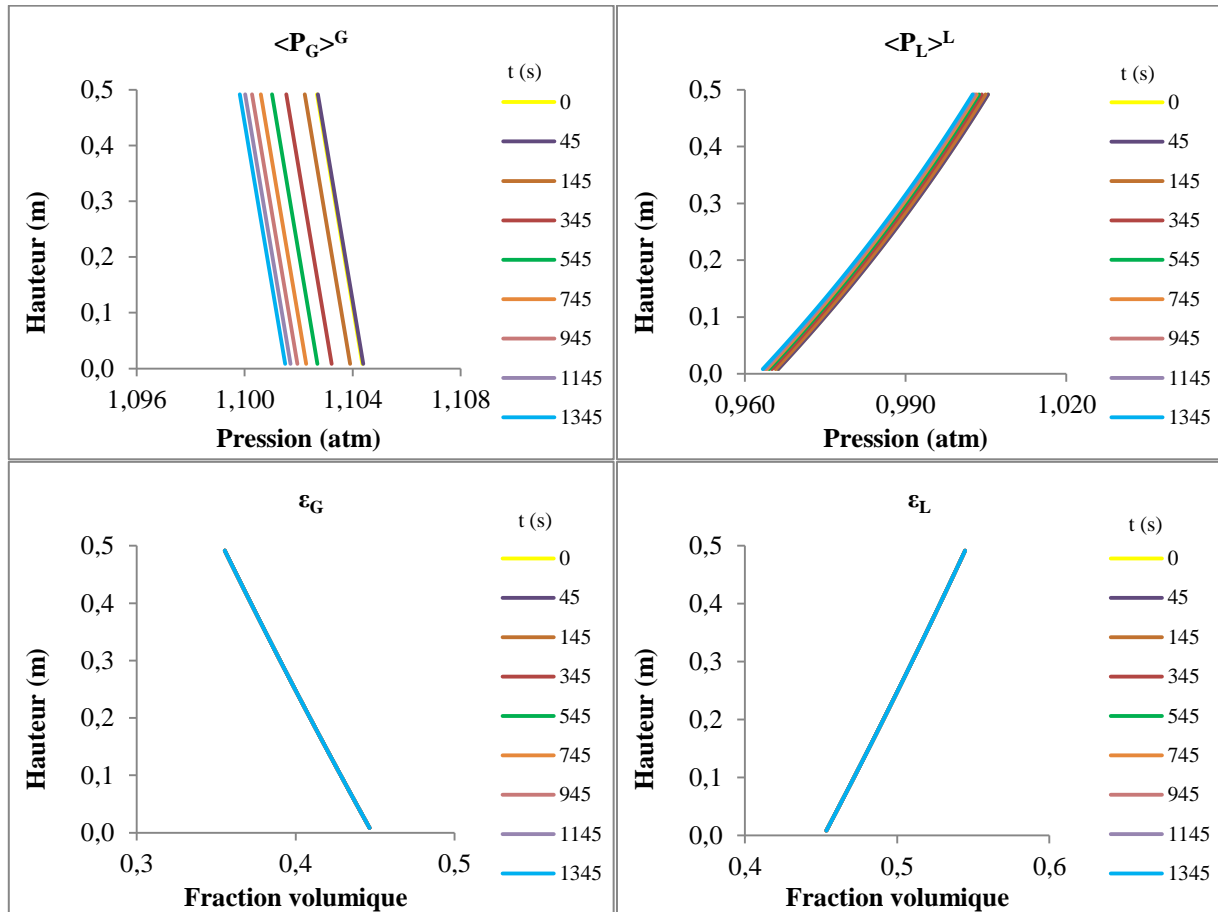


Figure 3-18 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de pressions et de fractions volumiques (simulation 2)

La Figure 3-19 et la Figure 3-20 montrent les évolutions au cours du temps et suivant z (pour un r donné) des fractions massiques de chacune des espèces présentes dans les deux phases.

Les fractions massiques dans la phase gazeuse semblent très peu influencées par la perturbation. Cependant, le peu d'évolutions visibles s'explique par l'échelle. En effet, l'évolution de la pression gazeuse totale montre une variation des compositions dans cette phase suite à la modification apportée à la limite supérieure. Ceci est illustrée plus loin pour le CO_2 grâce à un agrandissement des profils dans la zone haute du garnissage.

Contrairement à la phase gazeuse, des évolutions au cours du temps notables sont observées sur certaines variables de la phase liquide. Ces évolutions sont la conséquence directe de la modification des compositions de la condition à la limite supérieure.

La quantité de OH^- , initialement très faible, augmente progressivement dans le temps en haut du garnissage. Cette augmentation est due à l'apport dans l'alimentation d'une plus grande quantité de cette espèce. En effet, l'ion OH^- est issu de la réaction de dissociation de la soude. Comme

cette réaction a été supposée totale, en augmentant la quantité de soude dans l'alimentation, c'est en fait les ions OH^- et Na^+ qui sont présents en plus grande quantité. En conséquence, on observe également une augmentation progressive dans le temps et tout au long du garnissage de la quantité de Na^+ . Inversement, la quantité d'ions H^+ dans l'alimentation est plus faible. Cela se traduit par une diminution de cette espèce en haut du garnissage qui se propage jusqu'en bas au cours du temps.

Les ions OH^- présents en plus grande quantité réagissent avec les ions H^+ pour former de l'eau (réaction 1) qui à son tour réagit avec le CO_2 pour former du HCO_3^- (réaction 2). Les ions HCO_3^- sont ensuite transformés en ions CO_3^{2-} . Ainsi, on observe une augmentation au cours du temps de la quantité de HCO_3^- . Cette augmentation se fait progressivement de haut en bas du garnissage. On observe également une augmentation des ions CO_3^{2-} . Mais contrairement au HCO_3^- , cette augmentation reste localisée en haut du garnissage, dans la zone où les OH^- sont le plus fortement présents. Ces phénomènes de réaction ont un impact sur la quantité de CO_2 présente dans chacune des phases qui n'est pas visible sur la Figure 3-19 et la Figure 3-20 à cause de l'échelle.

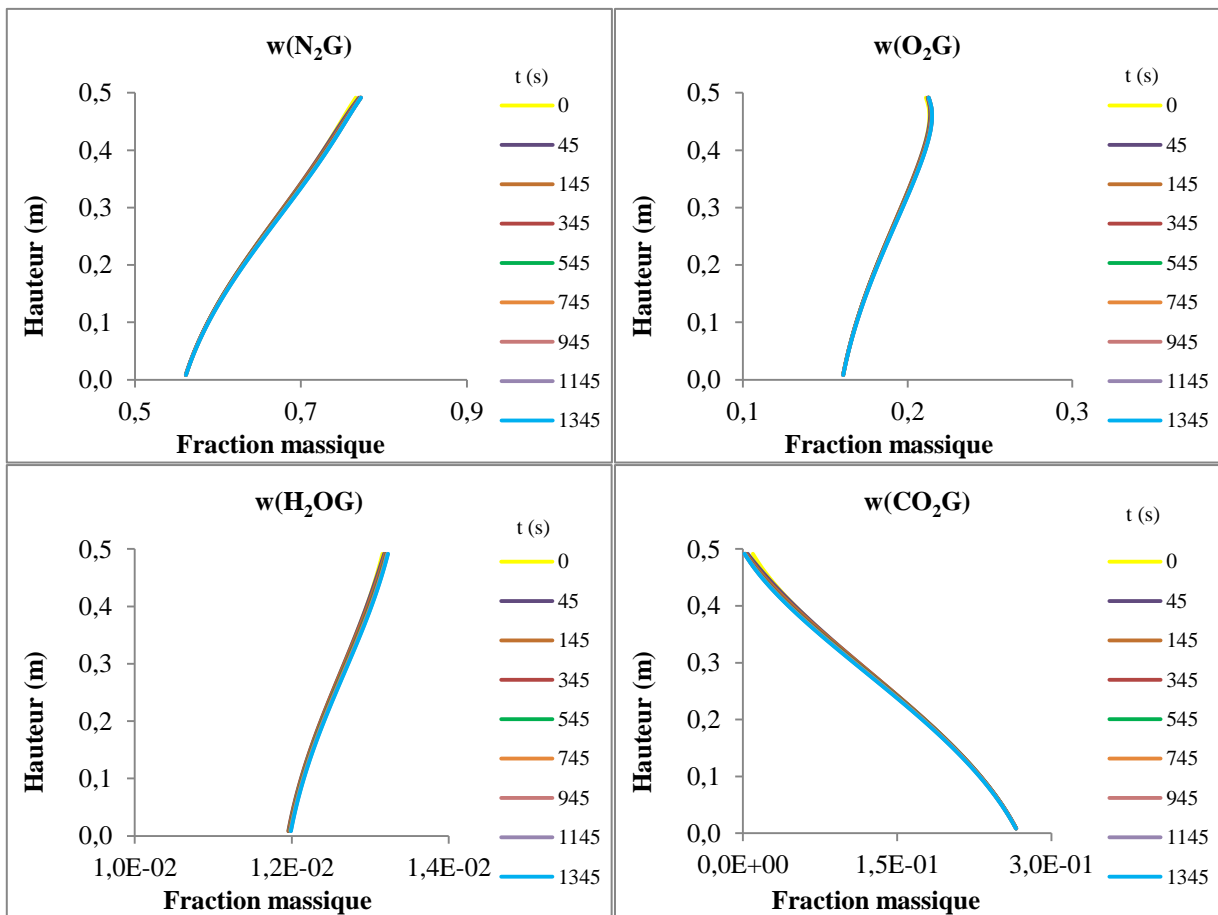


Figure 3-19 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de fractions massiques gaz (simulation 2)

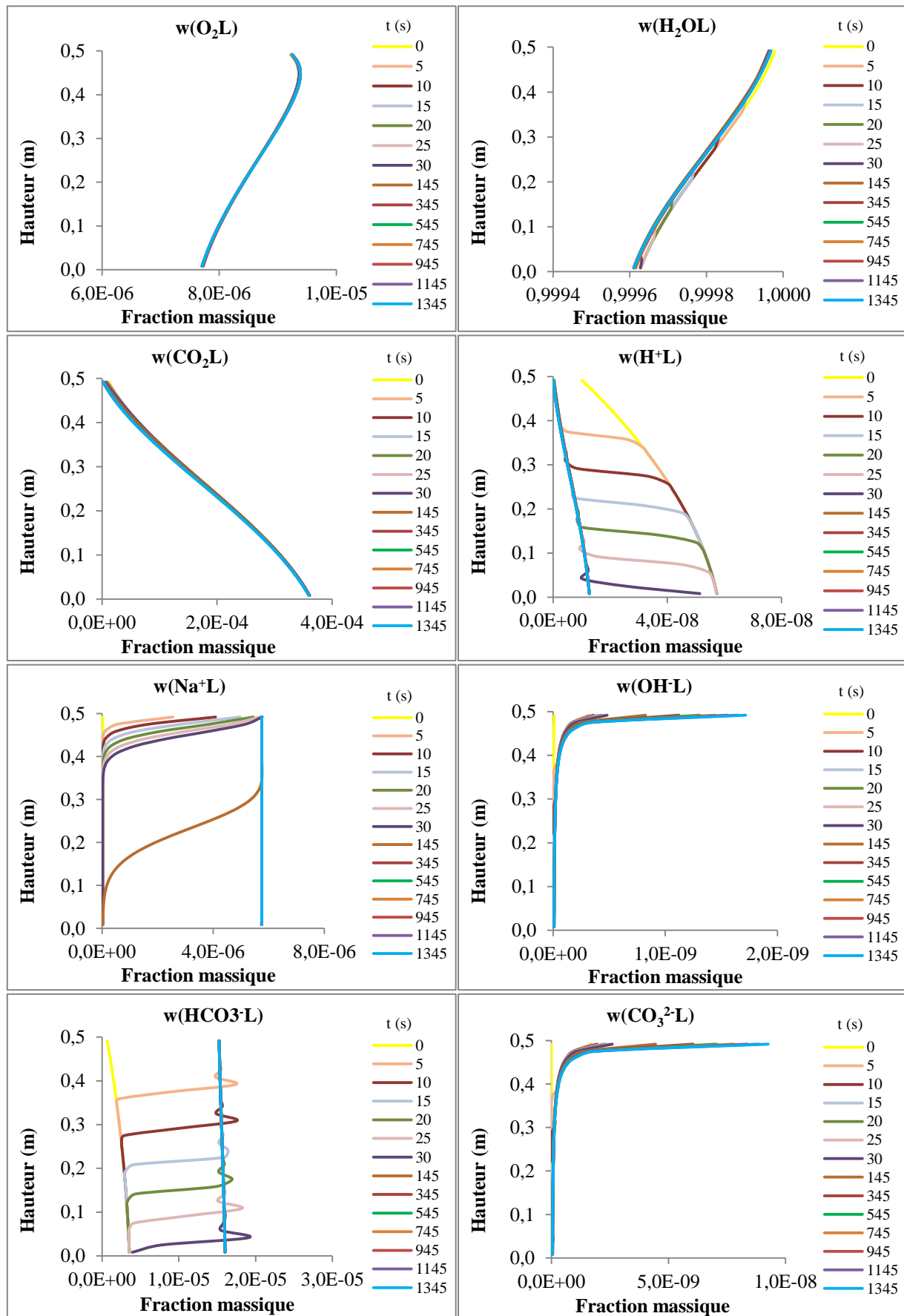


Figure 3-20 : Evolutions au cours du temps et suivant z des profils de fractions massiques liquides (simulation 2)

Afin de mieux observer les phénomènes qui se produisent en haut du garnissage, un agrandissement de cette zone est effectué sur les variables concernées par la modification de la condition à la limite supérieure. Les évolutions au cours de temps des profils de fractions massiques de CO_2 dans la phase liquide et dans la phase gazeuse, ainsi que ceux de H^+ , OH^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} sont représentés sur la Figure 3-21.

