



**Transfert de solutes en milieu poreux agrege.
Experimentation et tentative de validation d'un modele
mecaniste**

Christine Hayot

► **To cite this version:**

Christine Hayot. Transfert de solutes en milieu poreux agrege. Experimentation et tentative de validation d'un modele mecaniste. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Louis Pasteur (Strasbourg 1); Ecole Nationale des Ingenieurs des Travaux Ruraux et des Techniques Sanitaires, 1992. Français. NNT: . tel-02851120

HAL Id: tel-02851120

<https://hal.inrae.fr/tel-02851120>

Submitted on 7 Jun 2020

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

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

TH-N62
ID21

Université Louis Pasteur
de Strasbourg
Institut de Mécanique
des Fluides
URA CNRS 854

Ministère de l'Agriculture
Ecole Nationale
des Ingénieurs des
Travaux Ruraux et des
Techniques Sanitaires

Institut National de la
Recherche Agronomique
Station de
Science du Sol
Montfavet

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Eau

par

Christine HAYOT
Ingénieur E.N.I.T.R.T.S.

TRANSFERT DE SOLUTES EN MILIEU POREUX AGREGÉ EXPERIMENTATION ET TENTATIVE DE VALIDATION D'UN MODELE MECANISTE

Soutenue le 8 Avril 1992 devant la Commission d'Examen

Président : **R. CARBIENER**

Examineurs : **M. BUES** Co-Directeur de thèse

R. GUENNELON Rapporteur externe

R. SCHULIN

D. SCHWEICH Rapporteur externe

Membres invités : **G. de MARSILY**

F. LAFOLIE

D. LOUDIERE

L. ZILLIOX Co-Directeur de thèse

A mes parents

A mon gros filou

AVANT-PROPOS

Les travaux qui sont présentés dans ce mémoire ont été réalisés à la Station de Science du Sol (Centre de Recherches de l'INRA MONTFAVET).

J'exprime en premier lieu ma reconnaissance à Monsieur DESMARTIN, Directeur de l'ENITRITS, à Monsieur GUINAUDEAU et à Monsieur LOUDIERE, son successeur à la Direction de la Recherche à l'ENITRITS, ainsi qu'à Monsieur ZILLIOX, Directeur de l'IMF de STRASBOURG, de m'avoir permis de suivre cette formation par la recherche dans le 3ème cycle "Sciences et Techniques de l'Eau" dispensé par l'IMF et l'ENITRITS. Je remercie également Monsieur STENGEL et son successeur Monsieur BRUCKLER, Directeur de la Station de Science du Sol de l'INRA, pour m'avoir accueillie dans son unité de recherches.

Je remercie, tout particulièrement, Monsieur LAFOLIE, Chargé de Recherche à l'INRA, qui est à l'origine de ce travail. Il m'a prodigué un remarquable appui scientifique et m'a communiqué sa passion pour la recherche.

A Monsieur CARBIENER, Professeur à l'Université Louis Pasteur, j'adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté la présidence du jury.

Monsieur SCHWEICH, Directeur de Recherche au CNRS, m'a accordée une part de son temps précieux pour des discussions qui ont orientées mon travail. Je souhaite vivement qu'il trouve ici les fruits de sa collaboration active et de ses exigences. Je lui suis particulièrement reconnaissante de l'intérêt qu'il a porté à ces travaux en acceptant d'en être rapporteur externe.

Toute ma gratitude va à Monsieur GUENNELON, Directeur de Recherche à l'INRA, avec toujours une foule d'idées dans la tête et une grande ouverture d'esprit. Il m'a fait l'honneur de participer au jury de cette thèse en tant que rapporteur externe.

J'associe à ces remerciements Monsieur SCHULIN, Professeur à l'ETH de ZURICH. Je lui suis très reconnaissante de l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.

Je remercie également Monsieur BUES, Maître de Conférences à l'ULP, pour les suggestions fructueuses qu'il m'a faites, en particulier, à la relecture de ce manuscrit.

Je tiens, tout particulièrement, à exprimer ma reconnaissance à Monsieur de MARSILY, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, qui, malgré son temps précieux, a accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur ORIOL pour la réalisation du dispositif expérimental et Monsieur JEANDET pour les mesures de densité et les courbes porosimétriques.

Que Magali AUGÉ et Monsieur CORNILLON de la station d'Agronomie soient aussi vivement remerciés pour leur collaboration et pour m'avoir initiée à la technique de l'absorption atomique.

Enfin, je n'oublie pas ceux qui m'ont soutenue, encouragée et aussi, supportée pendant ces trois années passées à MONTFAVET. Je pense, tout particulièrement aux rigolades mais également aux discussions sérieuses échangées avec Mesdames SOUTY et RODE ainsi qu'avec Messieurs FAURE et RENAULT.

Mes pensées vont aussi à tous les pétanqueurs, toujours prêts pour la partie de 12h30, derrière la station. Aussi traditionnel que la partie de pétanque, le café du commerce dont le patron s'appelle TOTO, a été une source de rires et de bonne humeur.

Que tous ceux que je n'ai pas cités soient assurés que je ne les oublie pas.

RESUME

On présente un modèle mécaniste de transfert de soluté dans un milieu à double porosité. Le transport dans la macroporosité est fondé sur l'équation de convection—dispersion. La modélisation de l'échange entre macroporosité et microporosité fait intervenir une fonction de forme. La méthode de résolution, l'analyse de sensibilité et les vérifications de la solution sont présentées. Pour valider le modèle, des expériences de transfert ont été réalisées sur des colonnes remplies d'un milieu poreux artificiel. Le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de dispersion hydrodynamique ont été déterminés au moyen d'expériences indépendantes. On a observé une bonne adéquation entre simulations et expériences. Cette confrontation a également montré qu'il est possible de découpler les contributions respectives de la diffusion et de la dispersion hydrodynamique. Enfin, le modèle a été utilisé comme simulateur de données pour étudier l'influence de la distribution de tailles d'agrégats sur les courbes d'élution. On montre que l'existence d'une taille moyenne dépend des caractéristiques de la distribution et de la vitesse d'écoulement. Une méthode simple est proposée pour remplacer une distribution donnée par une distribution bimodale. Celle-ci semble donner des résultats satisfaisants.

SUMMARY

A physically-based model for solute transport in a double porosity medium is described. Transport in macroporosity is based on the Convection–Dispersion equation. A concept of Block Geometry Function is introduced to model solute exchange between macro and microporosity. The numerical solution, the sensitivity analysis and the comparisons with previous solutions are presented. In order to validate the model, solute transport experiments were carried out in columns filled up with an artificial porous medium. The effective diffusion coefficient and the hydrodynamic dispersion coefficient were determined from independent experiments. Good fits are observed between simulation results and experimental data. It is also shown that contributions of diffusion and hydrodynamic dispersion to solute spreading can be decoupled. Finally, the model is used to study the influence of aggregate size distributions on breakthrough curves. Whether or not a mean radius exists, depends on the distribution characteristics and on the velocity. A simple method is proposed to calculate a bimodal distribution in place of a given distribution. This method seems to provide satisfactory results.

INTRODUCTION

CHAPITRE I : LES MECANISMES DU TRANSPORT DE SOLUTES EN MILIEUX POREUX

I DISPERSION

I.1 ORIGINES ET CARACTERISTIQUES DE LA DISPERSION EN MILIEUX POREUX

- I.1.1 La diffusion moléculaire
- I.1.2 La dispersion mécanique ou hydrodynamique
- I.1.3 La dispersion : réversibilité ou irréversibilité ?

I.2 DISPERSION EN MILIEU HOMOGENE

- I.2.1 Dispersion dans un capillaire
- I.2.2 Dispersion dans des réseaux de capillaires
- I.2.3 Les régimes de dispersion en milieu poreux

I.3 DISPERSION EN MILIEU HETEROGENE

- I.3.1 Influence de la porosité interparticulaire sur la dispersion
 - I.3.1.1 Mise en évidence expérimentale
 - I.3.1.2 Analyse quantitative
 - I.3.1.3 Effets d'une distribution de tailles de particules
- I.3.2 Influence des conditions expérimentales
 - I.3.2.1 Longueur de la colonne
 - I.3.2.2 Diamètre de la colonne

I.4 MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION

- I.4.1 Modèles mécanistes
- I.4.2 Modèles géométriques
- I.4.3 Modèles statistiques

I.5 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION HYDRODYNAMIQUE

- I.5.1 Les corrélations de la littérature
- I.5.2 Détermination expérimentale
 - I.5.2.1 Utilisation d'un deuxième garnissage non poreux
 - I.5.2.2 Imprégnation in-situ du milieu poreux
 - I.5.2.3 Détermination graphique

II DIFFUSION

- II.1 LE COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF
- II.2 MODELISATION DE LA DIFFUSION EN MILIEU POREUX
 - II.2.1 Influence de la structure du réseau de pores
 - II.2.2 Influence de la taille de la molécule
- II.3 DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION
 - II.3.1 Détermination en régime permanent
 - II.3.2 Détermination en régime transitoire
 - II.3.2.1 Diffusion en phase gazeuse
 - II.3.2.2 Diffusion en phase liquide
 - II.3.3 Comparaison des coefficients de diffusion obtenus en régime permanent et en régime transitoire
 - II.3.4 Contraintes sur la technique expérimentale mise en œuvre

CHAPITRE II : LE MODELE A FONCTION DE FORME

I ETAT DES LIEUX EN MATIERE DE MODELISATION

- I.1 MODELES PRENANT EN COMPTE UNE SEULE PHASE MOBILE
- I.2 MODELES PRENANT EN COMPTE DEUX PHASES EN NON-EQUILIBRE PHYSIQUE
 - I.2.1 Modèles du premier ordre
 - I.2.2 Modèles fondés sur une description géométrique des régions d'eau immobile
 - I.2.3 Prise en compte de la distribution de tailles d'agrégats
 - I.2.3.1 Etudes en batch
 - I.2.3.2 Etudes en colonne

II ANALYSE DU SYSTEME PHYSIQUE

- II.1 PHENOMENES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES
 - II.1.1 Régions immobiles et non-équilibre physique
 - II.1.2 Non-équilibre chimique
 - II.1.3 Prise en compte de la variation des caractéristiques avec la profondeur

III MODELISATION DU SYSTEME ET MISE EN EQUATIONS

- III.1 EQUATION POUR LA PHASE MOBILE
- III.2 EQUATION POUR LA PHASE IMMOBILE

III.3 COUPLAGE DES DEUX EQUATIONS

III.3.1 Le modèle avec couplage direct

III.3.2 Le modèle avec film liquide

III.4 MODELISATION DE L'ADSORPTION DE SOLUTE

III.5 CONDITIONS INITIALES ET AUX LIMITES

III.5.1 Conditions initiales

III.5.2 Conditions aux limites

IV RESOLUTION DU SYSTEME

IV.1 GENERALITES SUR LES METHODES DE RESOLUTION

IV.2 RESOLUTION NUMERIQUE DIRECTE

IV.3 RESOLUTION A L'AIDE DE LA TRANSFORMATION DE LAPLACE

IV.3.1 Application de la transformation de Laplace à l'équation de diffusion

IV.3.2 Introduction de la fonction de forme

IV.3.2.1 Définition

IV.3.2.2 Propriétés des fonctions de forme

IV.3.2.3 Fonction de forme et distribution de tailles d'agrégats

IV.3.2.4 Fonction de forme et modèle du premier ordre

IV.3.2.5 Fonction de forme et transfert externe

IV.3.3 Expression de $\bar{\Gamma}$ à l'aide de la fonction de forme

IV.3.4 Résolution analytique du système

IV.3.5 Résolution numérique du système

IV.3.6 Solution finale par inversion numérique de la transformée de Laplace

V L'APPROCHE DE LA CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE

V.1 LES DEFINITIONS DE BASE

V.1.1 Fonction de transfert

V.1.2 Relation fondamentale

V.2 MODELISATION DU NON-EQUILIBRE PHYSIQUE

V.2.1 Transfert interne seul

V.2.2 Transfert externe et transfert interne

VI VERIFICATION DU MODELE

VI.1 SOLUTION ANALYTIQUE DE **van GENUCHTEN (1985a)**

VI.2 SOLUTION ANALYTIQUE DE **RASMUSON et NERETNIEKS (1980)**

VI.3 SOLUTION NUMERIQUE DE **FONG et MULKEY (1990)**

VII ANALYSE DE SENSIBILITE DU MODELE A FONCTION DE FORME

VII.1 NOMBRES ADIMENSIONNELS

VII.2 RAPPEL SUR LES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS

VII.3 EFFET DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS

CHAPITRE III : TENTATIVE DE VALIDATION DU MODELE

I DETERMINATION DE LA POROSITE EFFECTIVE ET DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

I.1 CARACTERISTIQUES DU MILIEU POREUX

I.1.1 Le milieu poreux

I.1.2 Préparation des sphères

I.1.3 Détermination de la porosité effective à l'équilibre

I.2 MESURE DE LA CINETIQUE DE DIFFUSION

I.2.1 Protocole de la mesure sans écoulement

I.2.2 Protocole de la mesure avec écoulement

I.2.3 Analyse par trois modèles de diffusion

I.2.3.1 Modèle de diffusion dans un agrégat sphérique

I.2.3.2 Modèle simplifié

I.2.3.3 Solution approchée de l'équation de diffusion

I.3 RESULTATS DE L'AJUSTEMENT DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

I.3.1 Résultats qualitatifs

I.3.2 Valeurs du coefficient de diffusion effectif

II DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION

II.1 PRINCIPE DES EXPERIENCES DE DETERMINATION

II.2 MATERIELS ET METHODES

II.2.1 Le milieu

II.2.2 Dispositif expérimental

II.2.2.1 La colonne

II.2.2.2 Les circuits de fluide et la mesure

II.2.2.3 Remplissage de la colonne

II.2.3 Déroulement des expériences

II.2.3.1 Réalisation de l'état initial

II.2.3.2 Injection d'un échelon

II.2.3.3 Démontage de la colonne

II.3 LES RESULTATS

- II.3.1 Analyse qualitative des courbes expérimentales
- II.3.2 Utilisation d'un traceur coloré
- II.4 ANALYSE QUANTITATIVE
- II.4.1 Traitement graphique des résultats
- II.4.2 Ajustement de la dispersivité
- II.4.3 Comparaison avec les résultats de PFANNKUCH (1963)

III LES EXPERIENCES DE VALIDATION DU MODELE

- III.1 DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX
- III.2 PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX
 - III.2.1 Conditions expérimentales
 - III.2.2 Analyse qualitative des courbes expérimentales
 - III.2.2.1 Apport
 - III.2.2.2 Lessivage

IV TENTATIVE DE VALIDATION DU MODELE

- IV.1 SIMULATION DES EXPERIENCES D'APPORT
 - IV.1.1 Paramètres du modèle
 - IV.1.2 Comparaison modèle – expérience
 - IV.1.3 Simulations en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres
 - IV.1.3.1 Coefficient de diffusion et dispersivité
 - IV.1.3.2 Porosité inter-agrégats
 - IV.1.3.3 Volumes morts
- IV.2 AJUSTEMENT SUR LES EXPERIENCES EN APPORT
 - IV.2.1 Ajustement de la dispersivité
 - IV.2.2 Ajustement du coefficient de diffusion effectif
 - IV.2.3 Ajustement du rayon
 - IV.2.4 Ajustement du coefficient de transfert externe
 - IV.2.5 Influence de la fonction de forme sur les ajustements
- IV.3 SIMULATION DES EXPERIENCES DE LESSIVAGE
 - IV.3.1 Paramètres du modèle
 - IV.3.2 Comparaison modèle – expérience
- IV.4 CONCLUSIONS

V UTILISATION DE MODELES SIMPLIFIES

- V.1 LE MODELE DU PREMIER ORDRE
 - V.1.1 Remarques
 - V.1.2 Comparaison modèle – expérience

- V.1.3 Ajustement de α
- V.2 LE MODELE H.E.L.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION DE TAILLES D'AGREGATS SUR LES COURBES D'ELUTION

I DISTRIBUTIONS ET DEFINITIONS PRELIMINAIRES

- I.1 DESCRIPTION DES DISTRIBUTIONS ET DES CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES
 - I.1.1 Les distributions
 - I.1.2 Conditions expérimentales considérées dans les simulations
- I.2 DEFINITION DES VARIABLES ET CRITERES RETENUS
 - I.2.1 La distribution des temps caractéristiques de diffusion
 - I.2.2 Critères de position
 - I.2.3 La moyenne des écarts quadratiques

II ETUDE QUALITATIVE DE L'EFFET D'UNE DISTRIBUTION DE TAILLES D'AGREGATS

- II.1 DISTRIBUTIONS NORMALES
- II.2 DISTRIBUTION LOG–NORMALES
- II.3 DISTRIBUTIONS PLURIMODALES
- II.4 PREMIERES CONCLUSIONS

III ETUDE QUANTITATIVE DE L'EFFET D'UNE DISTRIBUTION DE TAILLES D'AGREGATS

- III.1 DISTRIBUTIONS NORMALES
- III.2 DISTRIBUTIONS LOG–NORMALES
- III.3 CONCLUSIONS

IV EXISTENCE DE CARACTERISTIQUES MOYENNES

- IV.1 DESCRIPTION DE LA DEMARCHE ADOPTEE
- IV.2 DEFINITION DES RAYONS MOYENS CLASSIQUEMENT PROPOSES
 - IV.2.1 Rayon moyen de la distribution
 - IV.2.2 Rayon quadratique moyen
 - IV.2.3 Rayon pondéré par le volume des agrégats
 - IV.2.4 Rayon pondéré par le rapport surface/volume des agrégats
- IV.3 AJUSTEMENT D'UN RAYON UNIQUE – DISTRIBUTIONS NORMALES

- IV.4 AJUSTEMENT D'UN RAYON UNIQUE – DISTRIBUTIONS LOG–NORMALES
- IV.4.1 Analyse qualitative des ajustements
- IV.4.2 Analyse de la variation du rayon ajusté
- IV.4.3 Conclusions

V APPROCHE DES DISTRIBUTIONS LOG–NORMALES A L'AIDE DE DISTRIBUTIONS BIMODALES

- V.I LES DIFFERENTES PROCEDURES
- V.1.1 Principe de base
- V.1.2 Egalité du moment d'ordre 1
- V.1.3 Egalité du moment d'ordre 2
- V.2 RESULTATS

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure 1. Evolution de la zone de transition avec le temps. (Tiré de **FRIED**, 1975)

Figure 2. Les composantes de la dispersion hydrodynamique. (A) : variation de la vitesse dans un tube de courant. (B) : variation de la vitesse entre deux tubes adjacents. (C) : variation de l'orientation des lignes de courant par rapport à la direction principale de l'écoulement. (Tiré de **FRIED et COMBARNOUS**, 1971).

Figure 3. Aspect général de la dispersion hydrodynamique. (Tiré de **FRIED et COMBARNOUS**, 1971).

Figure 4. Le profil de concentration fourni par la fonction erreur. (Tiré de **FRIED et COMBARNOUS**, 1971).

Figure 5. Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible. (Tiré de **PFANNKUCH**, 1963).

Figure 6. (A) : Concentration du traceur en fonction du volume de fluide écoulé obtenues par la technique I et la technique II. (B) : Distribution des masses volumiques dans des sections transversales de $5 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre, obtenues par adsorption d'un faisceau de rayonnement γ par la technique I et la technique II. (Tiré de **GAUTHIER et al.**, 1988).