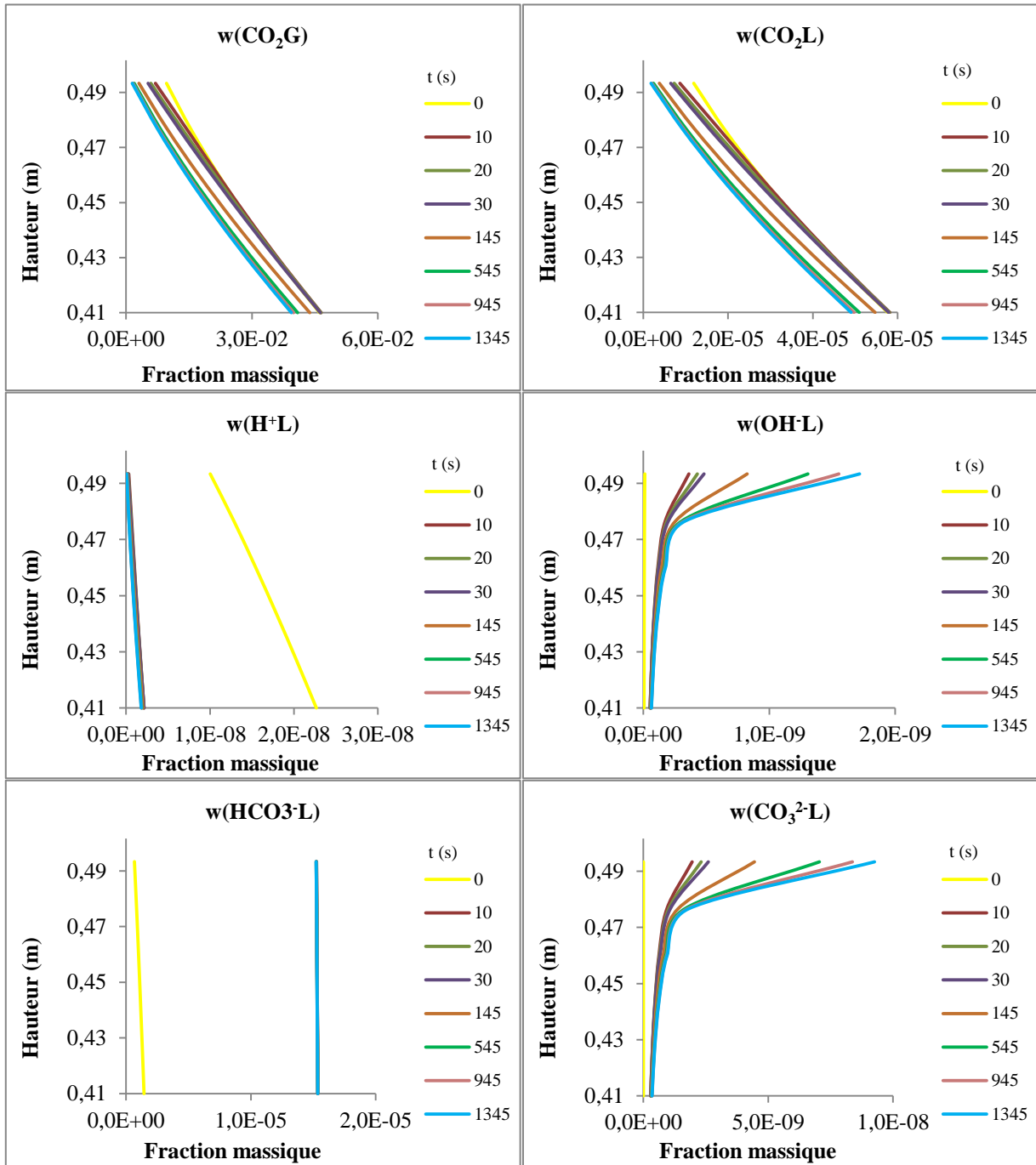


Figure 3-21 : Agrandissement des évolutions au cours du temps des profils de fractions massiques (simulation 2)

On constate effectivement une diminution au cours du temps de la fraction massique de CO_2 dissous dans la phase liquide. Comme nous l'avons expliqué précédemment cette diminution est due à la réaction du CO_2 avec l'eau (réaction 2), confirmée par l'augmentation des espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} . Parallèlement, la quantité de CO_2 présente dans le gaz diminue également dans le temps. Ces deux quantités étant indirectement reliées par la loi de Henry, ceci est cohérent.

3.4.4 SIMULATION 3 : APPORT DE CHALEUR PAR LA PAROI LATÉRALE

Cette simulation, appelée simulation 3, vise à étudier l'impact d'un apport de chaleur par la paroi latérale du garnissage sur les profils des différentes variables. De même que pour la simulation 2, les vitesses liquide et gazeuse sont réduites.

Le maillage et les dimensions du tronçon de garnissage sont identiques à la simulation 2 (tableau 3-8).

3.4.4.1 Conditions initiales

Comme pour les deux simulations précédentes, les conditions initiales qui servent de point de départ à la simulation 3 correspondent aux valeurs en régime permanent d'une précédente simulation. Le premier jeu de conditions initiales est le même que pour la simulation 1 (tableau 3-4 et tableau 3-5) et n'est donc pas repris ici. Le premier jeu de conditions aux limites est identique à la simulation 2 sur les trois surfaces (tableau 3-9 et tableau 3-10 pour les surfaces supérieure et inférieure ; flux nuls pour la paroi latérale), hormis les températures du liquide et du gaz entrant, $T_{\text{ext}}^{\text{alimL}}$ et $T_{\text{ext}}^{\text{alimG}}$. Dans le cas de la simulation 3, leurs valeurs sont les suivantes :

$$T_{\text{ext}}^{\text{alimL}} = T_{\text{ext}}^{\text{alimG}} = 290,15 \text{ K} \quad \mathbf{3-191}$$

3.4.4.2 Conditions aux limites

Dans cette simulation, un flux de chaleur est apporté sur la paroi latérale du tronçon de garnissage. Initialement, le flux de chaleur est nul sur la paroi. La condition à la limite sur la paroi latérale est modifiée. Un flux de chaleur correspondant à une température extérieure de 298 K est imposé. Il est calculé de la manière suivante :

$$-\lambda_{\text{paroi}}(\nabla T)_{\text{paroi}} \cdot \vec{n} = -\lambda_{\text{paroi}} \frac{298 - \langle T \rangle}{e} \cdot \vec{n} \quad \mathbf{3-192}$$

e étant l'épaisseur de la paroi égal à 0,01 m et λ_{paroi} la conductivité thermique de la paroi, prise égale à celle du verre. Soit :

$$\lambda_{\text{paroi}} = 1,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \mathbf{3-193}$$

3.4.4.3 Résultats

Les résultats obtenus pour la simulation 3 sont détaillés dans ce paragraphe. Les évolutions dans le temps et dans l'espace des différentes variables suite à l'apport de chaleur sur la paroi latérale sont présentées et analysées.

Contrairement aux deux simulations précédentes, les flux imposés sur la paroi latérale n'étant pas nuls, des profils suivant l'axe r apparaissent. Une représentation des résultats uniquement suivant z n'est donc plus pertinente. Nous avons donc choisi d'exposer des profils bidimensionnels à différents instants de la simulation ainsi que des évolutions au cours du temps suivant r pour différents z afin d'illustrer les résultats.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution de la température suite à la modification de la condition à la limite latérale.

La Figure 3-22 présente les profils bidimensionnels de température à trois instants : à l'instant initial, $t = 0$ s, à l'instant $t = 10$ s et à l'état stationnaire, $t = 364$ s. On constate que cette représentation ne permet pas d'observer correctement les évolutions de la température suivant z . Pour cette raison la Figure 3-23 est introduite. Elle présente également les profils bidimensionnels de température à trois instants mais sur cette figure l'échelle des valeurs n'est pas la même suivant l'instant. On rappelle que la paroi latérale se situe en $r = R$.

Le profil de température initial ($t = 0$ s) est homogène dans la largeur. En effet, comme expliqué précédemment, celui-ci est le résultat en régime permanent d'une précédente simulation pour laquelle les flux latéraux étaient nuls et les flux sur les surfaces supérieure et inférieure homogènes. L'écoulement dans le garnissage est donc piston. La température augmente très légèrement de haut en bas du garnissage et décroît dans la zone d'arrivée du gaz, conformément aux explications données précédemment (simulation 1). A $t = 10$ s, on observe une augmentation de la température sur l'ensemble de la paroi latérale cohérente avec l'apport de chaleur à cet endroit. A l'état stationnaire ($t = 364$ s), l'augmentation de température s'est propagée à l'intérieur du milieu. Elle reste cependant localisée près de la surface latérale. Ceci s'explique par la compétition entre le flux de chaleur apporté par les fluides liquide et gaz entrants à une température de 290 K et le flux de chaleur apporté par la paroi, calculé avec une température extérieure de 298 K. De plus, on constate une augmentation plus importante de la température en bas du garnissage. Nous supposons que cette répartition non homogène sur la hauteur est due à un flux convectif de chaleur liquide plus important que celui du gaz. Par conséquent, le liquide se réchauffe au fur et à mesure qu'il descend dans le milieu, le gaz n'ayant que peu d'influence.

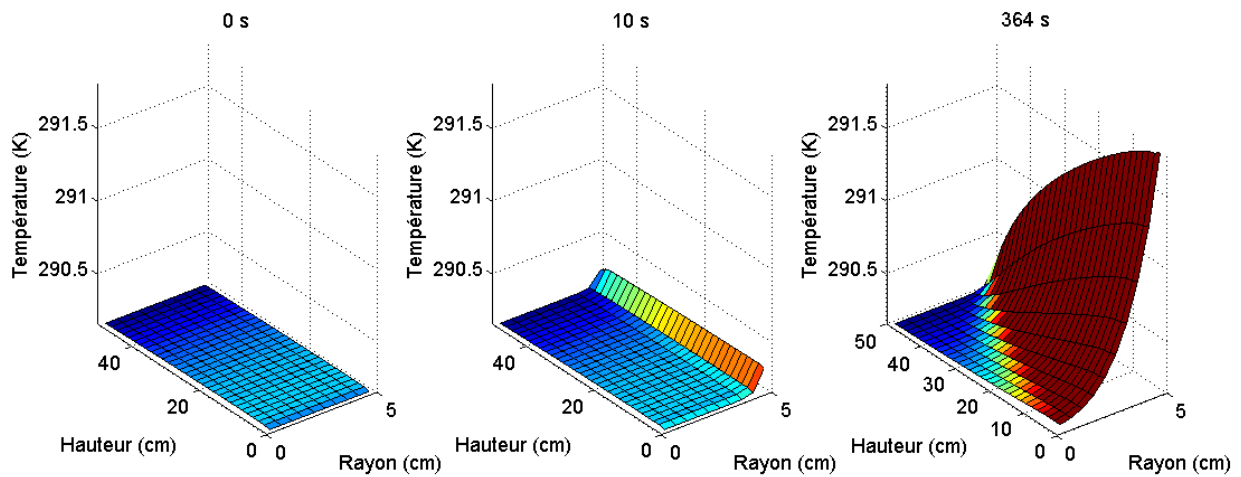


Figure 3-22 : Profils bidimensionnels de température à différents instants avec la même échelle de valeur (simulation 3)

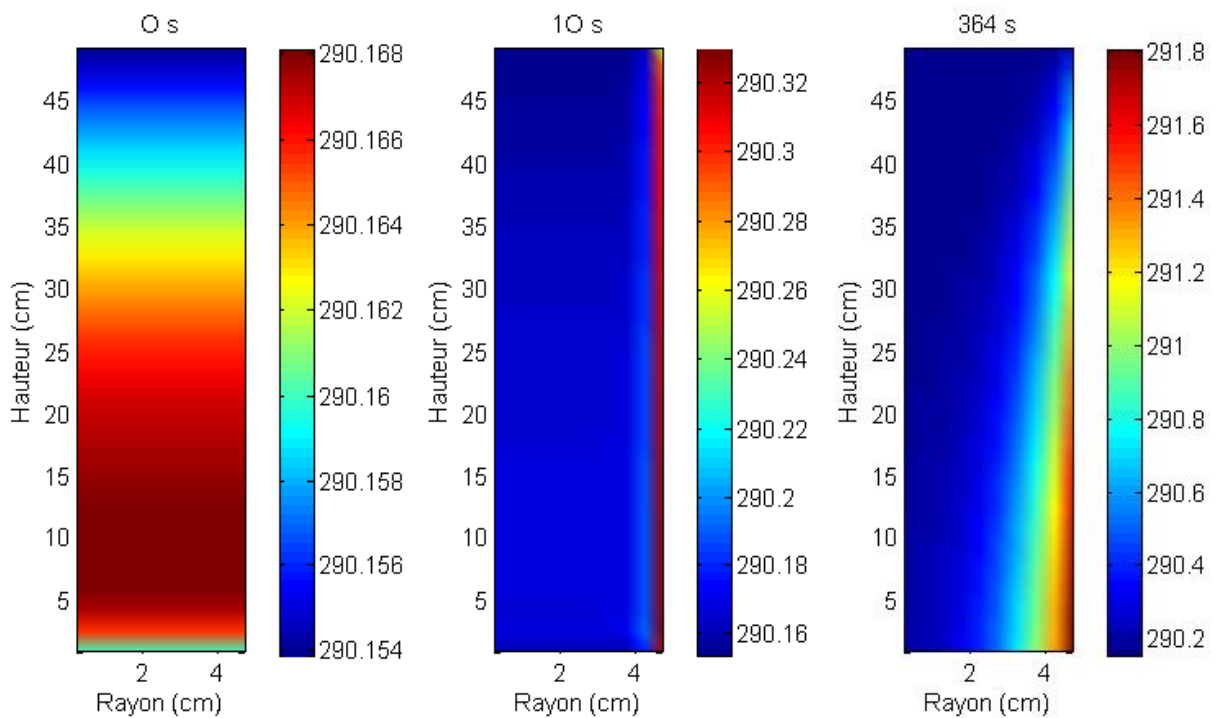


Figure 3-23 : Profils bidimensionnels de température à différents instants avec une échelle de valeur différente (simulation 3)

La Figure 3-24 présente l'évolution au cours du temps et suivant r du profil de température pour trois hauteurs de garnissage différentes : haut, $z = 49,17$ cm, milieu, $z = 22,5$ cm et bas, $z = 0,83$ cm. Ceci permet d'illustrer les remarques faites précédemment.

En haut du garnissage, l'augmentation de température reste localisée près de la paroi. De plus, celle-ci atteint rapidement son état stationnaire (20 s). Plus on descend dans le garnissage, plus l'augmentation de température se propage à l'intérieur du milieu et plus la valeur de la température est grande.

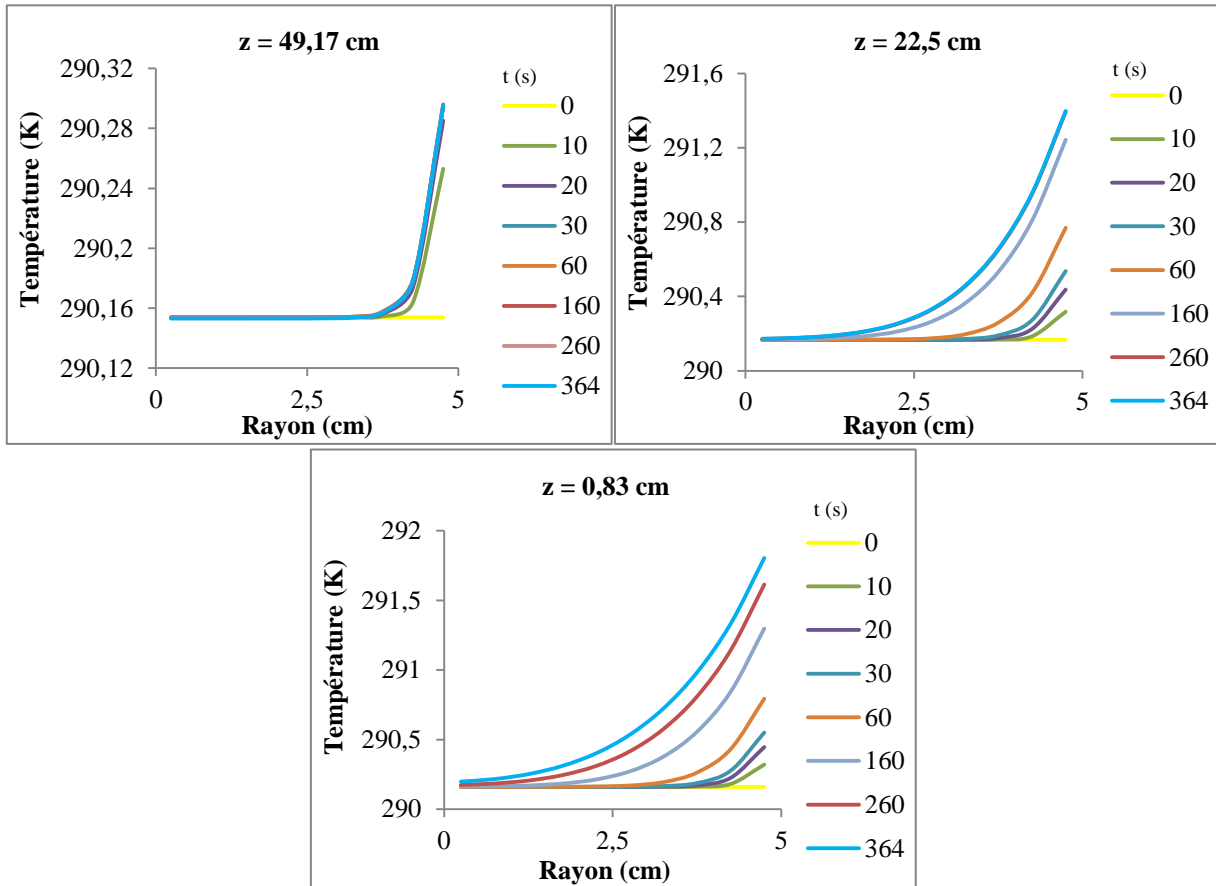


Figure 3-24 : Evolutions au cours du temps et suivant r des profils de température pour différents z (simulation 3)

Dans un second temps, nous nous intéressons à l'impact sur les autres variables des évolutions de température observées précédemment.