Figure 7. Courbes d'élution obtenues en sortie de colonne. (A) : empilement de billes de verre (porosité interparticulaire : $\epsilon_m=37\%$) ; (B) : verre fritté ($\epsilon_m=34\%$) ; (C) : verre fritté ($\epsilon_m=24\%$). (Tiré de **CHARLAIX et al.**, 1987).

Figure 8. Profil de vitesses dans un lit de particules. (Tiré de **MARTIN**, 1978).

Figure 9. Schématisation d'un milieu poreux. (A) : pièges en dérivation sur un squelette, (B) : bras lents en dérivation. (Tiré de **BOUCHAUD et GEORGES**, 1988).

Figure 10. Le modèle de **REYES et JENSEN**. (Tiré de **REYES et JENSEN**, 1985).

Figure 11. Montage expérimental de WICKE et KALLENBACH. (Tiré de CUI, 1989).

Figure 12. Schématisation de la diffusion en régime permanent ou transitoire. La zone hachurée intervient en régime transitoire et n'intervient pas en régime permanent.

CHAPITRE II

Figure 1. Evolution du coefficient de transfert de masse adimensionnel, $\bar{\alpha}$, en fonction du temps réduit pour différentes valeurs de la proportion d'eau mobile. (Tiré de RAO et al., 1980b).

Figure 2. Courbes d'élution obtenues avec le modèle du premier ordre (tirets) et courbes exactes (traits pleins) pour (A) un agrégat sphérique et (B) un vide rectangulaire. Les courbes sont données pour différentes valeurs du coefficient d'échange adimensionnel (ω). (Tiré de van GENUCHTEN, 1985a).

Figure 3. Courbes d'élution obtenues avec le modèle du premier ordre (tirets) et solutions exactes (traits pleins) générées avec modèle du macropore cylindrique pour 2 valeurs de ξ_0 (rapport du diamètre externe sur le diamètre interne du cylindre) et différentes valeurs du coefficient d'échange adimensionnel (ω). Les relations entre γ_s et ω et γ_p et ω peuvent être trouvées dans van GENUCHTEN (1985a). (Tiré de van GENUCHTEN, 1985a).

Figure 4. Effet de la concentration moyenne sur le facteur de forme utilisé dans un modèle du premier ordre "équivalent" aux modèles géométriques. Les relations sont présentées pour diverses géométries. (Tiré de van GENUCHTEN, 1985a).

Figure 5. Diffusion de ^{36}Cl à partir d'un mélange d'agrégats sphériques de tailles différentes. Deux séries de données expérimentales (ronds et triangles) sont tracées ainsi que deux prédictions du modèle correspondant à deux valeurs du rayon moyen. (Tiré de RAO et al., 1982).

Figure 6. Effet des cinétiques de transfert de masse interne et externe sur les courbes d'élution. Le système est peu dispersif ($Pe=200$), les agrégats sont sphériques. Pour toutes les courbes: $t_D/t_0=5 \cdot 10^{-3}$, $K'=5$ et $t_M/t_0=2.4$. La courbe (a) est obtenue avec $t_i/t_0=1.8$ et $t_e/t_0=0.6$. La courbe (b) est obtenue avec $t_i/t_0=1.2$ et $t_e/t_0=1.2$. La courbe (c) est obtenue avec $t_i/t_0=0.6$ et $t_e/t_0=1.8$. La courbe (d) est obtenue avec le modèle du premier ordre avec $t_i/t_0=0$ et $t_e/t_0=2.4$. t_D est le temps caractéristique de dispersion, t_0 est le temps caractéristique de convection, t_i est le temps caractéristique de diffusion, t_e est le temps caractéristique de transfert externe et t_M est le temps caractéristique de transfert global. K' est le rapport de la teneur en eau immobile sur la teneur en eau mobile. (Tiré de SARDIN et al., 1991).

Figure 7. Effet de différentes distributions de temps de transfert sur des courbes d'élution ($Pe=200$, $K'=5$ et $t_M/t_0=2$). (a) 1 site, (b) 2 sites, (c) 3 sites et (d) distribution uniforme. (Tiré de SARDIN et al., 1991).

Figure 8. Conditions pour l'application de l'hypothèse d'équilibre local pour une adsorption réversible du premier ordre. Les isocontours $E_L=0.90$ et $E_L=0.98$ sont tracées sur un graphique log-log représentant le nombre de Péclet dynamique de colonne en fonction de la somme des 2 nombres de Damkohler apparaissant dans le terme cinétique. (Tiré de BAHR et RUBIN, 1987).

Figure 9. Quelques exemples de fonction de forme pour des géométries simples d'agrégats. (Tiré de BARKER, 1985a)

Figure 10. Comparaison du modèle avec la solution analytique de van GENUCHTEN (1985). Les ronds sont calculés avec la solution analytique. La ligne en trait plein est calculée avec notre modèle. Les paramètres utilisés sont donnés dans le texte.

Figure 11. Comparaison du modèle avec la solution analytique de RASMUSON et NERETNIEKS (1980). La ligne en trait plein est la solution donnée par le modèle et les croix représentent la solution analytique. Les cercles correspondent à la solution par différences finies donnée par FONG et MULKEY (1990). Les paramètres utilisés sont donnés dans le texte.

Figure 12. Comparaison du modèle avec la solution numérique par différences finies de FONG et MULKEY (1990). La ligne en trait plein et les cercles sont respectivement, la solution donnée par notre modèle et la solution numérique. Les courbes d'élution sont présentées pour deux vitesses et une distribution de tailles d'agrégats (voir tableau II.2). Les autres paramètres sont donnés dans le texte.

Figure 13. (A) : Analyse de sensibilité montrant l'influence de la variation de la contribution de la dispersion hydrodynamique (S_{HD}) en gardant les deux autres contributions constantes ($S_{IMT}=0.14$ et $S_{EMT}=0.007$). (B) : Analyse de sensibilité montrant l'influence de la variation de la contribution du transfert interne (S_{IMT}) en gardant les deux autres contributions constantes ($S_{HD}=0.013$ et $S_{EMT}=0.007$). (C) : Analyse de sensibilité montrant l'influence de la variation de la contribution du transfert externe (S_{EMT}) en gardant les deux autres contributions constantes ($S_{IMT}=0.14$ et $S_{HD}=0.013$).

Figure 14. Courbes d'élution prédites et courbes observées pour le tritium à trois vitesses différentes. Les courbes représentées à l'aide de pointillés sont simulées avec le modèle à fonction de forme en utilisant un facteur de tortuosité de 2. Celles représentées en trait plein sont simulées avec un facteur de tortuosité de 10. Les cercles sont les données expérimentales de NKEDI–KIZZA et al. (1982).

Figure 15. Courbes d'élution prédites et courbe observée pour le chlore à la vitesse de $33.6 \cdot 10^{-5}$ m/s. La courbe représentée à l'aide de pointillés est simulée avec le modèle à fonction de forme en utilisant un facteur de tortuosité de 2. Celle représentée en trait plein est simulée avec un facteur de tortuosité de 10. Les cercles sont les données expérimentales de NKEDI–KIZZA et al. (1982).

Figure 16. Courbes d'élution prédites et courbe observée pour le calcium à la vitesse de $35.4 \cdot 10^{-5}$ m/s. La courbe représentée à l'aide de pointillés est simulée avec le modèle à fonction de forme en utilisant un facteur de tortuosité de 2. Celle représentée en trait plein est simulée avec un facteur de tortuosité de 10. Les cercles sont les données expérimentales de NKEDI–KIZZA et al. (1982).

CHAPITRE III

Figure 1 : Courbe de porosimétrie au mercure de la sphérolite SPH540. Les principales caractéristiques du matériau sont données dans le tableau III–1.

Figure 2 : Schéma du dispositif utilisé dans la détermination de la porosité effective dans la diffusion.

Figure 3 : Schéma du dispositif de mesure de la cinétique de diffusion avec écoulement.

Figure 4 : Concentration de la solution externe du batch en fonction du temps de contact, (A) : en statique ($\alpha=3.8$), (B) : à la vitesse de 0.0035 m/s ($\alpha=5.9$) et (C) : à la vitesse de 0.0131 m/s ($\alpha=5.9$). Les cercles représentent les points expérimentaux. La courbe en trait plein est issue de l'ajustement de D_e avec le modèle de diffusion dans des agrégats sphériques.

Figure 5 : Graphique comparatif de la cinétique de diffusion en statique (pointillés), à la vitesse de 0.0035 m/s (tirets) et à la vitesse de 0.0131 m/s (trait plein). La cinétique de diffusion en statique est simulée pour un α de 5.9. Les croix et les cercles sont, respectivement, les points expérimentaux correspondant aux vitesses de 0.0035 m/s et de 0.0131 m/s.

Figure 6 : Graphique comparatif du taux de saturation des billes, F , en fonction du temps de contact : en statique (pointillés) ; à la vitesse de 0.0035 m/s (tirets) ; à la vitesse de 0.0131 m/s (trait plein). L'évolution du taux de saturation cinétique de diffusion en statique est simulée pour un α de 5.9 en statique. Les croix et les cercles sont, respectivement, les points expérimentaux déduits correspondant aux vitesses de 0.0035 m/s et de 0.0131 m/s.

Figure 7 : Taux de saturation des billes, F , en fonction du temps de contact : (A) : en statique ; (B) : à la vitesse de 0.0035 m/s ; (C) : à la vitesse de 0.0131 m/s. Les cercles correspondent aux points expérimentaux. Les courbes en tirets et en trait plein sont issues, respectivement, de l'ajustement du t_i avec le modèle simplifié (équation III-15) et la solution approchée de l'équation de diffusion (équation III-16).

Figure 8 : Facteur de tortuosité déduit de l'ajustement de D_e avec le modèle de diffusion dans un agrégat sphérique en fonction de la vitesse d'écoulement. Les cercles correspondent aux mesures faites en statique et aux vitesses de 0.35 cm/s et de 1.31 cm/s. La ligne pointillée représente la vitesse maximale des expériences de validation en colonne du modèle à fonction de forme.

Figure 9 : Schéma du dispositif expérimental en colonne.

Figure 10 : Courbes d'élution expérimentales obtenues sur massif de billes de verre en condition d'*apport* (une solution de CaCl_2 (20 mol/m³) pousse du bas vers le haut une solution de CaCl_2 (5 mol/m³)). La concentration relative de l'effluent est représentée en fonction du volume injecté relatif au volume poral total de la colonne. Les vitesses utilisées sont de (A) : $2.86 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $13.39 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $26.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $52.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $98.08 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $141.67 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 11 : Courbes d'élution expérimentales obtenues sur massif de billes de verre en condition de *lessivage* (★) (une solution de CaCl_2 (5 mol/m³) pousse du bas vers le haut une solution de CaCl_2 (20 mol/m³)) aux vitesses de : (A) : $2.81 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $13.28 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $26.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $97.53 \cdot 10^{-5}$ m/s. A titre de comparaison, les courbes expérimentales obtenues en condition d'*apport* (o) sont également représentées.

Figure 12 : Courbes d'élution du chlore 36 à 2 vitesses d'écoulement. Une solution de NaCl (10 mol/m³) pousse verticalement du bas vers le haut une solution de NaCl (100 mol/m³). Les tirets représentent la courbe d'élution obtenue en condition stable. (Tiré de BIGGAR et NIELSEN, 1964).

Figure 13 : Courbes d'élution obtenues avec du CaCl_2 (100 mol/m³) et de l'eau distillée en écoulement vertical et descendant à trois vitesses. Les solutions déplaçantes et déplacées sont indiquées sur la figure. (Tiré de KRUPP et ELRICK, 1969).

Figure 14 : Courbes expérimentales obtenues en condition d'*apport* (cercles) et courbes d'élution issues de l'ajustement de la dispersivité avec le modèle de l'équation de convection—dispersion (trait plein), aux vitesses de : (A) : $2.86 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $13.39 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $26.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $52.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $98.08 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $141.33 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les dispersivités ajustées sont données dans le tableau III-5.

Figure 15 : Courbes expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (cercles) et courbes d'élution issues de l'ajustement de la dispersivité avec le modèle de l'équation de convection—dispersion (trait plein), aux vitesses de : (A) : $97.53 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $26.17 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les dispersivités ajustées sont données dans le tableau III-6.

Figure 16 : Courbes expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (cercles) et courbes d'élution issues de l'ajustement avec le modèle du premier ordre (trait plein), aux vitesses de : (A) : $26.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $13.28 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $2.81 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les paramètres sont donnés dans le tableau III-7.

Figure 17 : Diagramme logarithmique représentant la variation de D_m/D_0 avec dv_m/D_0 . Les cercles et les plus sont les données obtenues par Pfannkuch sur billes de verre. Les croix et les étoiles correspondent respectivement à nos données obtenues en conditions d'*apport* et de *lessivage*. Les trait pleins correspondent aux ajustements (cf. texte).

Figure 18 : Diagramme logarithmique représentant la variation de D_m/dv_m avec dv_m/D_0 . Les cercles et les plus sont les données obtenues par Pfannkuch sur billes de verre. Les croix et les étoiles correspondent respectivement à nos données obtenues en conditions d'*apport* et de *lessivage*.

Figure 19 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) ($C_0=20$ mol/m³, $C_{ini}=5$ mol/m³) aux vitesses de : (A) : $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les courbes d'élution obtenues sur massif de billes de verre relatives aux différentes vitesses (trait plein) sont tracées.

Figure 20 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) ($C_0=5$ mol/m³, $C_{ini}=20$ mol/m³) aux vitesses de : (A) : $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; 10^{-5} m/s ; (C) : $25.06 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les courbes d'élution obtenues sur massif de billes de verre relatives aux différentes vitesses (trait plein) sont tracées.

Figure 21 : Courbes d'élution expérimentales brutes provenant d'un *apport* en écoulement descendant (o) et d'un *lessivage* en écoulement ascendant (+) à la vitesse de $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 22 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution simulées avec le modèle à fonction de forme en utilisant la dispersivité et le coefficient de diffusion moyens. La courbe en trait pointillé correspond au cas où le transfert externe est pris en compte explicitement ($D_e=8.24 \cdot 10^{-10}$ m/s). La courbe en trait plein correspond au cas où le transfert externe est pris en compte implicitement ($D_e=5.59 \cdot 10^{-10}$ m²/s). (A) : $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s. (Voir aussi les tableaux III–9 et III–10 pour les valeurs des paramètres)

Figure 23 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution simulées avec le modèle à fonction de forme en utilisant les bornes des intervalles de confiance sur la dispersivité et le coefficient de diffusion. La courbe en trait pointillé correspond au cas d'étalement maximal du front. La courbe en trait plein correspond au cas de compression maximale du front. (A) : $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 24 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement de la dispersivité avec le modèle à fonction de forme. La courbe en trait pointillé correspond au cas où le transfert externe est pris en compte explicitement ($D_e=8.24 \cdot 10^{-10}$ m²/s). La courbe en trait plein correspond au cas où le transfert externe est pris en compte implicitement ($D_e=5.59 \cdot 10^{-10}$ m²/s). (A) : $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s. (Voir aussi les tableaux III–11 et III–12 pour les valeurs des paramètres)

Figure 25 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement du coefficient de diffusion avec le modèle à fonction de forme. (A) : $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s. La prise en compte explicite du transfert externe ne modifie pas les valeurs ajustées. (Voir les tableaux III–12 et III–13)

Figure 26 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement du coefficient de transfert externe (β) avec le modèle à fonction de forme. (A) : $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s. (Voir aussi les tableaux III-12 et III-14)

Figure 27 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution simulées avec la fonction de forme pour la géométrie sphérique (trait plein) et pour la géométrie plaquette (pointillés). (A) : $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 28 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution simulées avec le modèle à fonction de forme en utilisant la dispersivité et le coefficient de diffusion moyens (Voir tableau III-15). La courbe en trait pointillé correspond au cas où le transfert externe est pris en compte explicitement ($D_e=8.24 \cdot 10^{-10}$ m²/s). La courbe en trait plein correspond au cas où le transfert externe est pris en compte implicitement ($D_e=5.59 \cdot 10^{-10}$ m²/s). (A) : $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 29 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement de la dispersivité avec le modèle à fonction de forme. La courbe en trait pointillé correspond au cas où le transfert externe est pris en compte explicitement ($D_e=8.24 \cdot 10^{-10}$ m²/s). La courbe en trait plein correspond au cas où le transfert externe est pris en compte implicitement ($D_e=5.59 \cdot 10^{-10}$ m²/s). (A) : $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s. (Voir aussi le tableau III-16).

Figure 30 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement du coefficient de diffusion avec le modèle à fonction de forme. (A) : $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les valeurs ajustées sont données dans le tableau III-16.

Figure 31 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement du coefficient de transfert externe (β) avec le modèle à fonction de forme. (A) : $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les valeurs ajustées sont données dans le tableau III-16.

Figure 32 : Diagramme résumant l'ensemble des comparaisons modèle – expérience pour les expériences en condition d'*apport*.

Figure 33 : Courbes simulées à l'aide du modèle à fonction de forme (trait plein) et à l'aide du modèle du premier ordre équivalent ($\chi=5/3$) aux vitesses de $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s, $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s et $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 34 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution simulées avec le modèle du premier ordre. (A) : $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 35 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution simulées avec le modèle du premier ordre. (A) : $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s.

CHAPITRE IV

Figure 1 : Fonctions de densité de probabilité. (A) : distributions normales N1, N2 et N3 ; (B) : distributions biaisées NB1 et NB2 et distributions log–normales L1, L2, L3 et L4.

Figure 2 : Distributions des temps caractéristiques de transfert interne. (A) : distributions normales N1, N2 et N3 ; (B) : distributions biaisées NB1 et NB2 et distributions log–normales L1, L2, L3 et L4.

Figure 3 : Représentation schématique (zone hachurée) de la fraction d'agrégats ayant un temps caractéristique de diffusion supérieur à t_0 (A_0).

Figure 4 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculées avec les distributions N1, N2, N3, N4 et N5 et courbes de référence N0 (calculées avec le rayon moyen de $5 \cdot 10^{-3}$ m (trait plein) et $1.2 \cdot 10^{-2}$ m (tirets)) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les courbes calculées avec les distributions sont très peu différentes des courbes de référence.

Figure 5 : DTS pour les distributions N1, N2, N3, N4, N5 et N0 à la vitesse de $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 6 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculées avec les distributions NB1 (tirets), NB2 (pointillés) et courbes de référence N0 (trait plein) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 7 : DTS calculées avec les distributions NB1 (tirets), NB2 (pointillés) et la DTS de référence N0 (trait plein) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 8 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculées avec les distributions L1, L2, L3 et L4 et courbe de référence (N0) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 9 : DTS calculées avec les distributions L1, L2, L3 et L4 et DTS de référence (N0) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 10 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution bimodale (B) et courbe de référence (N0) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 11 : DTS calculée avec la distribution (B) et DTS de référence (N0) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 12 : Moyenne des écarts quadratiques en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ pour les distributions N1, N2, N3, NB1, NB2. Les valeurs ont été réduites par rapport à la plus grande.

Figure 13 : Moyenne des écarts quadratiques en fonction de la fraction d'agrégats ayant un temps caractéristique de diffusion supérieur à t_0 (A_0) pour les distributions N1, N2, N3, NB1, NB2. Les valeurs ont été réduites par rapport à la plus grande.

Figure 14 : Moyenne des écarts quadratiques en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ pour les distributions L1, L2, L3 et L4. Les valeurs ont été réduites par rapport à la plus grande.

Figure 15 : Moyenne des écarts quadratiques en fonction de la fraction d'agrégats ayant un temps caractéristique de diffusion supérieur à t_0 (A_0) pour les distributions L1, L2, L3 et L4. Les valeurs ont été réduites par rapport à la plus grande.