La Figure 3-25 présente les évolutions bidimensionnelles des fractions massiques de certaines espèces à l'état stationnaire ($\omega_{H_2O_G}$, $\omega_{H_2O_L}$, $\omega_{CO_2_G}$, $\omega_{CO_2_L}$, ω_{HCO_3-L} et ω_{CO_32-L}). L'ensemble des profils n'est pas présenté en deux dimensions. En effet, pour beaucoup de variables, les gradients suivant la hauteur sont beaucoup plus importants que les gradients induits par la modification suivant le rayon. La représentation bidimensionnelle ne permet pas alors d'illustrer correctement les phénomènes (Figure 3-25 : b), c), d) et e)) car nous n'observons pas visuellement d'évolutions suivant r. Nous avons représenté les deux variables pour lesquelles les phénomènes sont les plus visibles en deux dimensions, $\omega_{H_2O_G}$ et ω_{CO_32-L} (Figure 3-25 : a) et f))

La représentation de la fraction massique d'eau dans la phase gazeuse montre une quantité d'eau dans le gaz plus importante au niveau de la paroi. Ceci s'explique par une température plus élevée dans cette zone qui entraîne une évaporation de l'eau. Cette constatation est en accord avec les remarques faites pour la simulation 1. En effet, dans le cas de la simulation 1 nous avons observé le phénomène inverse, une diminution de la quantité d'eau dans le gaz due à une baisse de température.

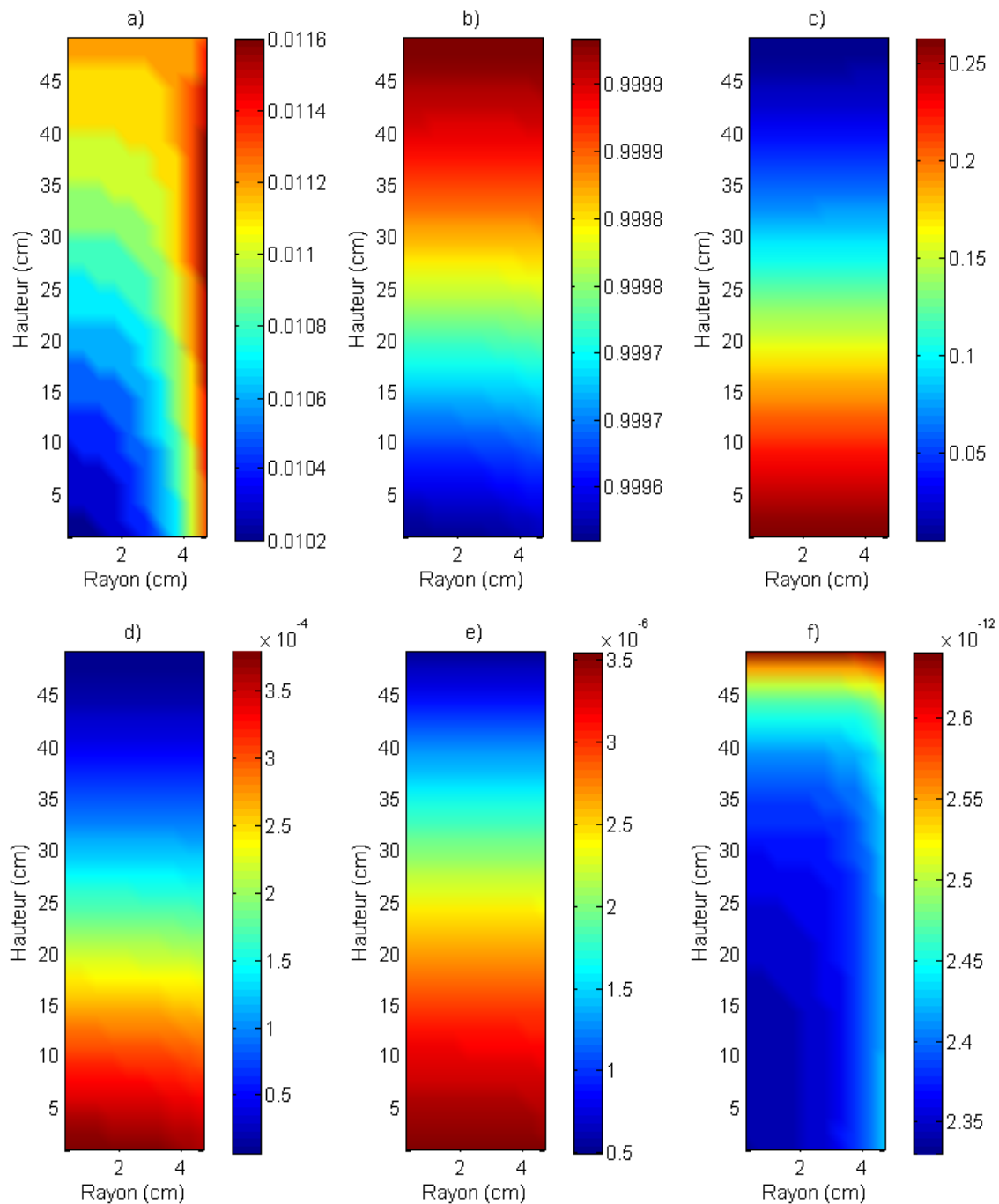


Figure 3-25 : Profils bidimensionnels de fractions massiques en régime permanent (simulation 3)
 a) $w(\text{H}_2\text{OG})$; b) $w(\text{H}_2\text{OL})$; c) $w(\text{CO}_2\text{G})$; d) $w(\text{CO}_2\text{L})$; e) $w(\text{HCO}_3^-\text{L})$; f) $w(\text{CO}_3^{2-}\text{L})$

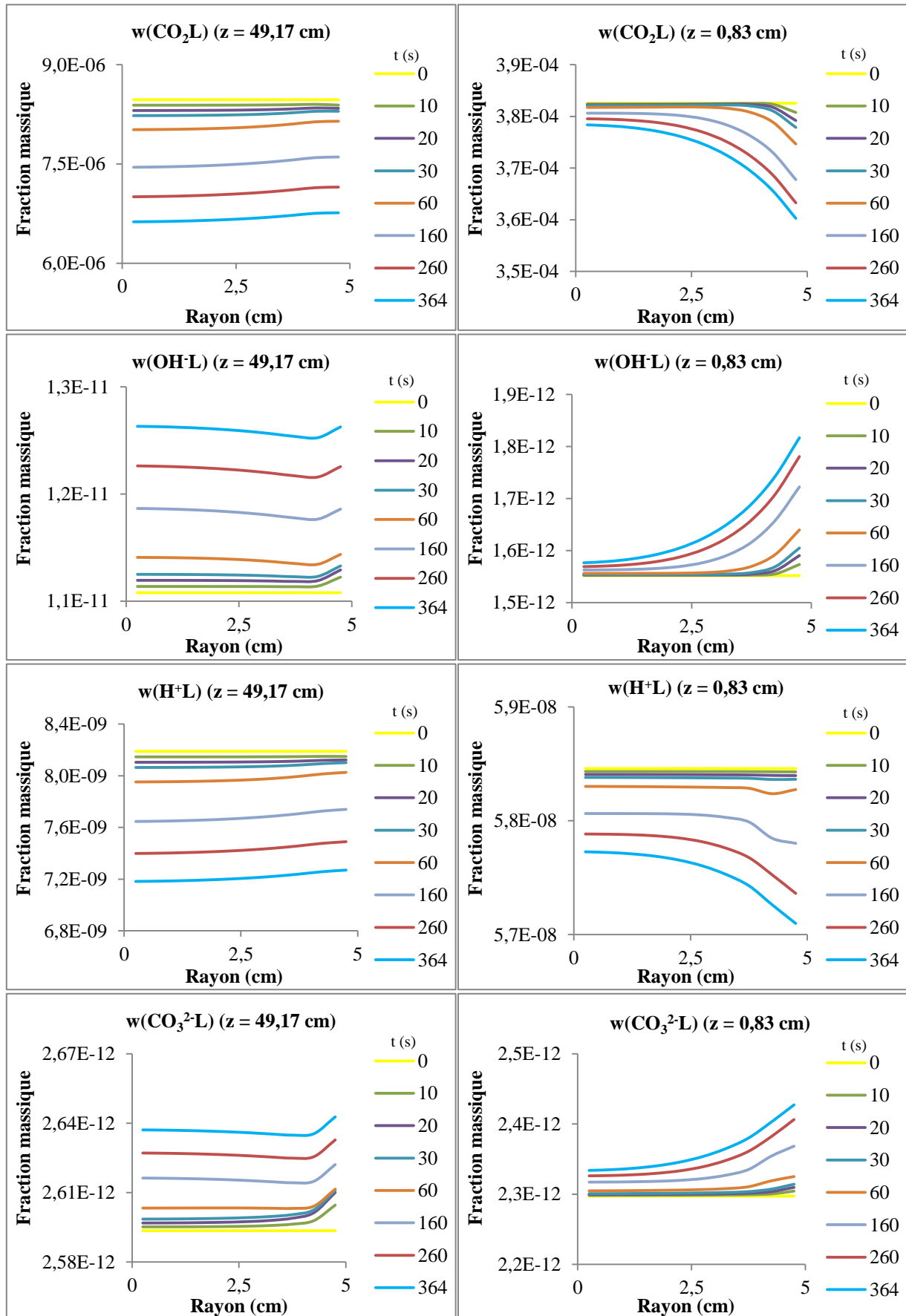


Figure 3-26 : Evolutions au cours du temps et suivant r des profils de fractions massiques liquides pour différents z (simulation 3)

La Figure 3-26 illustre les évolutions au cours du temps et suivant r des fractions massiques liquides pour différentes hauteurs de garnissage : haut, $z = 49,17$ cm et bas, $z = 0,83$ cm. Les fractions massiques sont celles des espèces suivantes : CO_2 , OH^- , H^+ et CO_3^{2-} .

L'ensemble des profils présentés permet de vérifier que les gradients suivant r sont nuls à l'instant initial ($t = 0$ s), en accord avec la remarque faite précédemment sur l'écoulement piston dans le milieu.

Les évolutions observées sur l'ensemble des variables sont cohérentes avec les remarques faites pour la simulation 1. En effet, pour la simulation 1, nous avons effectué une baisse de la température sur la surface supérieure. Les réactions étaient alors favorisées dans le sens exothermique, c'est-à-dire, dans le sens inverse de l'écriture de celles-ci (vers la gauche). Dans le cas de la simulation 3, la perturbation apportée correspond à la situation inverse. La température augmente dans le milieu par la paroi latérale. Pour résumer, les évolutions observées suivant r , sur les profils de fractions massiques, sont l'inverse des évolutions observées suivant z lors de la simulation 1. Ainsi, la fraction massique de CO_2 diminue près de la paroi suite à l'augmentation de la température dans cette zone car l'augmentation de température provoque une consommation du CO_2 par la réaction 2. Inversement, les quantités de OH^- et de CO_3^{2-} augmentent près de la paroi. Dans ce cas là, le chauffage provoque une production du OH^- par la réaction 1 et du CO_3^{2-} par la réaction 3. L'évolution de la fraction massique de H^+ est cohérente avec celle de OH^- .

3.4.5 SIMULATION 4 : MODIFICATION DE LA POROSITE

Dans cette simulation, les résultats en régime permanent de deux simulations sont comparés. Les deux états stationnaires sont obtenus pour un même jeu de conditions aux limites, seul un paramètre interne est modifié. L'objectif est d'étudier l'influence de ce paramètre, la porosité, sur les profils de différentes variables.

De même que pour la simulation 3, le maillage et les dimensions du tronçon de garnissage sont identiques à la simulation 2 (tableau 3-8) et le premier jeu de conditions initiales à celui de la simulation 1 (tableau 3-4 et tableau 3-5).

La simulation 4 est conduite avec les conditions aux limites utilisées pour atteindre l'état initial de la simulation 2. Ainsi, nous pouvons comparer les profils initiaux de la simulation 2 et les profils en régime permanent de la simulation 4, l'état transitoire n'ayant bien sur aucun sens physique.

Les conditions aux limites utilisées sont brièvement rappelées ici.

- Surface latérale :
 - ✓ flux nuls de chaleur et de matière.
- Surface supérieure (tableau 3-9) :
 - ✓ solution de soude à une concentration de 1.10^{-6} mol.L⁻¹,
 - ✓ vitesse liquide divisée par cinq,
 - ✓ température de 293 K.
- Surface inférieure (tableau 3-10) :
 - ✓ compositions identiques aux autres simulations,
 - ✓ vitesse gazeuse divisée par cent,
 - ✓ température de 293 K.

Pour cette simulation la porosité, ε , est égale à 0,8 au lieu de 0,9.

- Résultats :

Les résultats obtenus pour la simulation 4 ($\varepsilon = 0,8$) sont présentés ici. Une comparaison est faite avec les profils initiaux de la simulation 2 ($\varepsilon = 0,9$). Dans cette simulation, l'écoulement est piston. Pour cette raison, seuls les profils des variables suivant l'axe z, pour un r donné, sont représentés.

La Figure 3-27 illustre, pour les deux phases fluides, les évolutions dans le garnissage des pressions moyennes intrinsèques, des fractions volumiques, des composantes selon z des vitesses moyennes intrinsèques et de l'opposée de la composante suivant z du gradient de pression gazeuse. Les profils sont présentés pour les deux porosités. Notons que la composante de la vitesse liquide, normalement négative, est représentée en valeur absolue pour des raisons pratiques.

La phase liquide est incompressible pour ces simulations. En conséquence, le volume occupé par cette phase varie peu. Ainsi, le changement de porosité n'a que peu d'impact sur la fraction volumique liquide. Consécutivement, l'espace disponible pour la phase gazeuse compressible est moins important. Logiquement, la fraction volumique de cette phase est inférieure.