Figure 16 : Courbe d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution N5 (trait plein) et courbe issue de l'ajustement du rayon (pointillés) pour les vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s, $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 17 : Courbe d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution NB2 (trait plein) et courbe issue de l'ajustement du rayon (pointillés) pour les vitesses de : (A) : $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 18 : Courbe d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution L1 (trait plein) et courbe issue de l'ajustement du rayon (pointillés) pour les vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s, $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 19 : Courbe d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution L4 (trait plein) et courbe issue de l'ajustement du rayon (pointillés) pour les vitesses de : (A) : $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 20 : Rayon ajusté (aux moindres carrés) en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ pour les distributions L1, L2, L3 et L4. Pour chaque distribution, le *RMSE* (rayon moyenné par le ratio surface/volume) et le *RQM* (rayon quadratique moyen) sont également représentés.

Figure 21 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculées avec la distribution L4 (trait plein), le *RQM* (pointillés), le rayon moyen, *RMOY*, de $5 \cdot 10^{-3}$ m (points) et le rayon ajusté (tirets) aux vitesses de : (A) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 22 : DTS calculées avec la distribution L4 (trait plein), le *RQM* (pointillés), le rayon moyen, *RMOY*, de $5 \cdot 10^{-3}$ m (points) et le rayon ajusté (tirets) aux vitesses de : (A) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 23 : DTS calculée avec la distribution L2 et DTS calculée avec la distribution bimodale approchée (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons). (A) : $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 24 : DTS calculée avec la distribution L3 et DTS calculées avec les distributions bimodales approchées conservant le moment d'ordre 1 (pointillés) et conservant le moment d'ordre 2 (tirets) de la distribution des rayons aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 25 : DTS calculée avec la distribution L4 et DTS calculée avec la distribution bimodale approchée (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Figure 26 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution L4 et calculée avec la distribution bimodale approchée (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (E) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Table I–1 : Les différents mécanismes et leur contribution à la dispersion. (tiré de HULIN et SALIN, 1988)

CHAPITRE II

Tableau II–1 : Rapports surface/volume et fonctions de forme pour quelques géométries simples.

Tableau II–2 : Caractéristiques de la distribution utilisée par FONG et MULKEY (1990)

CHAPITRE III

Tableau III–1 : Principales caractéristiques de la sphéralite SPH540.

Tableau III–2 : Coefficients de diffusion ajustés et intervalles de confiance obtenus avec la solution numérique et la solution approchée de l'équation de diffusion. Les facteurs de tortuosité ainsi que leur intervalle de confiance en sont déduits.

Tableau III–3 : Résumé des conditions expérimentales des expériences d'élution sur massif de billes de verre en condition d'*apport* et en condition de *lessivage*.

Tableau III–4 : Valeurs de la dispersivité déterminée graphiquement pour les 6 expériences en *apport*.

Tableau III–5 : Valeurs de la dispersivité ajustée et son intervalle de confiance pour les 6 expériences en *apport*.

Tableau III–6 : Valeurs de la dispersivité ajustée pour les expériences en *lessivage* conduites aux vitesses de $26.17 \cdot 10^{-5}$ m/s, $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s et $97.53 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Tableau III–7 : Valeurs des paramètres ajustés à l'aide du modèle du premier ordre pour les expériences d'élution sur massif de billes de verre réalisées en *lessivage* aux vitesses de $2.81 \cdot 10^{-5}$ m/s, $13.28 \cdot 10^{-5}$ m/s et $26.17 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Tableau III–8 : Conditions expérimentales des expériences de validation.

Tableau III–9 : Paramètres d'entrée du modèle et conditions expérimentales pour les expériences en *apport*. Les intervalles de confiance sur la dispersivité et le coefficient de diffusion sont donnés. Les coefficients de transfert externe (k_e) et le paramètre β correspondant sont donnés pour les corrélations de **WILSON et GEANKOPLIS (1966)** (W–G) et **RANZ et LEVENSPIEL, PFEFFER (R–L)**.

Tableau III–10 : Valeurs des contributions S_{HD} , S_{IMT} et S_{EMT} , (1) pour le modèle avec couplage direct (prise en compte implicite du transfert externe) et (2) pour le modèle avec film liquide (prise en compte explicite du transfert externe) pour les simulations des expériences en *apport* avec les paramètres moyens. Pour le calcul explicite du transfert externe, la corrélation de **WILSON et GEANKOPLIS (1966)** est utilisée.

Tableau III–11 : Valeurs des contributions S_{HD} , S_{IMT} et S_{EMT} , (1) pour le modèle avec couplage direct (prise en compte implicite du transfert externe) et (2) pour le modèle avec film liquide (prise en compte explicite du transfert externe) pour les ajustements de la dispersivité sur les expériences en *apport*. Pour le calcul explicite du transfert externe, la corrélation de **WILSON et GEANKOPLIS (1966)** est utilisée.

Tableau III–12 : Valeurs de la dispersivité, du coefficient de diffusion, du rayon et du coefficient de transfert externe (β) ajustés pour les expériences en *apport*. La première ligne de chaque rubrique correspond au cas où le transfert externe est pris en compte de façon implicite (modèle avec couplage direct). La deuxième ligne correspond à une prise en compte explicite de ce dernier (modèle avec film liquide).

Tableau III–13 : Valeurs des contributions S_{HD} , S_{IMT} et S_{EMT} , (1) avec le modèle avec couplage direct (prise en compte implicite du transfert externe) et (2) avec le modèle avec film liquide (prise en compte explicite du transfert externe) pour les ajustements du coefficient de diffusion sur les expériences en *apport*. Pour le calcul explicite du transfert externe, la corrélation de **WILSON et GEANKOPLIS (1966)** est utilisée.

Tableau III–14 : Valeurs des contributions S_{HD} , S_{IMT} et S_{EMT} pour les ajustements du coefficient de transfert externe (β) sur les expériences en *apport*.

Tableau III–15 : Paramètres d'entrée du modèle et conditions expérimentales pour les expériences en *lessivage*. Les intervalles de confiance sur la dispersivité et le coefficient de diffusion sont donnés.

Tableau III–16 : Valeurs de la dispersivité, du coefficient de diffusion et du coefficient de transfert externe (β) ajustés pour les expériences en *lessivage*. La première ligne de chaque rubrique correspond au cas où le transfert externe est pris en compte de façon implicite (modèle avec couplage direct). La deuxième ligne correspond à une prise en compte explicite de ce dernier (modèle avec film liquide).

Tableau III–17 : Valeurs ajustées du paramètre d'échange entre phases (α) du modèle du premier ordre.

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Caractéristiques des différentes distributions de tailles d'agrégats utilisées.

Tableau IV–2 : Paramètres d'entrée du modèle à fonction de forme pour la simulation des courbes calculées avec une distribution de tailles d'agrégats. Le nombre de Péclet dynamique de colonne et la dispersivité utilisés sont donnés (1): pour les distributions de rayon moyen égal à $5 \cdot 10^{-3}$ m et (2) : pour les distributions de rayon moyen égal à $1.2 \cdot 10^{-2}$ m.

Tableau IV–3 : Moments centrés d'ordre 2 des courbes engendrées avec : (1) : les distributions log–normale ; (2) : le rayon moyen ; (3) : le rayon quadratique moyen ; (4) : le rayon ajusté.

Tableau IV–4 : Moments d'ordre 0, 1, 2 et 3 des courbes engendrées avec : (1) : les distributions log–normale L3 ; (2) : la distribution bimodale conservant le moment d'ordre 1 de la distribution des rayons ; (3) : la distribution bimodale conservant le moment d'ordre 2 de la distribution des rayons.

Tableau IV—5 : Valeurs de R_1 , R_2 , P_1 , P_2 et R_{lim} de la distribution bimodale "équivalente" (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons) à la distribution log—normale L2 pour les vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s, $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s, $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s, $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s, $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Tableau IV—6 : Valeurs de R_1 , R_2 , P_1 , P_2 et R_{lim} de la distribution bimodale "équivalente" (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons) à la distribution log—normale L3 pour les vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s, $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s, $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s, $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s, $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Tableau IV—7 : Valeurs de R_1 , R_2 , P_1 , P_2 et R_{lim} de la distribution bimodale "équivalente" (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons) à la distribution log—normale L4 pour les vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s, $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s, $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s, $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s, $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

LISTE DES SYMBOLES

a	Rayon des capillaires ou des agrégats (m)
$a(z)$	Rapport volume/surface des agrégats ($1/S'$) (m^3/m^2)
$\bar{a}$	Terme général pour définir le rayon moyen des agrégats (m)
$B(.)$	Fonction de forme
C	Concentration en soluté réduite (—)
C_l	Concentration dans le film liquide (mol/m^3)
C_{im}	Concentration dans la phase immobile (mol/m^3)
C_{im}^i	Concentration initiale dans la phase immobile (mol/m^3)
C_{ini}	Concentration initiale (mol/m^3)
C_m	Concentration dans la phase mobile (mol/m^3)
C_m^i	Concentration initiale dans la phase immobile (mol/m^3)
C_l	Terme général pour la concentration à la surface des agrégats (mol/m^3)
C_0	Concentration de l'apport (mol/m^3)
d	Diamètre des agrégats (m)
$\bar{d}$	Diamètre moyen des agrégats (m)
D	Diamètre de la colonne (m)
D_a	Coefficient de dispersion apparent (m^2/s)
D_e	Coefficient de diffusion effectif (m^2/s)
D_m	Coefficient de dispersion hydrodynamique (m^2/s)
D_0	Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau (m^2/s)
F	Taux de saturation en soluté des particules (—)
$f(.)$	Fonction de densité de probabilité de la distribution de tailles d'agrégats
$G_0(p)$	Fonction de transfert de la phase mobile
$H(p)$	Fonction de transfert caractérisant le transfert interne dans le catalyseur
H_p	Humidité pondérale (kg/kg)
k	Terme général pour la constante d'équilibre (kg/m^3)
k_e	Coefficient de transfert externe (VILLERMAUX, 1981) (m/s)
k_{EMT}	Coefficient de transfert externe défini par CRITTENDEN et al. (1986) ($4\pi k_e$) (m/s)
k_{im}	Constante d'équilibre pour la phase immobile (kg/m^3)
k_m	Constante d'équilibre pour la phase mobile (kg/m^3)
k_r	Constante pour adsorption cinétique du 1 ^{er} ordre (s^{-1})