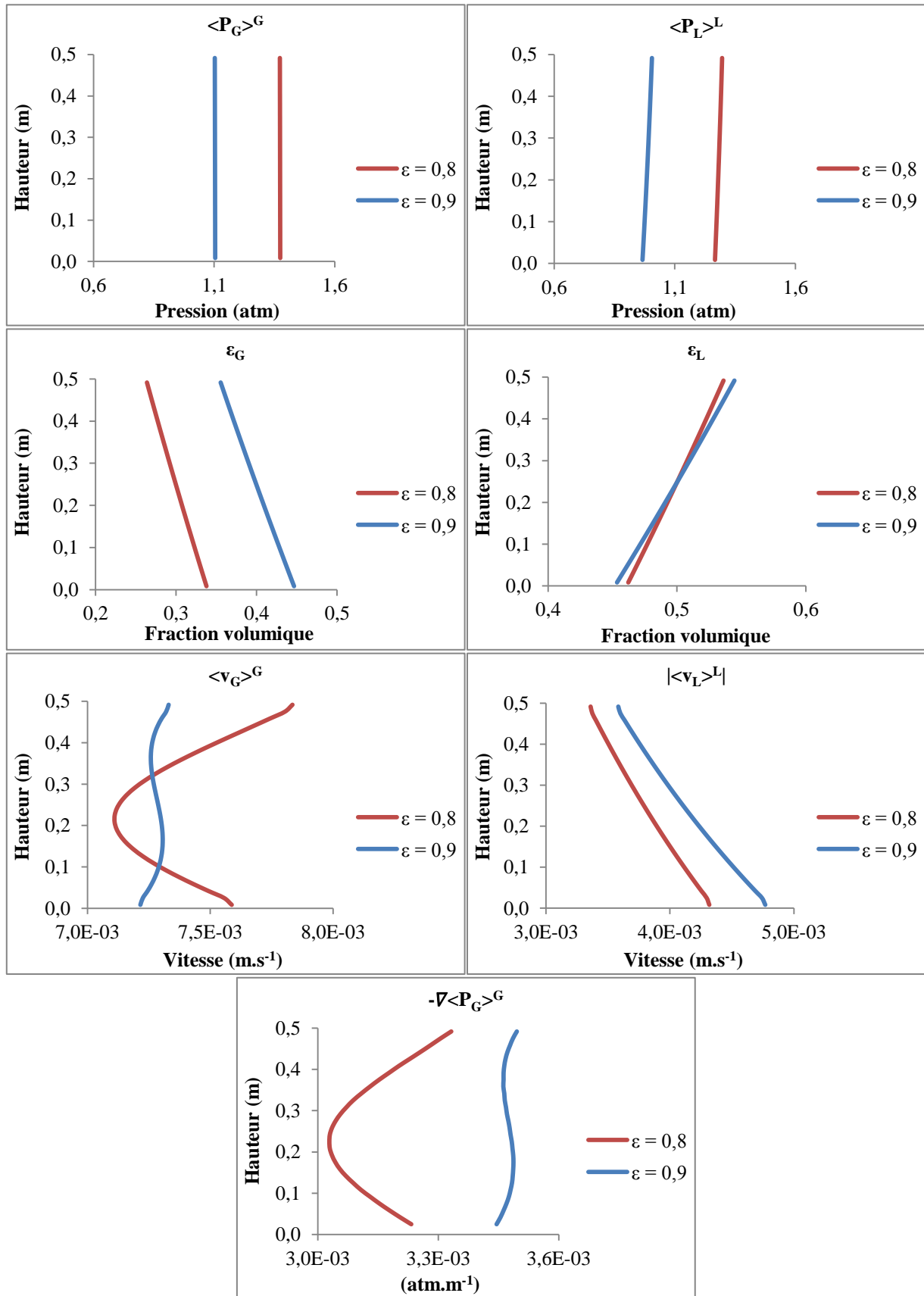


Figure 3-27 : Profils de pressions, de fractions volumiques, de composantes des vitesses (en valeur absolue pour le liquide) et composante du gradient de pression suivant z (simulation 4)

La diminution du volume de gaz provoque une augmentation de la pression gazeuse. Comme la fraction volumique liquide est quasiment identique entre les deux simulations, la pression capillaire l'est également. L'augmentation de la pression gazeuse se traduit alors par une augmentation de la pression liquide.

On note toutefois un gradient de fraction volumique liquide, plus faible dans le cas d'une porosité plus petite, entraînant une diminution du gradient de pression capillaire. Ceci se traduit par des vitesses liquides moins importantes dans le garnissage. L'allure de la vitesse gazeuse s'explique par l'allure du gradient de pression. En effet, pour le gaz, celui-ci est le terme moteur de la convection qui provoque une remontée de la phase dans le garnissage. Malgré une apparente linéarité du profil de pression, la représentation du gradient montre qu'il existe des variations. Celles-ci sont cohérentes avec le profil de vitesse. Bien que la valeur du gradient de pression soit inférieure pour la porosité réduite, la moyenne intrinsèque de la vitesse gazeuse est globalement plus importante en raison de la valeur moindre de la fraction volumique de gaz (cf. eq. 2-125).

Afin d'illustrer l'impact de la porosité sur le procédé, les profils suivant z (pour un r donné) des fractions massique de CO_2 dans les deux phases sont représentés sur la Figure 3-28.

On observe une quantité globale de CO_2 moins importante sur l'ensemble du garnissage dans le cas de la simulation 4 montrant une meilleure performance du procédé.

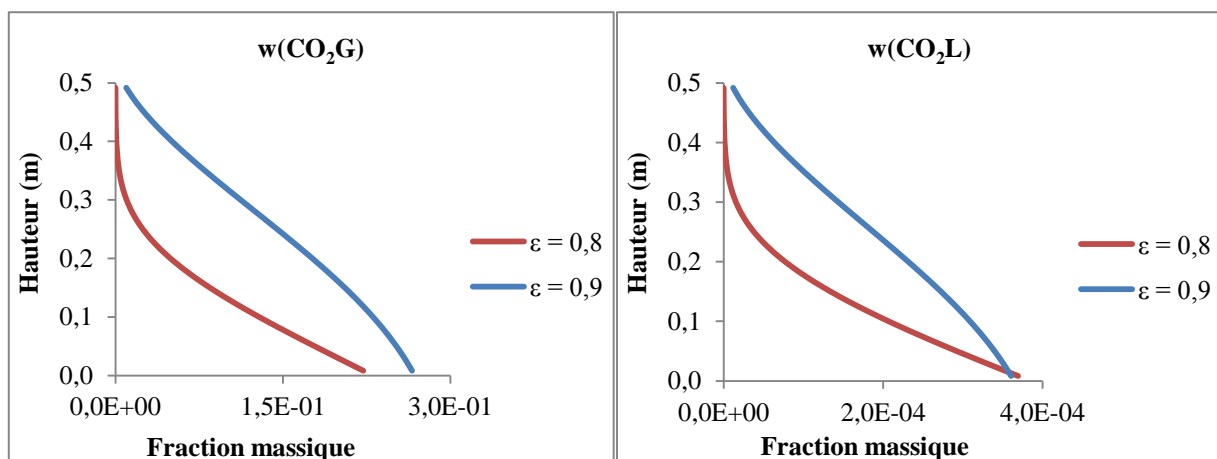


Figure 3-28 : Profils suivant z des fractions massiques de CO_2 dans le gaz et dans le liquide (simulation 4)

3.5 CONCLUSION

Ce chapitre 3 était consacré à l'application du modèle général de transport réactif en milieu poreux développé au chapitre 2. L'application retenue est celle d'une colonne d'absorption réactive du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Dans un premier temps, le système composé de trois phases a été décrit. La phase gazeuse est non-réactive et composée de quatre constituants dont trois transfèrent dans le liquide. La phase liquide est le siège de trois réactions instantanément équilibrées. Elle est composée de huit espèces. Dans un second temps, les équations du modèle général ont été appliquées à ce système. Un jeu de conditions initiales et aux limites a été développé dans le cas d'un tronçon de garnissage de la colonne. Afin de résoudre le système d'équations les méthodes de résolution employées ont été données. Pour finir, les résultats de trois simulations ont été présentés. Elles ont permis d'étudier l'évolution au cours du temps et dans l'espace des profils des différentes variables suite à une modification des conditions aux limites du milieu. L'ensemble de l'analyse des résultats a montré des évolutions cohérentes entre les phénomènes décrits et les perturbations apportées à la limite. Une dernière simulation a permis d'illustrer l'influence d'un paramètre interne, la porosité, sur les résultats en régime permanent.

***Chapitre 4 : CONCLUSIONS ET
PERSPECTIVES***

Un modèle décrivant les transports de masse, de quantité de mouvement et d'énergie en milieu poreux réactif multiconstituant, multiphasique est développé dans ce document. La méthodologie utilisée est basée sur une technique d'homogénéisation par prise de moyenne volumique. Le modèle est appliqué au procédé d'absorption réactive gaz/liquide dans une colonne à garnissage vrac. Plus particulièrement, l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium a été choisie car elle s'inscrit dans la continuité des travaux menés au laboratoire.

Première étape vers de nouveaux modèles d'absorption réactive, ce travail démontre la faisabilité d'une approche de type milieux poreux pour modéliser les phénomènes au sein du garnissage d'une colonne. L'outil numérique développé permettra une meilleure compréhension des mécanismes hydrodynamiques et physico-chimiques mis en jeu. La description générale des transports internes pourra être étendue à d'autres types de procédés tels que la distillation réactive. Le manuscrit se décompose en trois parties.

Le premier chapitre introductif permet, tout d'abord, de présenter le procédé d'absorption réactive, son principe et les technologies existantes pour le mettre en œuvre. Ensuite, les principaux types de modèles présents dans la littérature sont exposés. L'étude de ces modèles met en évidence qu'une des principales difficultés réside dans la connaissance de la position géométrique des phases les unes par rapport aux autres : d'une part la répartition aléatoire du garnissage empêche de connaître la disposition de la phase solide et d'autre part l'interface entre le liquide et le gaz évolue constamment dans le temps et dans l'espace. Dans nos travaux, nous avons choisi de lever cette difficulté en appliquant une méthode de changement d'échelle : la prise de moyenne volumique. L'approche retenue est novatrice pour la modélisation de l'absorption réactive gaz/liquide.

Dans le second chapitre, le modèle de transport réactif en milieu poreux est volontairement développé sous une forme générale. Il s'agit d'éviter de se limiter à un cas particulier d'absorption réactive et de proposer une description exploitable pour d'autres applications. Le milieu est triphasique avec une phase solide inerte et deux phases fluides multiconstituantes et réactives. Les réactions prises en compte sont homogènes et peuvent être de deux types : contrôlées par une cinétique ou instantanément équilibrées. Certaines espèces présentes dans une phase peuvent transférer dans l'autre.

La description débute par l'écriture, pour chaque phase, des équations de la mécanique des milieux continus. Les habituelles conditions aux limites font le lien entre les phases. La méthode de changement d'échelle par prise de moyenne volumique est ensuite appliquée. Le système d'équations à l'échelle des phases est intégré sur un volume élémentaire représentatif permettant ainsi d'obtenir le système d'équations moyennées. La dernière partie du chapitre 2 est consacrée à l'obtention d'un modèle équivalent. Sa structure permet de traiter les avancements de réaction et les taux volumiques de changement de phase apparaissant dans les équations de conservation de la masse sans nécessairement les calculer.

Le troisième chapitre est consacré à la simulation de l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium au sein d'une colonne à garnissage vrac.

Le chapitre débute par l'application du modèle de transports internes du chapitre 2 au système constitué par un tronçon de garnissage sans zones de recentrage dans lequel s'écoulent les deux phases fluides à contre-courant. Seule la phase liquide est le siège de réactions homogènes. Les conditions initiales et aux limites propres au procédé sont développées. Sur l'ensemble des surfaces, la continuité des flux est écrite. En première approximation, les compositions et les vitesses du liquide et du gaz entrant sont celles des alimentations de la colonne. Les flux en sortie liquide et gazeuse ne sont pas connus. Ainsi, une méthode d'estimation de ces flux, notamment des vitesses, est proposée.

La résolution numérique commence par le choix des variables indépendantes et l'adimensionnement du système. La discrétisation en temps s'appuie sur un schéma semi implicite et une approximation des dérivées par différences finies décentrées. En espace, la symétrie de révolution permet de limiter la résolution à deux dimensions. La méthode des volumes finis est utilisée. Le système final d'équations est ensuite résolu par des méthodes adaptées.

Le chapitre 3 se termine par une présentation et une analyse des profils bidimensionnels des variables à différents instants et pour plusieurs simulations. L'examen de l'évolution des variables illustre une bonne adéquation qualitative avec la connaissance classique des mécanismes mis en jeu au sein d'une colonne d'absorption réactive. Les réponses en fonction des perturbations à la limite sont également logiques. Ces premières constatations nous incitent à envisager un certain nombre de perspectives pour améliorer ces travaux.

Perspectives

Une des premières suites à apporter à ce travail serait d'illustrer les capacités du modèle et du code de calcul à apporter des informations utiles à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'absorption réactive et, consécutivement, à l'amélioration du procédé. Dans ce contexte, une analyse fine des phénomènes basée sur le calcul des avancements de réaction, des taux de changement de phase, des flux convectifs et des flux diffusifs permettrait de vérifier la pertinence de l'outil proposé.

A plus long terme, plusieurs perspectives méritent d'être envisagées au regard des résultats obtenus et des difficultés rencontrées notamment lors de la résolution du modèle. A la fois numériques, théoriques et expérimentales, elles sont ici listées dans l'ordre de priorité.

1. Traitement numérique de la disparition d'une espèce

Les espèces gazeuses ou liquides prises en compte dans le modèle général du chapitre 2 peuvent être amenées à « disparaître » (équilibre fortement déplacé). Cette disparition est notamment imputable aux réactions homogènes. Par exemple, dans le cas de l'absorption réactive simulée au chapitre 3, le CO₂ présent dans la phase liquide serait complètement consommé par la réaction 2. Néanmoins, une espèce peut disparaître localement à un instant donné, puis réapparaître plus tard, transportée ou encore produite par réaction chimique ou changement de phase.

Le traitement envisagé est numérique. Si lors de la résolution d'une itération en temps, en un point de discrétisation en espace, l'inconnue représentative d'une espèce, en l'occurrence la moyenne de sa concentration massique, est inférieure à une valeur considérée comme zéro numériquement, cette itération est reprise en imposant par pénalisation le zéro numérique à l'inconnue en ce point. La pénalisation n'est effectuée que pour l'itération courante. Elle n'est pas maintenue au cours du temps afin de ne pas empêcher l'éventuelle réapparition de l'espèce au point considéré.

2. Modélisation des transferts aux interfaces

Une simulation bidimensionnelle réaliste de l'absorption réactive en conservant la diffusion de la matière, la conduction de la chaleur et le caractère transitoire dans la description des transports internes impose une amélioration de la description des transferts à l'interface entre les zones poreuses (garnissage) et les fluides environnant (zones de recentrage, entrée et sortie de colonne). Une réflexion sur l'expression des conditions aux limites doit donc être menée.

Une solution se trouve dans la résolution simultanée des équations de conservation descriptives des phénomènes au sein de l'environnement et de celles associées au milieu poreux. Pratiquement, il s'agit de coupler le « code poreux » à un code de type « mécanique des fluides diphasique liquide/gaz », liés par un jeu de conditions aux limites, en suivant par exemple la démarche itérative suivante.

- i. Résolution des équations de transports internes au garnissage avec pour conditions aux limites la continuité des flux de matières et de chaleur, connus dans l'environnement.
- ii. Résolution des équations de transport au sein de l'environnement fluide avec pour conditions aux limites la continuité des concentrations massiques, de la température et des vitesses des phases fluides, connues au sein du poreux.

Cette technique serait néanmoins coûteuse en temps de calcul, surtout dans un cas transitoire. Les deux codes devraient être numériquement optimaux et les moyens de calcul conséquents. En outre, l'élaboration du code « fluide diphasique » semble suffisamment complexe pour considérer cette perspective comme un projet à long terme.