l	dimension caractéristique d'un capillaire ou d'un agrégat
L	Longueur de la colonne (m)
$M(p)$	Fonction de transfert caractérisant le transfert entre la phase mobile et la phase immobile
n	Normale extérieure
N	Densité de flux de transfert par diffusion ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
p	Variable de Laplace
Pe	Nombre de Péclet dynamique de colonne (Lv_m/D_m ou Lv/D_a) (—)
Pe_m	Nombre de Péclet moléculaire (dv_m/D_0) (—)
p_i	Pourcentage en poids des agrégats de la classe i
q	Flux surfacique de soluté ($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
r	Coordonnée radiale (m)
R	Terme général pour le facteur de retard (—)
Re	Nombre de Reynolds de particule (dq/ν)
R_{im}	Facteur de retard pour la phase immobile
R_m	Facteur de retard pour la phase mobile
S'	Rapport surface/volume des agrégats (m^2/m^3)
S_{EMT}	Contribution du transfert externe à l'étalement de la courbe d'élution (—)
Sh	Nombre de Sherwood ($k_e d/D_0$)
S_{HD}	Contribution de la dispersion hydrodynamique à l'étalement de la courbe d'élution (—)
S_{im}	Concentration en soluté de la phase adsorbée au contact de la phase immobile (mol/kg)
S_{IMT}	Contribution du transfert interne à l'étalement de la courbe d'élution (—)
S_m	Concentration en soluté de la phase adsorbée au contact de la phase mobile (mol/m^2)
t	Temps (s)
T	Temps réduit (—)
t_e	Temps caractéristique du transfert externe (s)
t_i	Temps caractéristique du transfert interne (s)
t_0	Temps de séjour dans la phase mobile (s)
v	Terme général pour la vitesse de l'écoulement dans les pores (m/s)
v_m	Vitesse de pore dans la phase mobile (m/s)
V'	Volume d'eau apporté (m^3)
V_p	Volume de pore (m^3)
z	Coordonnée longitudinale (m)
Z	Distance réduite (—)

Symboles Grecs

a	Coefficient d'échange entre phases pour le modèle du premier ordre (s^{-1})
α_L	Dispersivité intrinsèque du milieu (m)
β	Paramètre adimensionnel de transfert externe pour le modèle à fonction de forme (—)
ϵ	Terme général pour définir la porosité
ϵ_a	Porosité des agrégats : volume des vides internes/volume des agrégats (m^3/m^3)
ϵ_{im}	Porosité intra-agrégat : volume des micropores/volume total ($\epsilon_a(1-\epsilon_m)$) (m^3/m^3)
ϵ_m	Porosité inter-agrégats : volume des macropores/volume total (m^3/m^3)
ϵ_{tot}	Porosité totale du milieu ($\epsilon_m + \epsilon_{im}$) (m^3/m^3)
λ_{im}	Terme de décroissance ou de réaction du premier ordre (phase immobile) (s^{-1})
λ_m	Terme de décroissance ou de réaction du premier ordre (phase mobile) (s^{-1})
$\mu(.)$	Fonction de la variable complexe
ν	Viscosité cinématique (m^2/s)
$\nu(.)$	Fonction de la variable complexe
ρ_{im}	Masse volumique apparente sèche des agrégats (kg/m^3)
ρ_s	Masse volumique de solide des agrégats (kg/m^3)
σ	Ecart type réduit de la distribution de tailles de pores ou d'agrégats
σ_L	Ecart type du profil de concentration
τ	Facteur de tortuosité (D_0/D_e) (—)
χ	Paramètre pour l'option "1 ^{er} ordre" du modèle à fonction de forme
ω	Coefficient adimensionnel d'échange entre phases pour le modèle du premier ordre
Γ	Terme puits—source dans le modèle à fonction de forme ($kg.s^{-1}.m^{-3}$)
Δ	Opérateur Laplacien
Ω	Agrégat
$\partial\Omega$	Frontière d'un agrégat
∇	Opérateur gradient

INTRODUCTION

La zone non saturée du sol est un volume de passage et de séjour obligé pour l'eau et les divers polluants dans leur migration vers les nappes d'eau souterraine. L'eau qui transite à travers cette zone est, dans un certain sens, un bienfait puisqu'elle recharge les réserves. Toutefois, elle peut aussi contribuer à la détérioration de la qualité de ces dernières puisqu'elle peut être source et vecteur de la pollution. Le sol ne peut donc plus être considéré comme une barrière protégeant les ressources hydriques souterraines de la pollution. Il doit plutôt être vu comme une portion du système hydrologique global où les processus physico-chimiques et biologiques qui s'y déroulent, conditionnent le degré de pollution des nappes. Une caractéristique essentielle de cette zone vis-à-vis des transferts est son hétérogénéité. De nombreuses échelles peuvent être considérées lors de l'étude des transferts d'eau et de solutés. Toutefois et sans aller jusqu'à des échelles très grandes, deux niveaux de dimensions au moins, parcelle ou bassin versant et placette ou lysimètre, doivent être abordés lorsqu'on cherche à prédire ou à évaluer les flux hydriques et salins en relation avec la pollution des nappes.

Il existe à l'échelle de la parcelle et, a fortiori, à une échelle plus grande, une variabilité spatiale des caractéristiques du sol. Cette variabilité pose de nombreux problèmes, tant au point de vue expérimental qu'au niveau de la modélisation. Pour l'expérimentation, on peut se poser la question du choix et du nombre de sites de mesure, de l'existence d'un site représentatif, etc... La possibilité d'établir expérimentalement des bilans hydriques ou salins à ces échelles est sérieusement sujette à caution. Il en va de même de la quantification ou de l'estimation des flux hydriques et salins qui sont pourtant des informations indispensables à la gestion des ressources en eau.

Des hétérogénéités de transfert existent aussi à une échelle plus locale (échelle de la placette de terrain ou du lysimètre). Elles sont principalement dues aux composants structuraux du sol (vides entre les agrégats) ou sont le résultat de la décomposition de racines, de trous faits par des organismes vivants (vers de terre) (BOUMA 1981). Elles peuvent aussi être engendrées par le travail du sol. Ce sont autant de chemins préférentiels possibles pour l'eau donc pour les solutés. Beaucoup de travaux expérimentaux développés au champ ou sur des colonnes de sol non remanié ont montré qu'une part plus ou moins importante de la matrice poreuse est court-circuitée par l'écoulement (BOOLTINK et BOUMA, 1991). Ces conditions d'écoulement induisent des gradients de concentration entre l'eau immobile ou peu mobile retenue dans les agrégats ou à leur périphérie et l'eau mobile circulant dans les macropores. Dans un état des lieux en matière de modélisation des transferts dans les milieux structurés, WAGENET et al. (1988) mettent en évidence les carences des modèles actuels. Il ressort, de cette étude, que parmi les défis proposés aux chercheurs, les plus importants sont la prévision des flux hydriques dans de tels milieux et la modélisation des échanges entre les phases liquides mobiles et immobiles. D'un point de

vue expérimental, les problèmes ne sont pas moindres. Les instruments de mesure, par exemple, les bougies poreuses, donnent une information très locale et peu représentative de la solution du sol. De plus, la présence de tels dispositifs perturbe l'écoulement de façon non négligeable. Il est par conséquent illusoire de vouloir estimer in-situ, sur une surface de l'ordre du m^2 et à une profondeur donnée, une concentration moyenne. Cela est encore plus vrai lorsqu'il s'agit d'estimer un flux.

Quant aux modèles, ceux fondés sur les équations classiques (équation de Richards pour l'eau et équation de dispersion-convection pour les solutés) peuvent conduire à des résultats erronés qui, quelquefois, sous-estiment dramatiquement la pénétration des substances dissoutes. Les modèles fondés sur l'équation de convection-dispersion où toute l'eau est supposée mobile sont incapables de reproduire les courbes aberrantes fréquentes en milieux structurés, à moins que le non-équilibre soit faible et que les paramètres du transport soient ajustés (PASSIOURA, 1971). Ces modèles n'ont pas de capacité prédictive ou explicative. Des modèles considérant de l'eau mobile et de l'eau immobile et un échange de soluté entre ces deux régions ont été introduits (DEANS, 1963 ; COATS et SMITH, 1964 ; SKOPP et WARRICK, 1974 ; van GENUCHTEN et WIERENGA, 1976). S'ils simulent mieux le transfert du soluté, ces modèles n'ont pas non plus de capacité prédictive. Leur principale limitation est de modéliser le phénomène d'échange par un processus du premier ordre. Dès que le milieu devient agrégé (existence de grosses mottes), cette approche devient de moins en moins performante. Pour pallier cette lacune, les régions d'eau immobile ont été supposées de formes géométriques simples de façon à pouvoir résoudre l'équation de diffusion à l'intérieur de celles-ci. Des solutions numériques ou analytiques ont été proposées. En contre-partie, cette dernière approche peut difficilement être appliquée à des situations réelles puisqu'elle nécessite de ramener le milieu naturel à un objet équivalent formé d'agrégats et de vides de formes et de tailles connues. Même dans l'hypothèse d'une parfaite connaissance des flux d'eau, la modélisation du transfert du soluté présente encore de sérieuses difficultés. En particulier, une des voies d'amélioration réside dans une meilleure modélisation de l'échange de soluté entre les phases liquides mobiles et immobiles.