En première approximation, un calcul d'équilibre pourrait remplacer l'étape ii. Les fluides entrant dans les zones non poreuses, i.e. les zones d'alimentation en pied et tête de colonne et les zones de recentrage, font l'objet d'un calcul d'équilibre liquide/gaz et chimique (de type « flash »). Le résultat fournit la composition des fluides entrant dans les zones poreuses (garnissages). Les flux aux limites de ces zones poreuses sont alors obtenus en considérant les vitesses des fluides constantes en tout point des régions non poreuses.

3. Thermodynamique

D'un point de vue thermodynamique, trois hypothèses simplificatrices ont été émises : la phase liquide est une solution idéale, la phase gazeuse est un mélange de gaz parfait, la masse volumique de la phase liquide est constante.

Pour les fluides traités dans l'application, le laboratoire dispose des modèles nécessaires (facteur de compressibilité, coefficients d'activités, coefficients de fugacité, enthalpies d'excès...) permettant de traiter les phases fluides comme des phases réelles. L'implantation dans le code de calcul de ces caractéristiques a été anticipée, la mise en œuvre numérique devrait donc être rapide.

La dernière hypothèse semble plus délicate à lever. Rappelons que la fermeture de la description de la phase liquide à l'échelle des phases est obtenue par une équation d'état liant la masse

volumique aux variables indépendantes. Pour l'instant réduite à une constante, synonyme d'incompressibilité, cette relation doit être reprise.

4. Caractérisation des paramètres de transport

Les simulations du procédé proposées dans le document reposent sur des paramètres de transport internes approximatifs. La connaissance des propriétés internes, telles que la conductivité thermique effective, la perméabilité, les viscosités ou encore les coefficients de diffusion effectifs, nécessite une caractérisation expérimentale.

5. Validation expérimentale

Le laboratoire dispose d'une colonne pilote d'absorption réactive. Une description sommaire est proposée au début du chapitre 3, plus de détails sont disponibles dans la thèse de Roquet (2002). Des mesures de pH et de composition du gaz dans les zones de recentrage ont été réalisées par Roquet. Ces données pourraient servir de point de départ pour valider expérimentalement le modèle de la thèse, à condition d'avoir préalablement pris en compte les zones de recentrage selon la démarche proposée au point 2 de ces perspectives. A plus long terme, une instrumentation de la colonne pourrait être imaginée afin d'obtenir des informations au sein du garnissage.

BIBLIOGRAPHIE

Ahmadi, A. 2011. Modélisation de l'absorption réactive multiconstituant : application au traitement des gaz acides par des solvants aux alcanolamines. *Th. Université de Toulouse.* 2011.

Atkins, P. et De Paula, J. 2008. *Chimie physique.* 3e. Bruxelles : De Boeck, 2008.

Benadda, B., Kakoufi, K., Monkam, P. et Otterbein, M. 2000. Hydrodynamics and mass transfer phenomena in counter-current packed column at elevated pressures. *Chemical Engineering Science.* 2000, Vol. 55, 24, pp. 6251-6257.

Bensoussan, A., Lions, J.L. et Papanicolau, G. 1978. Asymptotic analysis for periodic structure. *Studies in mathematics and its applications.* Amsterdam : s.n., 1978. Vol. 5.

Bernada, P., Marias, F., Deydier, A., Couture, F. et Fourcault, A. 2012. Modelling of a Traveling Bed WASTE Gasifier. 2012, Vol. 3, 3, pp. 333-353.

Billet, R. 1995. *Packed towers (in processing and environmental technology).* Weinheim : VCH, 1995.

Bird, R.B., Steward, W.E. et Lightfoot, E.N. 1960. *Transport phenomena.* New York : Wiley, 1960.

Bogdanis, E. 2001. Modélisation des transports de chaleur et de matière lors du séchage d'un milieu élastique ou viscoélastique. Résolution par des méthodes aux éléments finis. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour.* 2001.

Brettschneider, O., Thiele, R., Faber, R., Thielert, H. et Wozny, G. 2004. Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system NH₃-CO₂-H₂S-NaOH-H₂O. *Separation and Purification Technology.* 2004, Vol. 39, 3, pp. 139-159.

Carrayrou, J. 2001. Modélisation du transport de solutés réactifs en milieu poreux saturés. *Th. Université Louis Pasteur de Strasbourg.* 2001.

Chang, C.S. et Rochelle, G.T. 1982. Mass transfer enhanced by equilibrium reactions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals.* 1982, Vol. 21, 4.

Chausi, B. 2000. Modélisation des phénomènes de transports en milieu déformable diphasique dont une phase est binaire application à la DII. *Th. Université de Pau et des pays de l'Adour.* 2000.

Chenu, D. 2007. Modélisation des transferts réactifs de masse et de chaleur dans les installations de stockage de déchets ménagers : application aux installations de type bioréacteur. *Th. Institut National Polytechnique de Toulouse.* 2007.

- Chenu, D., Quintard, M. et Crausse, P. 2005.** Modeling reactive transport within landfill bioreactors. *Geotechnical Special Publication*. 2005. 130-142, pp. 3881-3892.
- Coirier, J. 1997.** *Mécanique des milieux continus ; Concepts de base*. Paris : Dunod, 1997.
- Coussine, C. 2012.** Procédés de fabrication des eaux-mères et des sels à valeur ajoutée : application aux eaux minérales naturelles chlorurées sodiques fortes. Modélisation thermodynamique et étude expérimentale. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour*. 2012.
- Couture, F. 1995.** Modélisation fine d'un problème de séchage, développement d'outils adaptés. *Th. Université de Bordeaux I*. 1995.
- Couture, F., Jomaa, W. et Puiggali, J.R. 1996.** Relative permeability relations - a key factor for drying model. *Transport in Porous Media*. 23, 1996, Vol. 3, pp. 303-335.
- Dagan, G. 1989.** Flow and transport in porous formations. Berlin : Springer-Verlag, 1989.
- Dankwerts, P.V. 1951.** Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* 1951, Vol. 43, 6, pp. 1460-1467.
- Dankwerts, P.V. et Kennedy, B.E. 1954.** Kinetics of liquid-film process in gas absorption - I. Models of the absorption process. *Trans. IChemE*. republié dans *Trans. IChemE*, 1997, 75, p S101-S104, 1954, Vol. 32.
- Dardour, H. 2012.** Etude des machines frigorifiques à absorption et à absorption-diffusion utilisant un mélange d'alcanes : Etude systémique et modélisation rigoureuse de l'absorbeur. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour et Ecole Nationale d'Ingenieurs de Monastir*. 2012.
- Davit, Y., Debenest, G., Wood, B.D. et Quintard, M. 2010.** Modeling non-equilibrium mass transport in biologically reactive porous media. *Advances in Water Resources*. 2010. Vol. 33, 9, pp. 1075-1093.
- Deydier, A. 2012.** Modélisation d'un réacteur de gazéification à lit fixe. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour*. 2012.
- Druart, F. 2002.** Contribution à la distillation catalytique : modélisation et étude expérimentale. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour*. 2002.
- Dubois, X. 2004.** Etudes de l'hydrodynamique et du transfert de matière en film ruisselant : Application aux colonnes à garnissage. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour*. 2004.
- Erriguible, A. 2004.** Modélisation des transferts à l'interface d'un milieu multiphasique et de son environnement. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour*. 2004.

Fuller, E.N., Schettler, P.D. et Giddings, J.C. 1966. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1966, Vol. 58, 5, pp. 18-27.

Gobbé, C. et Quintard, M. 1994. Macroscopic description of unsteady heat transfer in heterogeneous media. *High Temperatures. High Pressures*. 1994, Vol. 26, 1, pp. 1-14.

Gomez Ramirez, J. M. 2005. Optimisation numérique du fonctionnement, du dimensionnement et de la structure d'une colonne de distillation catalytique représentée par un modèle de transfert. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour*. 2005.

Gray, W.G. 1975. A derivation of the equation for multiphase transport. *Chemical Engineering Science*. 1975, 13, pp. 229-233.

Haroun, Y. 2008. Etude du transfert de masse réactif Gaz-liquide le long de plans corrugués par simulation numérique avec suivi d'interface. *Th. Université de Toulouse*. 2008.

Haroun, Y., Legendre, D. et Raynal, L. 2010. Direct numerical simulation of reactive absorption in gas-liquid flow on structured packing using interface capturing method. *Chemical Engineering Science*. 2010, Vol. 65, 1, pp. 351-356.

Helgeson, H. C., Kirkham, D.H. et Flowers, G.C. 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV. *American Journal of Science*. 1981, Vol. 281, pp. 1249-1516.

Higbie, R. 1935. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 1935, Vol. 31, pp. 365-388.

Higler, A.P., Krishna, R. et Taylor, R. 1999a. A nonequilibrium cell model for multicomponent (Reactive) separation processes. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 1999a, Vol. 45, pp. 2357-2370.

—. **1999b.** A nonequilibrium cell model for packed distillations columns. The influence of maldistribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999b, Vol. 38, 10, pp. 3988-3999.

—. **1999c.** The influence of mass transfer and mixing on the performance of a tray column for reactive distillation. *Chemical Engineering Science*. 1999c, Vol. 54, 13-14, pp. 2873-2881.

Kenig, E.Y. 2007. Advanced modeling of reactive separation units with structured packings. *Chemical Product and Process Modeling*. 2007, Vol. 2, 1.

- Kenig, E.Y., Butzmann, F., Kucka, L. et Górak, A. 2000.** Comparison of numerical and analytical solutions of a multicomponent reaction-mass-transfer problem in terms of the film model. *Chemical Engineering Science*. 2000, Vol. 55, 8, pp. 1483-1496.
- Kenig, E.Y., Kucka, L. et Górak, A. 2003.** Rigorous modeling of reactive absorption processes. *Chemical Engineering & Technology*. 2003, Vol. 23, 6, pp. 631-646.
- King, C.J. 1966.** Turbulent liquid phase mass transfer at a free gas-liquid interface. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1966, Vol. 5, 1, pp. 1-8.
- Knacke, O., Kubaschewski, O. et Hesselmann, K. 1991.** *Thermochemical properties of inorganic substances, Second Edition*,. s.l. : Springer-Verlag, 1991.
- Königsberger, E., Königsberge, L.C. et Gamsjäger, H. 1999.** Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999, Vol. 63, 19-20, pp. 3105-3119.
- Kreul, L.U., Gorak, A. et Barton, I. 1999.** Modeling of homogeneous reactive separation processes in packed columns. *Chemical Engineering Science*. 1999, Vol. 54, 1, pp. 19-34.
- Kruppa, J. 2004.** Sécurité incendie des ouvrages en structures métalliques : partie 1. *Techniques de l'ingénieur*. 2004.
- Le Cloirec, P. 2004.** COV (composés organiques volatils). *Techniques de l'ingénieur*. 2004.
- Lee, S.-Y. et Tsui, Y.P. 1999.** Succeed at gas/liquid contacting. *Chemical Engineering Progress*. 1999, Vol. 95, 7, pp. 23-49.
- Lewis, W. K. et Whitman, W. G. 1924.** Principles of Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1924, Vol. 16, 12, pp. 1215-1220.
- Lide, D.R. 1994.** *CRC handbook of chemistry and physics 1913-1995 75th edition*. s.l. : CRC Press, 1994.
- Liu, S. 1999.** A continuum approach to multiphase flows in porous media. 1999, Vol. 2, 3, pp. 295-308.
- . **2001.** A continuum model for gas-liquid flow in packed towers. *Chemical Engineering Science*. 2001, Vol. 56, 21-22, pp. 5945-5953.
- Mackowiak, J. F., Górak, A. et E.Y., Kenig. 2009.** Modelling of combined direct-contact condensation and reactive absorption in packed columns. *Chemical Engineering Journal*. 2009, Vol. 146, 3, pp. 362-369.

Marle, C.M. 1967. Ecoulement monophasiques en milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. 1967. Vol. 22, 10, pp. 1471-1509.

Matheron, G. 1965. Les variables régionalisées et leur estimation : Une application de la théorie aléatoire aux sciences de la nature. Paris : Masson, 1965.

Montealegre, M. 2005. Intégration du design et de la commande optimale : Application à la distillation réactive. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour et Université de Los Andes*. 2005.

Murphree, E.V. 1925. Rectifying column calculations. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1925, Vol. 17, 7, pp. 747-750.

Negny, S. 1999. Modélisation et étude expérimentale d'un film liquide laminaire à interface libre ruisselant sur une surface structurée : couplage hydrodynamique-transferts de masse et d'énergie. *Th. Institut National Polytechnique de Toulouse*. 1999.

Negny, S., Meyer, M. et Prevost, M. 2001. Study of a laminar falling film flowing over a wavy wall column. 1 : Numerical investigation of the flow pattern and the coupled heat and mass transfer. *International journal of heat and mass transfer*. 2001, Vol. 44, 11, pp. 2137-2146.

—. **2003.** Modelling of the coupling hydrodynamic transfer for a gas-liquid countercurrent flow on a wavy surface. *Chemical Engineering Science*. 2003, Vol. 58, 12, pp. 2705-2714.

Noeres, C., Kenig, E.Y. et Górak, A. 2003. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. *Chemical engineering and Processing*. 2003, Vol. 42, 3, pp. 157-178.

Onda, K., Takeushi, H. et Okumoto, Y. 1968. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1968, Vol. 1, pp. 56-62.

Patankar, S.V. 1980. *Numerical heat transfer and fluid flow*. s.l. : Series in computational methods in mechanics and thermal sciences, 1980.

Perre, P. et Degiovanni, A. 1990. Simulation par volume finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes : séchage du bois à basse et à haute température. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1990, Vol. 33, 11, pp. 2463-2478.

Perry, R.H. et Chilton, C.H. 1973. *Chemical Engineers' Handbook (Fifth edition)*. s.l. : McGraw-Hill, 1973.

Perry, R.H. et Green, D.W. 1997. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th. New-York : McGraw-Hill, 1997.

Porras Rey, G.O. 2005. Modélisation des phénomènes de transport en milieu diphasique déformable (solide-liquide binaire) : Simulation 2D du séchage convectif. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour*. 2005.

Puiggali, J.R. et Quintard, M. 1992. Properties and simplifying assumptions for classical drying models. *Advances in Drying*. 1992, Vol. 5, pp. 131-147.

Quintard, M., Bletzacker, L., Chenu D. et Whitaker, S. 2006. Nonlinear multicomponent, mass transport in porous media. *Chemical Engineering Science*. 2006, Vol. 61, pp. 2643-2669.

Quintard, M. et Whitaker, S. 1988. Two-phase flow in heterogeneous porous media: The method of large-scale averaging. *Transport in Porous Media*. 1988, Vol. 3, 4, pp. 357-413.

—. **1993.** One- and two-equations models for transient diffusion processes in two-phase system. *Advances in Drying*. 1993, Vol. 23, pp. 369-464.

Rascal, E. 1997. Modélisation des transferts entre phases en présence de réactions chimiques : application à l'absorption réactive de CO₂ et H₂S par mélanges d'alkanolamines. *Th. Institut National Polytechnique de Toulouse*. 1997.

Rascal, E., Meyer, M., Le Lann, J.M. et Prevost, M. 1998. Numerical problems encountered in the simulation of reactive absorption: DAE index reduction and consistent initialisation. *Computers and Chemical Engineering*. 1998, Vol. 22, 1, pp. S929-S932 .

Ratte, J. 2009. Modélisation d'un réacteur de pyrolyse lende de bois pollué. *Th. Université de Pau et des pays de l'Adour*. 2009.

Ratte, J., Marias, F., Vaxelaire, J. et Bernada, P. 2009. Mathematical modelling of slow pyrolysis of a particle of treated wood waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 170, 2-3, pp. 1023-1040.

Roizard, C., Wild, G. et Charpentier, J.C. 1997. Absorption avec réaction chimique. *Techniques de l'Ingénieur*. 1997.