Nous présentons dans ce travail un modèle mécaniste pour le transfert d'un soluté dans un milieu à double porosité en régime stationnaire d'écoulement pour l'eau. Nous avons, plus particulièrement, concentré nos efforts sur la modélisation du transfert de soluté entre une phase mobile et une phase immobile. Une des caractéristiques de ce modèle est de s'affranchir de la géométrie des agrégats tout en conservant une modélisation détaillée de l'échange entre phases. Ce modèle se veut, et doit, être plutôt considéré comme un outil d'étude. Au terrain, ses conditions d'application seraient limitées à des conditions très particulières du fait qu'il ne simule pas les flux hydriques. En revanche, il est utile pour juger du domaine de validité de modèles simplifiés (équation de

convection—dispersion, modèles du premier ordre). Enfin, en tant qu'outil d'étude indirect du milieu, ce modèle, après couplage avec une procédure d'estimation de paramètres, peut apporter des éléments de réponse quant à la possibilité de caractériser un milieu poreux structuré à partir de simples courbes d'élution. Ce point est fondamental pour l'étude non destructive des milieux poreux structurés ou pour l'accession à des caractéristiques difficilement mesurables, et pourtant fondamentales dans la modélisation des transferts d'eau et de solutés dans de tels milieux.

Le modèle, développé au chapitre II, est unidimensionnel et utilise un **concept de fonction de forme**. Le modèle incorpore, dans le même cadre théorique, les modèles déjà existants, à savoir, l'équation de convection—dispersion, le modèle du premier ordre et les modèles prenant en compte la diffusion dans des agrégats de forme simple. Il prend facilement en compte le transfert externe (transfert diffusif à travers le film d'eau immobile entourant chaque agrégat), l'existence d'une distribution de tailles d'agrégats et la variation avec la profondeur des propriétés du sol. Cette approche est identique à celle de la chromatographie linéaire. La méthode de résolution, complètement développée en annexe, combine les différences finies avec l'inversion numérique de la transformée de Laplace. La solution ne souffre d'aucun des défauts classiquement inhérents aux solutions numériques ou analytiques. De plus, elle est remarquablement rapide du point de vue du temps de calcul. Elle est comparée avec des solutions analytiques et numériques de la littérature. Une analyse de sensibilité du modèle est également réalisée.

Dans le chapitre III, une validation du modèle est tentée sur des expériences de laboratoire conduites sur un milieu poreux structuré bien défini du point de vue de ses caractéristiques géométriques et de ses propriétés de transfert. Tous les paramètres sont estimés au moyen d'expériences indépendantes. C'est, en particulier, le cas du coefficient de diffusion effectif dans les agrégats et du coefficient de dispersion hydrodynamique dans la phase mobile.

Nous présentons, dans le chapitre IV, l'application de ce modèle à l'étude de l'influence de la distribution de tailles des agrégats sur les courbes d'élution. Le premier objectif est d'analyser, sur quelques exemples, les effets qualitatifs et quantitatifs de cette caractéristique. En deuxième lieu, nous avons étudié la possibilité d'utiliser un rayon moyen pour approcher la distribution. L'analyse de la façon dont la distribution de tailles modifie les courbes d'élution nous a permis de proposer une autre méthode d'approximation de la distribution initiale.

CHAPITRE I

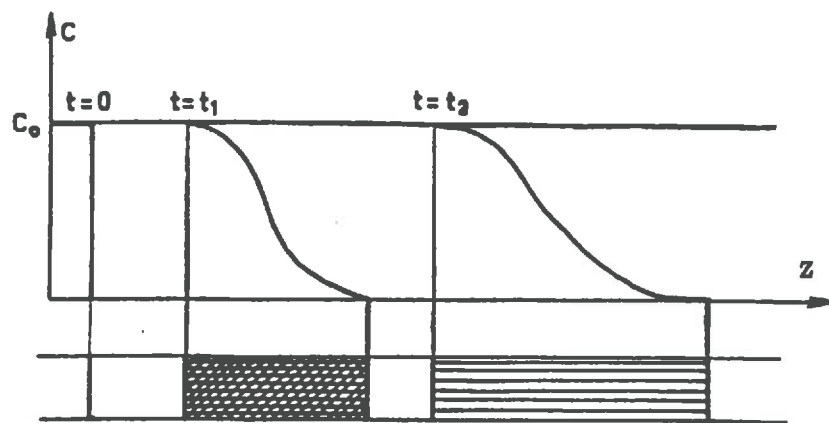


Figure 1. Evolution de la zone de transition avec le temps. (Tiré de FRIED, 1975)

LES MECANISMES DU TRANSPORT DE SOLUTES EN MILIEUX POREUX

I DISPERSION

I.1 ORIGINES ET CARACTERISTIQUES DE LA DISPERSION EN MILIEUX POREUX

Lors du déplacement de deux fluides miscibles, par exemple lorsqu'un fluide (vecteur de soluté) s'écoule dans un milieu poreux, les particules entraînées par convection suivent une trajectoire plus ou moins erratique autour d'un mouvement de dérive moyen. Ces fluctuations induites par l'hétérogénéité du champ des vitesses locales et par la diffusion moléculaire contribuent à l'étalement du soluté et constituent le phénomène de dispersion. Une bonne illustration de ce phénomène est la déformation au cours du temps du profil de concentration dans une colonne remplie d'un matériau inerte (figure 1). Le profil de concentration est initialement une fonction **échelon** qui s'étale avec le temps. Le changement de pente révèle le caractère plus ou moins dispersif du milieu poreux.

I.1.1 La diffusion moléculaire

Dans le cas limite du fluide au repos, l'étalement du traceur est uniquement dû à la diffusion moléculaire qui tend à rendre homogène la distribution du soluté. Nous verrons qu'en présence d'un écoulement, elle intervient dans le phénomène de dispersion hydrodynamique (TAYLOR, 1954 ; PFANNKUCH, 1963). Pour certains auteurs, la diffusion moléculaire participe à la dispersion du soluté en tant que mécanisme qui permette son passage vers des zones ne participant pas à l'écoulement. "Si le champ des vitesses contient des régions de vitesse nulle ou des régions à lignes de courant fermées, il n'y a pas de mécanisme hydrodynamique pur, par lequel un traceur injecté dans ces régions peut atteindre le reste de l'espace microstructural et la dispersion dépend de la diffusion moléculaire même dans la limite des nombres de Péclet moléculaire élevés." (KOCH et BRADY, 1985). D'après POMEAU (1985), c'est également le cas des zones à lignes de courant fermées, aussi appelées zones de recirculation et au mince film d'eau entourant les particules, appelé couche limite. Ici, le terme dispersion doit être pris au sens global, comme la résultante de la dispersion hydrodynamique et de la diffusion dans des zones

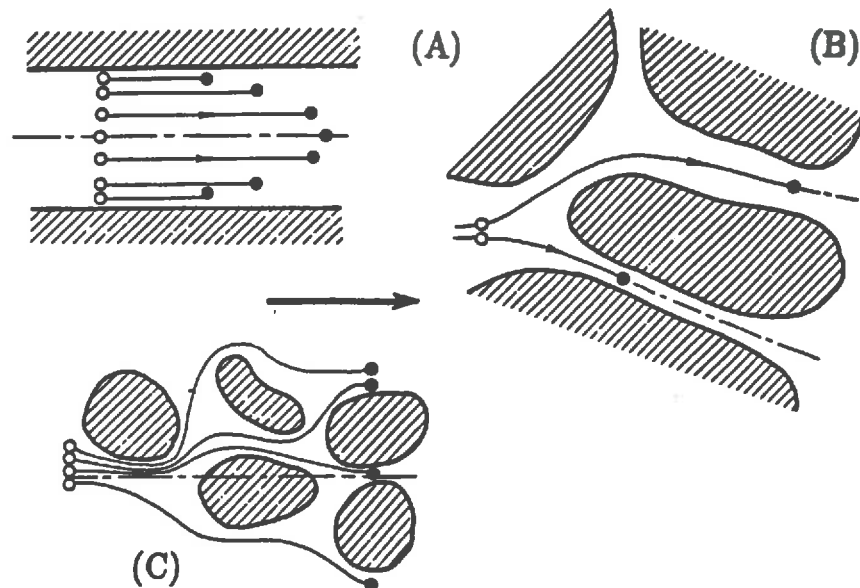


Figure 2. Les composantes de la dispersion hydrodynamique. (A) : variation de la vitesse dans un tube de courant. (B) : variation de la vitesse entre deux tubes adjacents. (C) : variation de l'orientation des lignes de courant par rapport à la direction principale de l'écoulement. (Tiré de **FRIED** et **COMBARNOUS**, 1971).

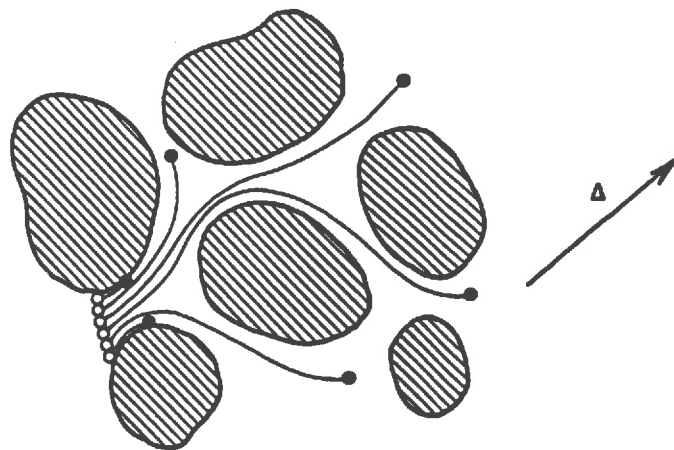


Figure 3. Aspect général de la dispersion hydrodynamique. (Tiré de **FRIED** et **COMBARNOUS**, 1971).

isolées de l'écoulement. Nous évoquerons, dans le second chapitre, un autre type de modélisation qui consiste à prendre en compte ces mécanismes séparément.