Roos, M., Batawi, E., Harnisch, U. et Hocker, Th. 2003. Efficient simulation of fuel cell stacks with the volume averaging method. *Journal of Power Sources*. 2003, Vol. 118, 1-2, pp. 86-95.

Roquet, D. 2002. Modélisation et étude expérimentale de l'absorption réactive multiconstituants. *Th. Université de Pau et des pays de l'Adour*. 2002.

- Roustan, M. 2004.** Absorption en traitement de l'air. *Techniques de l'ingénieur*. 2004, pp. 1-15.
- Rouzineau, D. 2002.** Simulation des techniques séparatives biphasiques multi-constituants réactives : modèle de transfert et validation expérimentale, Application à la distillation réactive. *Th. Institut National Polytechnique de Toulouse*. 2002.
- Sanchez-Palencia, E. 1980.** Lecture notes in physics : Nonhomogeneous media and vibration theory. New-York : Springer-Verlag, 1980. Vol. 127.
- Schneider, R., Sander, F. et Górak, A. 2003.** Dynamic simulation of industrial reactive absorption processes. *Chemical Engineering and Processing*. 2003, Vol. 42, 12, pp. 955-964.
- Seader, J.D. et Henley, E.J. 1998.** *Separation Process Principles*. New-York : John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Sfair Da Costa Sarmento, A.L. 2004.** Modélisation des phénomènes de transports en milieu déformable diphasique : Prise en compte de la pression de la phase liquide. *Th. Université de Pau et des Pays de l'Adour*. 2004.
- Sherwood, T.K. et Pigford, R.I. 1952.** *Absorption and extraction*. New-York : McGraw-Hill, 1952.
- Slattery, J.C. 1981.** *Momentum, energy and mass transfer in continua*. New York : MacGraw-Hill Book Compagny, 1981. p. 682.
- . **1999.** *Advanced transport phenomena*. s.l. : Cambridge university press, 1999.
- Taylor, R. et Krishna, R. 1993.** *Multicomponent mass transfer*. s.l. : Wiley, 1993.
- . **2000.** Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*. 2000, Vol. 55, 22, pp. 5183-5229.
- Thorpe, G.R. et Whitaker, S. 1992.** Local mass and thermal equilibria in ventilated grain bulks. II : The development of constraints. *Journal of Stored Products Research*. 1992, Vol. 28, 1, pp. 29-54.
- Versteeg, H. K. et Malalasekera, W. 1995.** *An introduction to computational fluid dynamics*. New York : Longman Scientific & Technical, 1995.
- Wang, J.C. et Henke, G.E. 1966.** Tridiagonal matrix for distillation. *Hydrocarbon Processing*. 1966, Vol. 45, 8, pp. 155-163.
- Whitaker, S. 1967.** Diffusion and dispersion in porous media. *AICHE Journal*. 1967, Vol. 13, 3, pp. 420-427.

- . **1977.** Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: A theory of drying. *Advances in Heat Transfer*. 1977, Vol. 13, pp. 119-203.
- . **1980.** Heat and mass transfer in granular porous media. *Advances in Drying*. 1980, 1, pp. 23-61.
- . **1983.** Transport processes with heterogeneous reaction. *25th Conicet Anniversary Reactor Design Conference*. Santa Fe, Argentina : s.n., 1983.
- . **1984.** Moisture transport mechanisms during the drying of granular porous media. *Proceeding of the fourth international drying symposium*. 1984.
- . **1986a.** Flow in porous media III: deformable media. *Transport in Porous Media*. 1986a, Vol. 1, 2, pp. 127-154.
- . **1986b.** Local thermal equilibrium: an application to packed bed catalytic reactor design. *Chemical Engineering Science*. 1986b, Vol. 41, 8, pp. 2029-2039.
- . **1987.** Mass transport and reaction in catalyst pellets. *Transport in Porous Media 2*. 1987, pp. 269-299.
- . **1998.** Coupled Transport in Multiphase Systems: A Theory of Drying. *Advances in Heat Transfer*. 1998, Vol. 31, pp. 1-102.
- . **1999.** *The method of volume averaging*. s.l. : Kluwer academic publishers, 1999.
- Wilke, C.R. et Chang, P. 1955.** Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*. 1955, Vol. 1, 2, pp. 264-270.
- Wood, B.D., Golfier, F et Quintard, M. 2011.** Dispersive transport in porous media with biofilms: Local mass equilibrium in simple unit cells. *International Journal of Environment and Waste Management*. 2011. Vol. 7, 1-2, pp. 24-48.
- Wood, B.D. et Whitaker, S. 1998.** Diffusion and reaction in biofilms. *Chemical Engineering Science*. 1998, Vol. 53, 3, pp. 397-425.
- . **2000.** Multi-species diffusion and reaction in biofilms and cellular media. *Chemical Engineering Science*. 2000, Vol. 55, 17, pp. 3397-3418.
- Zeimatis, J.F., Clark, D.M., Rafal, M. et Scrivner, N.C. 1986.** *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*. New-York : Wiley-Interscience, 1986.

ANNEXES

ANNEXE I : TERMES SOUS LA DIVERGENCE DES EDP A RESOUDRE

Expressions des termes sous la divergence des EDP du système à résoudre, \vec{F}_A^{int} ($A = N_2, O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+$).

- Espèce N_2 :

$$\vec{F}_{N_2}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \langle \rho_{N_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{N_2X,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right)$$

- Espèce O_2 :

$$\begin{aligned} \vec{F}_{O_2}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = & \langle \rho_{O_2G} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{O_2X,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \\ & + \langle \rho_{O_2L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{O_2X,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \end{aligned}$$

- Espèce H_2O :

$$\begin{aligned} \vec{F}_{H_2O}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = & \langle \rho_{H_2OG} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{H_2OX,G}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \\ & + \langle \rho_{H_2OL} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{H_2OX,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \\ & + \frac{M_{H_2O}}{M_{OH^-}} \langle \rho_{OH-L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{H_2O}}{M_{OH^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{OH-X,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \\ & + \frac{M_{H_2O}}{M_{HCO_3^-}} \langle \rho_{HCO_3-L} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{H_2O}}{M_{HCO_3^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{HCO_3-X,L}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \\ & + \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_3^{2-}}} \langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_3^{2-}}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{CO_3^{2-X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \end{aligned}$$

- Espèce CO₂ :

$$\begin{aligned}
\vec{F}_{\text{CO}_2}^{\text{int}} \cdot \vec{n} &= \langle \rho_{\text{CO}_2\text{G}} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_G-1} \underline{D}_{\text{CO}_2\text{X,G}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XG}} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \\
&+ \langle \rho_{\text{CO}_2\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{CO}_2\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \\
&+ \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle \rho_{\text{HCO}_3^- \text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{HCO}_3^- \text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \\
&+ \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle \rho_{\text{CO}_3^{2-} \text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{CO}_3^{2-} \text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right)
\end{aligned}$$

- Espèce H⁺ :

$$\begin{aligned}
\vec{F}_{\text{H}^+}^{\text{int}} \cdot \vec{n} &= \langle \rho_{\text{H}^+\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{H}^+\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \\
&- \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{OH}^-}} \langle \rho_{\text{OH}^- \text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L + \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{OH}^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{OH}^- \text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \\
&- \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle \rho_{\text{HCO}_3^- \text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L + \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{HCO}_3^- \text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \\
&- 2 \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle \rho_{\text{CO}_3^{2-} \text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L + 2 \frac{M_{\text{H}^+}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{CO}_3^{2-} \text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right)
\end{aligned}$$

- Espèce Na⁺ :

$$\vec{F}_{\text{Na}^+}^{\text{int}} \cdot \vec{n} = \langle \rho_{\text{Na}^+\text{L}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{Na}^+\text{X,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right)$$

- Température :

$$\begin{aligned}
\vec{F}_T^{\text{int}} \cdot \vec{n} &= \sum_{A=1}^{A=\text{nc}_L} \left[\left(\langle \rho_{\text{AL}} \rangle \langle \vec{v}_L \rangle^L - \langle \rho_L \rangle^L \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{AX,L}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XL}} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right) \langle h_{\text{AL}} \rangle^L \right] \\
&+ \sum_{A=1}^{A=\text{nc}_G} \left[\left(\langle \rho_{\text{AG}} \rangle \langle \vec{v}_G \rangle^G - \langle \rho_G \rangle^G \sum_{X=1}^{X=\text{nc}_G-1} \underline{D}_{\text{AX,G}}^{\text{eff}} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_{\text{XG}} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right) \langle h_{\text{AG}} \rangle^G \right] - \underline{\lambda}_{\text{eff}} \cdot \nabla \langle T \rangle
\end{aligned}$$

ANNEXE II : COEFFICIENTS DU MODELE ET FLUX DU MILIEU ENVIRONNANT

Expressions des différents coefficients $\alpha_{V,U}$, $\vec{\beta}_V$, $\underline{\beta}_{V,U}$ apparaissant dans les équations aux dérivées partielles du système (3-96) et expressions des flux à la limite dans le milieu environnant apparaissant aux seconds membres des équations après recombinaison (3-97), \vec{F}_V^{ext} .

Les U sont toutes les inconnues du problème et les V sont les inconnues du problème associées à une équation aux dérivées partielles. Soit :

$$U \in \{ \langle \rho_{N_2G} \rangle, \langle \rho_{O_2L} \rangle, \langle \rho_{H_2O_L} \rangle, \langle \rho_{CO_2L} \rangle, \langle \rho_{H+L} \rangle, \langle \rho_{Na+L} \rangle, \langle T \rangle, \langle \rho_{OH-L} \rangle, \langle \rho_{HCO_3-L} \rangle, \langle \rho_{CO_3^{2-}L} \rangle \}$$

$$\text{et, } V \in \{ \langle \rho_{N_2G} \rangle, \langle \rho_{O_2L} \rangle, \langle \rho_{H_2O_L} \rangle, \langle \rho_{CO_2L} \rangle, \langle \rho_{H+L} \rangle, \langle \rho_{Na+L} \rangle, \langle T \rangle \}.$$

- Espèce O₂ :

$$\alpha_{\langle \rho_{O_2L} \rangle, \langle \rho_{O_2L} \rangle} = 1 + \frac{\partial \langle \rho_{O_2G} \rangle}{\partial \langle \rho_{O_2L} \rangle}$$

$$\alpha_{\langle \rho_{O_2L} \rangle, U_{U \neq \langle \rho_{O_2L} \rangle}} = \frac{\partial \langle \rho_{O_2G} \rangle}{\partial U}$$

$$\vec{\beta}_{\langle \rho_{O_2L} \rangle} = \langle \rho_{O_2G} \rangle \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \langle \rho_G \rangle^G \cdot \vec{g} + \langle \rho_{O_2L} \rangle \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \langle \rho_L \rangle^L \cdot \vec{g}$$

$$\underline{\beta}_{\langle \rho_{O_2L} \rangle, U} = \langle \rho_{O_2G} \rangle \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \frac{\partial \langle P_G \rangle^G}{\partial U} + \langle \rho_{O_2L} \rangle \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \frac{\partial \langle P_L \rangle^L}{\partial U}$$

$$+ \langle \rho_G \rangle^G \left[\sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{D}_{O_2X,G}^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right] + \langle \rho_L \rangle^L \left[\sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{D}_{O_2X,L}^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right]$$

$$\vec{F}_{\langle \rho_{O_2L} \rangle}^{\text{ext}} \cdot \vec{n} = \left(\vec{F}_{O_2G}^{\text{ext}'} + \vec{F}_{O_2L}^{\text{ext}'} \right) \cdot \vec{n}$$

- Espèce N₂ :

$$\alpha_{\langle \rho_{N_2G} \rangle, \langle \rho_{N_2G} \rangle} = 1$$

$$\alpha_{\langle \rho_{N_2G} \rangle, U_{U \neq \langle \rho_{N_2G} \rangle}} = 0$$

$$\vec{\beta}_{\langle \rho_{N_2G} \rangle} = \langle \rho_{N_2G} \rangle \frac{k \cdot k_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \langle \rho_G \rangle^G \cdot \vec{g}$$

$$\underline{\underline{\beta}}_{\langle \rho_{N_2G} \rangle, U} = \langle \rho_{N_2G} \rangle \frac{k \cdot k_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \frac{\partial \langle P_G \rangle^G}{\partial U} + \langle \rho_G \rangle^G \left[\sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{\underline{D}}_{N_2X,G}^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right]$$

$$\vec{F}_{\langle \rho_{N_2G} \rangle}^{\text{ext}} \cdot \vec{n} = \vec{F}_{N_2G}^{\text{ext}} \cdot \vec{n}$$

- Espèce Na⁺ :

$$\alpha_{\langle \rho_{Na+L} \rangle, \langle \rho_{Na+L} \rangle} = 1$$

$$\alpha_{\langle \rho_{Na+L} \rangle, U_{U \neq \langle \rho_{Na+L} \rangle}} = 0$$

$$\vec{\beta}_{\langle \rho_{Na+L} \rangle} = \langle \rho_{Na+L} \rangle \frac{k \cdot k_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \langle \rho_L \rangle^L \cdot \vec{g}$$

$$\underline{\underline{\beta}}_{\langle \rho_{Na+L} \rangle, U} = \langle \rho_{Na+L} \rangle \frac{k \cdot k_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \frac{\partial \langle P_L \rangle^L}{\partial U} + \langle \rho_L \rangle^L \left[\sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{\underline{D}}_{Na+X,L}^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right]$$

$$\vec{F}_{\langle \rho_{Na+L} \rangle}^{\text{ext}} \cdot \vec{n} = \vec{F}_{Na+L}^{\text{ext}} \cdot \vec{n}$$

- Espèce H₂O :

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle} = 1 + \frac{\partial\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{G}}\rangle}{\partial\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle}$$

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{OH}^-}\text{-L}\rangle} = \frac{\partial\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{G}}\rangle}{\partial\langle\rho_{\text{OH}^-}\text{-L}\rangle} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{OH}^-}}$$

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{HCO}_3^-}\text{-L}\rangle} = \frac{\partial\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{G}}\rangle}{\partial\langle\rho_{\text{HCO}_3^-}\text{-L}\rangle} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCO}_3^-}}$$

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{CO}_3^{2-}}\text{-L}\rangle} = \frac{\partial\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{G}}\rangle}{\partial\langle\rho_{\text{CO}_3^{2-}}\text{-L}\rangle} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle, U_{U \neq \langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle, \langle\rho_{\text{OH}^-}\text{-L}\rangle, \langle\rho_{\text{HCO}_3^-}\text{-L}\rangle, \langle\rho_{\text{CO}_3^{2-}}\text{-L}\rangle}} = \frac{\partial\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{G}}\rangle}{\partial U}$$

$$\underline{\underline{\vec{\beta}}}_{\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle} = \langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{G}}\rangle \frac{\underline{\underline{k}} \cdot \underline{\underline{k}}_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \langle\rho_G\rangle^G \cdot \underline{\underline{g}}$$

$$+ \left(\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{OH}^-}} \langle\rho_{\text{OH}^-}\text{-L}\rangle + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle\rho_{\text{HCO}_3^-}\text{-L}\rangle + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle\rho_{\text{CO}_3^{2-}}\text{-L}\rangle \right) \frac{\underline{\underline{k}} \cdot \underline{\underline{k}}_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \langle\rho_L\rangle^L \cdot \underline{\underline{g}}$$

$$\underline{\underline{\beta}}_{\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle, U} = \langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{G}}\rangle \frac{\underline{\underline{k}} \cdot \underline{\underline{k}}_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \frac{\partial\langle P_G\rangle^G}{\partial U}$$

$$+ \left(\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{OH}^-}} \langle\rho_{\text{OH}^-}\text{-L}\rangle + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \langle\rho_{\text{HCO}_3^-}\text{-L}\rangle + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \langle\rho_{\text{CO}_3^{2-}}\text{-L}\rangle \right) \frac{\underline{\underline{k}} \cdot \underline{\underline{k}}_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \frac{\partial\langle P_L\rangle^L}{\partial U}$$

$$+ \langle\rho_G\rangle^G \left[\sum_{X=1}^{X=\text{nc}_G-1} \underline{\underline{D}}_{\text{H}_2\text{O}_\text{X},\text{G}}^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle\rho_{\text{XG}}\rangle^G}{\langle\rho_G\rangle^G} \right) \right] + \langle\rho_L\rangle^L \left[\sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \left(\underline{\underline{D}}_{\text{H}_2\text{O}_\text{X},\text{L}}^{\text{eff}} \right) \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle\rho_{\text{XL}}\rangle^L}{\langle\rho_L\rangle^L} \right) \right]$$

$$+ \langle\rho_L\rangle^L \left[\sum_{X=1}^{X=\text{nc}_L-1} \left(\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{OH}^-}} \underline{\underline{D}}_{\text{OH}^-,\text{X},\text{L}}^{\text{eff}} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCO}_3^-} } \underline{\underline{D}}_{\text{HCO}_3^-,\text{X},\text{L}}^{\text{eff}} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \underline{\underline{D}}_{\text{CO}_3^{2-},\text{X},\text{L}}^{\text{eff}} \right) \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle\rho_{\text{XL}}\rangle^L}{\langle\rho_L\rangle^L} \right) \right]$$

$$\underline{\underline{F}}_{\langle\rho_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}\rangle}^{\text{ext}} \cdot \underline{\underline{n}} = \left(\underline{\underline{F}}_{\text{H}_2\text{O}_\text{G}}^{\text{ext}} + \underline{\underline{F}}_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}^{\text{ext}} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{OH}^-}} \underline{\underline{F}}_{\text{OH}^-}\text{-L}^{\text{ext}} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCO}_3^-}} \underline{\underline{F}}_{\text{HCO}_3^-}\text{-L}^{\text{ext}} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \underline{\underline{F}}_{\text{CO}_3^{2-}}\text{-L}^{\text{ext}} \right) \cdot \underline{\underline{n}}$$

- Espèce CO₂ :

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle} = 1 + \frac{\partial\langle\rho_{\text{CO}_2\text{G}}\rangle}{\partial\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle}$$

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{HCO}_3-\text{L}}\rangle} = \frac{\partial\langle\rho_{\text{CO}_2\text{G}}\rangle}{\partial\langle\rho_{\text{HCO}_3-\text{L}}\rangle} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3-}}$$

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{CO}_32-\text{L}}\rangle} = \frac{\partial\langle\rho_{\text{CO}_2\text{G}}\rangle}{\partial\langle\rho_{\text{CO}_32-\text{L}}\rangle} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_32-}}$$

$$\alpha_{\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle,U_{U\neq\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{HCO}_3-\text{L}}\rangle,\langle\rho_{\text{CO}_32-\text{L}}\rangle}} = \frac{\partial\langle\rho_{\text{CO}_2\text{G}}\rangle}{\partial U}$$

$$\vec{\beta}_{\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle} = \langle\rho_{\text{CO}_2\text{G}}\rangle \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \langle\rho_G\rangle^G \cdot \vec{g}$$

$$+ \left(\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3-}} \langle\rho_{\text{HCO}_3-\text{L}}\rangle + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_32-}} \langle\rho_{\text{CO}_32-\text{L}}\rangle \right) \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \langle\rho_L\rangle^L \cdot \vec{g}$$

$$\underline{\beta}_{\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle,U} = \langle\rho_{\text{CO}_2\text{G}}\rangle \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \frac{\partial\langle P_G\rangle^G}{\partial U}$$

$$+ \left(\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3-}} \langle\rho_{\text{HCO}_3-\text{L}}\rangle + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_32-}} \langle\rho_{\text{CO}_32-\text{L}}\rangle \right) \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \frac{\partial\langle P_L\rangle^L}{\partial U}$$

$$+ \langle\rho_G\rangle^G \left[\sum_{\bar{X}=1}^{X=\text{nc}_G-1} \underline{D}_{\text{CO}_2\bar{X},G}^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle\rho_{\bar{X}G}\rangle^G}{\langle\rho_G\rangle^G} \right) \right] + \langle\rho_L\rangle^L \left[\sum_{\bar{X}=1}^{X=\text{nc}_L-1} \underline{D}_{\text{CO}_2\bar{X},L}^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle\rho_{\bar{X}L}\rangle^L}{\langle\rho_L\rangle^L} \right) \right]$$

$$+ \langle\rho_L\rangle^L \left[\sum_{\bar{X}=1}^{X=\text{nc}_L-1} \left(\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3-}} \underline{D}_{\text{HCO}_3-\bar{X},L}^{\text{eff}} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_32-}} \underline{D}_{\text{CO}_32-\bar{X},L}^{\text{eff}} \right) \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle\rho_{\bar{X}L}\rangle^L}{\langle\rho_L\rangle^L} \right) \right]$$

$$\vec{F}_{\langle\rho_{\text{CO}_2\text{L}}\rangle}^{\text{ext}} \cdot \vec{n} = \left(\vec{F}_{\text{CO}_2\text{G}}^{\text{ext}} + \vec{F}_{\text{CO}_2\text{L}}^{\text{ext}} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3-}} \vec{F}_{\text{HCO}_3-\text{L}}^{\text{ext}} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_32-}} \vec{F}_{\text{CO}_32-\text{L}}^{\text{ext}} \right) \cdot \vec{n}$$

- Espèce H^+ :

$$\alpha_{\langle \rho_{H+L} \rangle, \langle \rho_{H+L} \rangle} = 1$$

$$\alpha_{\langle \rho_{H+L} \rangle, \langle \rho_{OH-L} \rangle} = -\frac{M_{H+}}{M_{OH-}}$$

$$\alpha_{\langle \rho_{H+L} \rangle, \langle \rho_{HCO3-L} \rangle} = -\frac{M_{H+}}{M_{HCO3-}}$$

$$\alpha_{\langle \rho_{H+L} \rangle, \langle \rho_{CO32-L} \rangle} = -2 \frac{M_{H+}}{M_{CO32-}}$$

$$\alpha_{\langle \rho_{H+L} \rangle, U_{U \neq \langle \rho_{H+L} \rangle, \langle \rho_{OH-L} \rangle, \langle \rho_{HCO3-L} \rangle, \langle \rho_{CO32-L} \rangle}} = 0$$

$$\vec{\beta}_{\langle \rho_{H+L} \rangle} = \left(\langle \rho_{H+L} \rangle - \frac{M_{H+}}{M_{OH-}} \langle \rho_{OH-L} \rangle - \frac{M_{H+}}{M_{HCO3-}} \langle \rho_{HCO3-L} \rangle - 2 \frac{M_{H+}}{M_{CO32-}} \langle \rho_{CO32-L} \rangle \right) \frac{k \cdot k_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \langle \rho_L \rangle^L \cdot \vec{g}$$

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\beta}}_{\langle \rho_{H+L} \rangle, U} &= \langle \rho_{H+L} \rangle \frac{k \cdot k_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \frac{\partial \langle \rho_L \rangle^L}{\partial U} \\ &+ \left(-\frac{M_{H+}}{M_{OH-}} \langle \rho_{OH-L} \rangle - \frac{M_{H+}}{M_{HCO3-}} \langle \rho_{HCO3-L} \rangle - 2 \frac{M_{H+}}{M_{CO32-}} \langle \rho_{CO32-L} \rangle \right) \frac{k \cdot k_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \frac{\partial \langle \rho_L \rangle^L}{\partial U} \end{aligned}$$

$$+ \langle \rho_L \rangle^L \left[\sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left(\underline{\underline{D}}_{H+X,L}^{eff} - \frac{M_{H+}}{M_{OH-}} \underline{\underline{D}}_{OH-X,L}^{eff} \right) \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right]$$

$$+ \langle \rho_L \rangle^L \left[\sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \left(-\frac{M_{H+}}{M_{HCO3-}} \underline{\underline{D}}_{HCO3-X,L}^{eff} - 2 \frac{M_{H+}}{M_{CO32-}} \underline{\underline{D}}_{CO32-X,L}^{eff} \right) \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right]$$

$$\vec{F}_{\langle \rho_{H+L} \rangle}^{ext} \cdot \vec{n} = \left(\vec{F}_{H+L}^{ext} - \frac{M_{H+}}{M_{OH-}} \vec{F}_{OH-L}^{ext} - \frac{M_{H+}}{M_{HCO3-}} \vec{F}_{HCO3-L}^{ext} - 2 \frac{M_{H+}}{M_{CO32-}} \vec{F}_{CO32-L}^{ext} \right) \cdot \vec{n}$$

• Température :

$$\alpha_{(T),U} = \sum_{A=1}^{A=nc_L} \left\{ \langle h_{AL} \rangle^L \frac{\partial \langle \rho_{AL} \rangle}{\partial U} + \langle \rho_{AL} \rangle \frac{\partial \langle h_{AL} \rangle^L}{\partial U} \right\} + \sum_{A=1}^{A=nc_G} \left\{ \langle h_{AG} \rangle^G \frac{\partial \langle \rho_{AG} \rangle}{\partial U} + \langle \rho_{AG} \rangle \frac{\partial \langle h_{AG} \rangle^G}{\partial U} \right\} \\ + \langle h_S \rangle^S \frac{\partial \langle \rho_S \rangle}{\partial t} + \langle \rho_S \rangle \frac{\partial \langle h_S \rangle^S}{\partial t}$$

$$\vec{\beta}_{(T)} = \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \frac{k \cdot k_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \langle \rho_G \rangle^G \right] \cdot \vec{g} + \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \frac{k \cdot k_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \langle \rho_L \rangle^L \right] \cdot \vec{g}$$

$$\underline{\underline{\beta}}_{(T),U} = \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \langle \rho_{AG} \rangle \langle h_{AG} \rangle^G \frac{k \cdot k_G^r}{\varepsilon_G \mu_G} \frac{\partial \langle P_G \rangle^G}{\partial U} \right] + \left[\sum_{A=1}^{A=nc_L} \langle \rho_{AL} \rangle \langle h_{AL} \rangle^L \frac{k \cdot k_L^r}{\varepsilon_L \mu_L} \frac{\partial \langle P_L \rangle^L}{\partial U} \right] \\ + \sum_{A=1}^{A=nc_L} \left[\sum_{X=1}^{X=nc_L-1} \underline{\underline{D}}_{AX,L}^{eff} \langle h_{AL} \rangle^L \langle \rho_L \rangle^L \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle \rho_{XL} \rangle^L}{\langle \rho_L \rangle^L} \right) \right] \\ + \left[\sum_{A=1}^{A=nc_G} \sum_{X=1}^{X=nc_G-1} \underline{\underline{D}}_{AX,G}^{eff} \langle h_{AG} \rangle^G \langle \rho_G \rangle^G \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\langle \rho_{XG} \rangle^G}{\langle \rho_G \rangle^G} \right) \right]$$

$$\vec{F}_{(T)}^{ext} \cdot \vec{n} = \vec{F}_T^{ext'} \cdot \vec{n}$$

ANNEXE III : SYSTEME A RESOUDRE PAR LA METHODE DE NEWTON-RAPHSON

Détail des fonctions, f_k ($k = 1, w$) (3-132), qui composent le système d'équations résolu en tout point i du domaine, par la méthode de Newton-Raphson.

$$f_1 = \langle Ke_{1,L} \rangle \frac{\langle \rho_{H_2O,L} \rangle M_{H^+} M_{OH^-}}{\langle \rho_{H+L} \rangle M_{H_2O}} \left[\sum_{B=1}^{B=nc_L} \frac{\langle \rho_{BL} \rangle}{M_B} \right] - \langle \rho_{OH-L} \rangle$$

$$f_2 = \langle Ke_{2,L} \rangle \frac{\langle \rho_{H_2O,L} \rangle \langle \rho_{CO_2,L} \rangle M_{H^+} M_{HCO_3^-}}{\langle \rho_{H+L} \rangle M_{H_2O} M_{CO_2}} - \langle \rho_{HCO_3-L} \rangle$$

$$f_3 = \langle Ke_{3,L} \rangle \frac{1}{\langle \rho_{H+L} \rangle} \frac{M_{H^+} M_{CO_3^{2-}}}{M_{HCO_3^-}} \left[\sum_{B=1}^{B=nc_L} \frac{\langle \rho_{BL} \rangle}{M_B} \right] \langle \rho_{HCO_3-L} \rangle - \langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle$$

Détail de la matrice jacobienne du système d'équations résolu en tout point i du domaine, par la méthode de Newton-Raphson.

- Dérivées partielles de la fonction f_1 :

$$\frac{\partial f_1}{\partial \langle \rho_{OH-L} \rangle} = \langle Ke_{1,L} \rangle \frac{\langle \rho_{H_2O,L} \rangle M_{H^+}}{\langle \rho_{H+L} \rangle M_{H_2O}} - 1$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial \langle \rho_{HCO_3-L} \rangle} = \langle Ke_{1,L} \rangle \frac{\langle \rho_{H_2O,L} \rangle M_{H^+} M_{OH^-}}{\langle \rho_{H+L} \rangle M_{H_2O} M_{HCO_3^-}}$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial \langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle} = \langle Ke_{1,L} \rangle \frac{\langle \rho_{H_2O,L} \rangle M_{H^+} M_{OH^-}}{\langle \rho_{H+L} \rangle M_{H_2O} M_{CO_3^{2-}}}$$

- Dérivées partielles de la fonction f_2 :

$$\frac{\partial f_2}{\partial \langle \rho_{\text{OH-L}} \rangle} = 0$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle} = -1$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \langle \rho_{\text{CO}_3\text{2-L}} \rangle} = 0$$

- Dérivées partielles de la fonction f_3 :

$$\frac{\partial f_3}{\partial \langle \rho_{\text{OH-L}} \rangle} = \langle \text{Ke}_{3,\text{L}} \rangle \frac{1}{\langle \rho_{\text{H+L}} \rangle} \frac{M_{\text{H+}} M_{\text{CO}_3\text{2-}}}{M_{\text{HCO}_3\text{-}} M_{\text{OH-}}}$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle} = \langle \text{Ke}_{3,\text{L}} \rangle \frac{1}{\langle \rho_{\text{H+L}} \rangle} \frac{M_{\text{H+}} M_{\text{CO}_3\text{2-}}}{M_{\text{HCO}_3\text{-}}} \left(\frac{1}{M_{\text{HCO}_3\text{-}}} \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle + \left[\sum_{\text{B}=1}^{\text{B=ncL}} \frac{\langle \rho_{\text{BL}} \rangle}{M_{\text{B}}} \right] \right)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial \langle \rho_{\text{CO}_3\text{2-L}} \rangle} = \langle \text{Ke}_{3,\text{L}} \rangle \frac{1}{\langle \rho_{\text{H+L}} \rangle} \frac{M_{\text{H+}}}{M_{\text{HCO}_3\text{-}}} \langle \rho_{\text{HCO}_3\text{-L}} \rangle - 1$$

ANNEXE IV : SYSTEMES A RESOUDRE PAR LA METHODE DE GAUSS SIEDEL PAR BLOC

Détails des (NN x NN) systèmes résolus successivement par la méthode de Gauss Siedel par bloc.

Pour améliorer la lisibilité, les notations suivantes sont introduites. Soit pour $k = 1, u$:

- les matrices $[A_{U_k, U_k}]^n$ sont notées $A_{k.k n}$,
- les vecteurs \underline{U}_k^{it+1} et \underline{U}_k^{it} sont notés, respectivement, $U_{k it+1}$ et $U_{k it}$,
- les seconds membres $\underline{B}_{U_k}^n$ sont notés $B_{k n}$.

La correspondance entre les indices k et les inconnues est rappelée ici :

- 1 = $\langle \rho_{N_2G} \rangle$
- 2 = $\langle \rho_{O_2L} \rangle$
- 3 = $\langle \rho_{H_2OL} \rangle$
- 4 = $\langle \rho_{CO_2L} \rangle$
- 5 = $\langle \rho_{H+L} \rangle$
- 6 = $\langle \rho_{Na+L} \rangle$
- 7 = $\langle T \rangle$
- 8 = $\langle \rho_{OH-L} \rangle$
- 9 = $\langle \rho_{HCO_3-L} \rangle$
- 10 = $\langle \rho_{CO_3^{2-L}} \rangle$

A1.1 n	U1 it+1 =	B1 n	A1.2 n	U2 it	A1.3 n	U3 it	A1.4 n	U4 it	A1.5 n	U5 it	A1.6 n	U6 it	A1.7 n	U7 it	A1.8 n	U8 n	A1.9 n	U9 n	A1.10 n	U10 n
A2.2 n	U2 it+1 =	B2 n	A2.1 n	U1 it+1	A2.3 n	U3 it	A2.4 n	U4 it	A2.5 n	U5 it	A2.6 n	U6 it	A2.7 n	U7 it	A2.8 n	U8 n	A2.9 n	U9 n	A2.10 n	U10 n
A3.3 n	U3 it+1 =	B3 n	A3.1 n	U1 it+1	A3.2 n	U2 it+1	A3.4 n	U4 it	A3.5 n	U5 it	A3.6 n	U6 it	A3.7 n	U7 it	A3.8 n	U8 n	A3.9 n	U9 n	A3.10 n	U10 n
A4.4 n	U4 it+1 =	B4 n	A4.1 n	U1 it+1	A4.2 n	U2 it+1	A4.3 n	U3 it+1	A4.5 n	U5 it	A4.6 n	U6 it	A4.7 n	U7 it	A4.8 n	U8 n	A4.9 n	U9 n	A4.10 n	U10 n
A5.5 n	U5 it+1 =	B5 n	A5.1 n	U1 it+1	A5.2 n	U2 it+1	A5.3 n	U3 it+1	A5.4 n	U4 it+1	A5.6 n	U6 it	A5.7 n	U7 it	A5.8 n	U8 n	A5.9 n	U9 n	A5.10 n	U10 n
A6.6 n	U6 it+1 =	B6 n	A6.1 n	U1 it+1	A6.2 n	U2 it+1	A6.3 n	U3 it+1	A6.4 n	U4 it+1	A6.5 n	U5 it+1	A6.7 n	U7 it	A6.8 n	U8 n	A6.9 n	U9 n	A6.10 n	U10 n
A7.7 n	U7 it+1 =	B7 n	A7.1 n	U1 it+1	A7.2 n	U2 it+1	A7.3 n	U3 it+1	A7.4 n	U4 it+1	A7.5 n	U5 it+1	A7.6 n	U6 it+1	A7.8 n	U8 n	A7.9 n	U9 n	A7.10 n	U10 n

ANNEXE V : VALEURS DES COEFFICIENTS POUR LE CALCUL DES PARAMETRES DE SIMULATION

- Constantes d'équilibres chimiques

Les constantes d'équilibres chimiques sont données par la relation (3-145), rappelée ici :

$$\langle K_{e,r,L} \rangle^L = \exp \left(a_r + \frac{b_r}{\langle T \rangle} + c_r \ln(\langle T \rangle) \right) (M_{H_2O})^{d_r} \quad r = 1,3 \quad \text{3-145}$$

avec $\langle T \rangle$ en K. Le facteur $(M_{H_2O})^{d_r}$ permet de passer de l'échelle des molalités à l'échelle des fractions molaires. Les valeurs des coefficients a_r , b_r et c_r ($r = 1,3$) sont données dans le tableau Tab 1.

n° réaction	Réaction	a_r	b_r	c_r	Référence
1	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	140,932	-13445,9	-22,4773	(Brettschneider, et al., 2004)
2	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	235,482	-12092,1	-36,7816	(Brettschneider, et al., 2004)
3	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	220,067	-12431,7	-35,4819	(Brettschneider, et al., 2004)

Tab 1 : Coefficients a_r , b_r et c_r pour le calcul des constantes d'équilibres chimiques

Les valeurs des coefficients d_r ($r = 1,3$) sont données dans le tableau Tab 2.

n° réaction	Réaction	d_r
1	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	2
2	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	1
3	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	1

Tab 2 : Coefficients d_r pour le calcul des constantes d'équilibres chimiques

- Pression de saturation du solvant

La pression de saturation est donnée par la relation (3-146) rappelée ici :

$$\langle P_{H_2O}^{sat} \rangle^G = \exp \left(A + \frac{B}{\langle T \rangle} + C \ln(\langle T \rangle) + D \langle T \rangle^E \right) \quad \text{3-146}$$

avec $\langle T \rangle$ en K et $\langle P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \rangle^{\text{G}}$ en Pa.

Cette corrélation a été déterminée à partir de valeurs extraites de Perry et Green (1997) (Roquet (2002)). Les valeurs des coefficients A, B, C, D et E sont données dans le tableau Tab 3.

	A	B	C	D	E
H ₂ O	73,65	-7258	-7,304	-4,165.10 ⁻⁶	2

Tab 3 : Coefficients A, B, C, D et E pour le calcul de la pression de saturation du solvant

- Constantes de Henry

Les constantes de Henry sont données par la relation (3-147) rappelée ici :

$$\langle \mathcal{H}_A \rangle^{\text{G}} = \exp \left(A_A \left(\frac{T^{\text{ref}}}{\langle T \rangle} \right)^3 + B_A \left(\frac{T^{\text{ref}}}{\langle T \rangle} \right)^2 + C_A \left(\frac{T^{\text{ref}}}{\langle T \rangle} \right) + D_A \right) \quad A = \text{O}_2, \text{CO}_2 \quad \text{3-147}$$

avec $\langle T \rangle$ en K, $\langle \mathcal{H}_A \rangle^{\text{G}}$ en atm et $T^{\text{ref}} = 273,15$ K.

Cette corrélation a été déterminée à partir de Perry et Green (1997) (Roquet (2002)). Les valeurs des coefficients A_A , B_A , C_A et D_A ($A = \text{O}_2, \text{CO}_2$) sont données dans le tableau Tab 4 à $P = 1$ atm.

	A _A	B _A	C _A	D _A
O ₂	-2,1558	-8,9068	16,53	4,6763
CO ₂	-12,027	21,674	-18,038	14,979

Tab 4 : Constantes A_A, B_A, C_A et D_A pour le calcul des constantes de Henry

- Enthalpies liquides

Les valeurs des enthalpies de formation apparaissant dans les équations (3-35) et (3-37) sont données dans le tableau Tab 5 (Zeimatis, et al. (1986)).

Les expressions des capacités calorifiques molaires liquides sont données par les relations (3-150) et (3-151) rappelées ici :

$$\langle C_{\text{P}_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}}}^0 \rangle^{\text{L}} = \mathcal{A}_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}} + \mathcal{B}_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}} \langle T \rangle + \mathcal{C}_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}} \langle T \rangle^2 + \mathcal{D}_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}} \langle T \rangle^3 + \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_\text{L}} \langle T \rangle^4 \quad \text{3-150}$$

et,

$$\langle C_{p_{AL}}^{0,\infty} \rangle^L = \mathcal{A}_{AL} + \mathcal{B}_{AL} \langle T \rangle + \mathcal{C}_{AL} \langle T \rangle^2 + \mathcal{D}_{AL} \langle T \rangle^3 + \mathcal{E}_{AL} \langle T \rangle^4$$

$$A = O_2, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad \mathbf{3-151}$$

avec $\langle T \rangle$ en K.

Les valeurs des coefficients \mathcal{A}_{AL} , \mathcal{B}_{AL} , \mathcal{C}_{AL} , \mathcal{D}_{AL} et \mathcal{E}_{AL} ($A = O_2, H_2O, CO_2, H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}$) sont données dans le tableau Tab 6.

	$\Delta H_{f,A}^0$ (J.mol ⁻¹)
O ₂	0
H ₂ O	-2,855567.10 ⁻⁵
CO ₂	-4,13402.10 ⁻⁵
H ⁺	0
Na ⁺	-2,398902.10 ⁻⁵
OH ⁻	-2,297746.10 ⁻⁵
HCO ₃ ⁻	-6,913302.10 ⁻⁵
CO ₃ ²⁻	-6,764912.10 ⁻⁵

Tab 5 : Enthalpies de formation des espèces liquides à 1 atm et 289,15 K

	\mathcal{A}_{AL}	\mathcal{B}_{AL}	\mathcal{C}_{AL}	\mathcal{D}_{AL}	\mathcal{E}_{AL}	Références
O ₂	175,43	-6,1523	1,1392.10 ⁻¹	-9,2382.10 ⁻³	2,7963.10 ⁻⁶	(Perry, et al., 1997)
H ₂ O	276,37	-2,0901	8,125.10 ⁻³	1,4116.10 ⁻⁵	9,3701.10 ⁻⁹	(Perry, et al., 1997)
CO ₂	-8304,3	104,37	-4,333.10 ⁻¹	6,0052.10 ⁻⁴	-	(Perry, et al., 1997)
H ⁺	0	-	-	-	-	(Königsberger, et al., 1999)
Na ⁺	-644,2346	3,899	5,359.10 ⁻³	-	-	(Helgeson, et al., 1981)
OH ⁻	-3221,836	18,2319	-2,646.10 ⁻²	-	-	(Helgeson, et al., 1981)
HCO ₃ ⁻	-54,23	-	-	-	-	(Königsberger, et al., 1999)
CO ₃ ²⁻	-314,5	-	-	-	-	(Königsberger, et al., 1999)

Tab 6 : Constantes \mathcal{A}_{AL} , \mathcal{B}_{AL} , \mathcal{C}_{AL} , \mathcal{D}_{AL} et \mathcal{E}_{AL} pour le calcul des capacités calorifiques molaires liquides

- Enthalpies gazeuses

L'expression des capacités calorifiques molaires gazeuses est donnée par la relation (3-152) rappelée ici :

$$\langle C_{p_{AG}}^{GP} \rangle^G = \mathcal{A}_{AG} + \mathcal{B}_{AG} \langle T \rangle + \frac{\mathcal{C}_{AG}}{\langle T \rangle^2} \quad A = N_2, H_2O \quad 3-152$$

avec $\langle T \rangle$ en K.

Les valeurs des coefficients \mathcal{A}_{AG} , \mathcal{B}_{AG} , et \mathcal{C}_{AG} ($A = N_2, H_2O$) sont données dans le tableau Tab 7.

	\mathcal{A}_{AG}	\mathcal{B}_{AG}	\mathcal{C}_{AG}	Références
N ₂	29,2	-	-	(Perry, et al., 1997)
H ₂ O	34,376	7,841.10 ⁻³	-4,23.10 ⁵	(Knacke, et al., 1991)

Tab 7 : Constantes \mathcal{A}_{AG} , \mathcal{B}_{AG} et \mathcal{C}_{AL} pour le calcul des capacités calorifiques molaires gazeuses

La chaleur latente de vaporisation du solvant est donnée par la relation (3-153) rappelée ici :

$$\Delta H_{LV,H_2O}^0 = \mathcal{A} \left(1 - \frac{\langle T \rangle}{T^{crit}} \right)^{B + C \frac{\langle T \rangle}{T^{crit}} + D \left(\frac{\langle T \rangle}{T^{crit}} \right)^2} \quad 3-153$$

avec $\langle T \rangle$ en K et $T^{crit} = 647,25$ K.

Les valeurs des coefficients \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} et \mathcal{D} sont données dans le tableau Tab 8.

	\mathcal{A}	\mathcal{B}	\mathcal{C}	\mathcal{D}	Référence
H ₂ O	73,65	-7258	-7,304	-4,165.10 ⁻⁶	(Perry, et al., 1997)

Tab 8 : Coefficients \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} et \mathcal{D} pour le calcul de la chaleur latente de vaporisation du solvant

- Coefficients de diffusion dans la phase liquide

L'expression des coefficients de diffusion dans la phase liquide pour les espèces gazeuses dissoutes est donnée par la relation (3-171) rappelée ici :

$$D_{AA,L} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi_{H_2O} M_{H_2O})^{1/2} \langle T \rangle}{\mu_{H_2O} \nu_A^{0,6}} \quad A = O_2, CO_2 \quad 3-171$$

avec, $D_{AA,L}$ en cm².s⁻¹ ; μ_{H_2O} en cP ; $\langle T \rangle$ en K et ν_A en cm³.mol⁻¹.

Les valeurs des paramètres nécessaires au calcul des coefficients de diffusion dans la phase liquide pour les espèces gazeuses dissoutes sont extraites de Seader et Henley (1998) et récapitulées dans le tableau Tab 9.

Paramètres	Valeurs
ϕ_{H_2O}	2,6
μ_{H_2O}	1
ν_{O_2}	25,6
ν_{CO_2}	34,0

Tab 9 : Paramètres pour le calcul des coefficients de diffusion des espèces gazeuses dissoutes dans la phase liquide

L'expression des coefficients de diffusion dans la phase liquide pour les espèces ioniques est donnée par la relation (3-172) rappelée ici :

$$D_{AA,L} = \frac{R \lambda_A \langle T \rangle}{F^2 |z_A|} \quad A = H^+, Na^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} \quad 3-172$$

avec, $D_{AA,L}$ en $cm^2.s^{-1}$; $\langle T \rangle$ en K et λ_A en $10^{-4}.m^2.S.mol^{-1}$.

Les valeurs des paramètres nécessaires au calcul des coefficients de diffusion dans la phase liquide pour les espèces ioniques sont extraites de Lide (1994) et récapitulées dans le tableau Tab 10.

	λ_A	$ z_A $
H^+	349,65	1
Na^+	50,08	1
OH^-	198	1
HCO_3^-	44,5	1
$\frac{1}{2} CO_3^{2-}$	69,3	2

Tab 10 : Paramètres pour le calcul des coefficients de diffusion des espèces ioniques dans la phase liquide

- Coefficients de diffusion dans la phase gazeuse

L'expression des coefficients de diffusion dans la phase gazeuse est donnée par la relation (3-176) rappelée ici :

$$D_{AA,G} = \frac{0,00143 \langle T \rangle^{1,75}}{\langle P_G \rangle^G M_{AN_2}^{1/2} [(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_{N_2}^{1/3}]^2} \quad A = O_2, H_2O, CO_2 \quad \mathbf{3-176}$$

avec $D_{AA,G}$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\langle P_G \rangle^G$ en atm, $\langle T \rangle$ en K.

Les valeurs des coefficients $(\sum v)_A$ ($A = N_2, O_2, H_2O, CO_2$) sont extraites de Fuller, et al. (1966) et récapitulées dans le tableau Tab 11.

	$(\sum v)_A$
N ₂	18,5
O ₂	16,3
H ₂ O	13,1
CO ₂	26,7

Tab 11 : Coefficients pour le calcul des coefficients de diffusion dans la phase gazeuse