I.1.2 La dispersion mécanique ou hydrodynamique

La dispersion mécanique est induite par l'hétérogénéité du champ des vitesses. Cette hétérogénéité est due d'une part, à l'existence à l'échelle de chaque pore d'un gradient de vitesse et d'autre part, à la géométrie désordonnée du milieu. Ce dernier facteur est prépondérant aux fortes vitesses d'écoulement (CHARLAIX et al., 1987). FRIED et COMBARNOUS (1971) résument la non-uniformité des vitesses à l'aide des trois facteurs suivant :

- a) L'existence d'un gradient de vitesse à l'échelle du pore pouvant donner une distribution parabolique des vecteurs vitesse (figure 2A).
- b) La variation de dimension des pores. Entre chaque pore, les vitesses peuvent être très différentes en intensité (figure 2B).
- c) La fluctuation des lignes de courant par rapport à l'écoulement principal (figure 2C).

Ces trois types d'action mécanique agissent simultanément pour induire une déviation en intensité et en direction des vitesses locales par rapport à la vitesse moyenne de l'écoulement (figure 3).

I.1.3 La dispersion : réversibilité ou irréversibilité ?

Les expériences d'échos de dispersion constituent un outil d'investigation très sensible à la nature d'un milieu poreux. Elles apportent une caractérisation nouvelle de son comportement dispersif. HULIN et PLONA (1989) ont utilisé une technique de dispersion "écho" pour examiner le domaine d'irréversibilité de la dispersion. Le principe de cette technique est le suivant : la première phase, appelée phase de transmission, est une expérience de dispersion classique. Le traceur est injecté à l'entrée de la colonne. La seconde phase consiste à le laisser pénétrer dans la colonne sur une distance de l'ordre de

quelques diamètres de grain puis, d'inverser l'écoulement. La concentration de l'écoulement "écho" est alors détectée à l'entrée de la colonne. Ces courbes de transmission et ces courbes "écho" ont été réalisées sur des milieux granulaires (billes de verre de $2 \cdot 10^{-4}$ m et grés de $5 \cdot 10^{-5}$ m de diamètre). De ces courbes sont déduits les coefficients de dispersion et les dispersivités. On remarque que :

1) Les courbes de dispersion "écho" sont de plus en plus étalées avec l'augmentation de longueur de pénétration du soluté dans la colonne. Corrélativement, la dispersivité croît avec la longueur de pénétration jusqu'à une valeur asymptotique.

2) Au delà d'une certaine distance de pénétration, les dispersivités "écho" et de transmission sont pratiquement égales. Cela traduit donc l'irréversibilité du phénomène. En effet, au lieu de se recompresser, le signal continue à s'étaler.

A la suite de ces expériences, **RIGORD (1990)**, **RIGORD et al. (1990)** ont tenté de déterminer le domaine d'irréversibilité. Pour des distances parcourues très faibles, d'environ un diamètre de particule, la dispersion semblerait réversible mais difficile à mettre expérimentalement en évidence. Dès que le soluté pénètre sur des distances de l'ordre de 10 diamètres de particules, la dispersion devient irréversible. Le soluté envahit par séparations et mélanges successifs des capillaires très fins. L'obtention de l'inversion du débit prend suffisamment de temps pour que la diffusion moléculaire puisse "déplacer" le soluté. En conséquence, le nuage de particules tracées va, après inversion de l'écoulement, emprunter des chemins totalement différents de ceux parcourus à l'aller. Ainsi, pour des liquides usuels dont la valeur du coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-9} m²/s, il est pratiquement impossible d'obtenir de la dispersion purement convective. Par conséquent, il est impossible de recomprimer un signal dispersé par inversion de l'écoulement dans des milieux poreux (**DULLIEN, 1990**). Des expériences similaires ont été menées sur un milieu consolidé (grés) (**HULIN et PLONA, 1989**). Il semblerait, dans ce cas, que certains phénomènes responsables d'une dispersion non gaussienne seraient réversibles. En effet, la queue d'élution, présente sur les courbes de transmission, n'apparaît plus sur les courbes "écho". D'après **HULIN et PLONA (1989)**, les courbes de transmission sont anormales en raison d'hétérogénéités de perméabilité. En expérience de transmission, les particules de traceur cheminent à travers le milieu par des chemins préférentiels. La dispersion transversale ne suffit pas à répartir le traceur régulièrement dans le milieu. L'échange qui s'effectue entre zones à forte concentration en traceur et zones à faible concentration est responsable de la queue d'élution. En expérience de dispersion écho, tant que la diffusion ou la dispersion transversale ne jouent pas, les particules de traceur font le retour dans le même canal. Cette partie de la dispersion est, dans ces conditions, réversible.

I.2 DISPERSION EN MILIEU HOMOGENE

Il est difficile d'évaluer la contribution quantitative de chacune des composantes de la dispersion qui ont été évoquées précédemment. C'est pourquoi, classiquement, un paramètre unique de dispersion est calculé en ajustant les données expérimentales aux solutions de l'équation suivante :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - v \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad (I-1)$$

où v représente la vitesse moyenne dans les pores et $C(z,t)$ est la concentration moyenne dans une section droite perpendiculairement à la direction de l'écoulement.

D_a est défini comme le coefficient de dispersion apparent (unité : m^2/s). Il englobe les effets de la diffusion moléculaire et du mélange mécanique. En général, quand la vitesse est presque nulle, la diffusion moléculaire domine. Le coefficient de dispersion apparent tend vers le coefficient de diffusion moléculaire en eau libre divisé par un facteur reflétant la géométrie du milieu, appelé **facteur de tortuosité**. Aux vitesses élevées, il est assimilé à un coefficient de dispersion hydrodynamique. Il s'exprime, en général, à l'aide de la formule suivante :

$$D_a = \alpha_L v \quad (I-2)$$

où α_L est la dispersivité intrinsèque du milieu poreux (unité : m) qui ne s'exprime ici que dans la direction longitudinale z . En milieu poreux formé de particules sphériques de diamètre d , α_L est de l'ordre du diamètre des particules (FRIED et COMBARNOUS, 1971).

Par cette approche, on accède très facilement à la valeur de la dispersion. Grâce aux propriétés gaussiennes de la courbe solution de (I-1), en fonction de z à t fixé, lorsque le système est soumis à un échelon de concentration (figure 4), le coefficient de dispersion, D_a , est directement reliable à l'écart type du profil de concentration par la formule :

$$\sigma_L = \sqrt{2D_a T} \quad \text{avec } T = L/v \quad (I-3)$$

où L est la distance longitudinale moyenne parcourue par le traceur au temps T ; v est la vitesse moyenne dans les pores ; σ_L est l'écart type et $2\sigma_L$ est une estimation de la

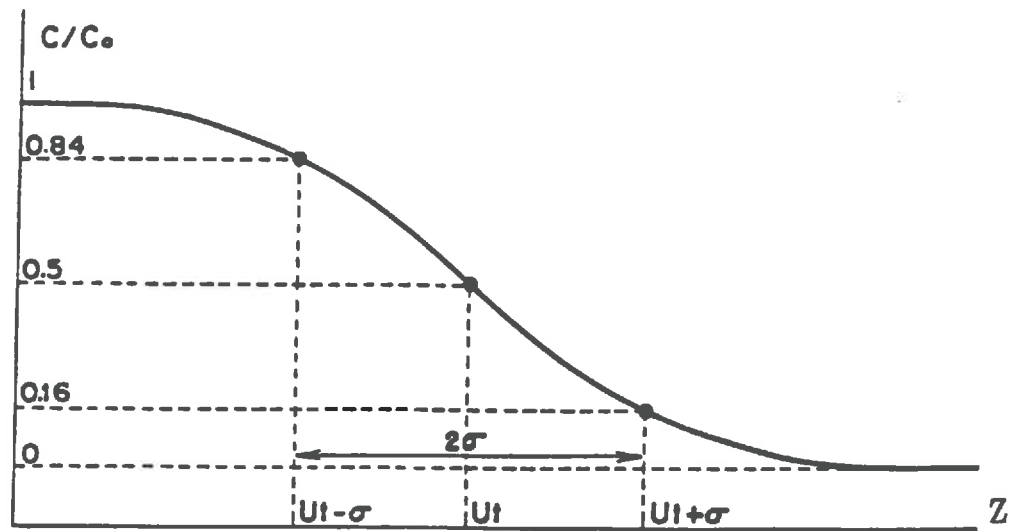


Figure 4. Le profil de concentration fourni par la fonction erreur. (Tiré de FRIED et COMBARNOUS, 1971).

largeur de la zone de mélange ou zone de transition.

Ce coefficient a fait l'objet de très nombreuses études. Nous allons aborder, dans la suite, les principales étapes. Ces travaux ont eu pour objectifs de mieux comprendre les sources de dispersion, de relier celles-ci à des caractéristiques géométriques du réseau, voire d'essayer de la modéliser et de la prédire.

I.2.1 Dispersion dans un capillaire

TAYLOR (1954) est le premier à avoir exprimé le coefficient de dispersion pour le cas particulier du déplacement de deux fluides miscibles dans un capillaire. Ses travaux présentent plus qu'un intérêt historique puisqu'ils ont servi de base et de référence à de nombreuses études déterministes et/ou statistiques de la dispersion en milieu poreux (ARIS, 1956 ; SAFFMAN, 1959, 1960, etc...). L'auteur a montré que, lorsque la part de la diffusion moléculaire transversale dans la dispersion n'est pas négligeable, par exemple, aux faibles vitesses, le transport de masse qui en résulte dans la direction de l'écoulement peut être caractérisé par un coefficient de dispersion, D_a .

Ce dernier est lié à la vitesse moyenne v dans le capillaire, au rayon du capillaire, a , et au coefficient de diffusion moléculaire, D_0 , de la façon suivante :

$$D_a = \frac{v^2 a^2}{48 D_0} \quad (I-4)$$

L'obtention de ce résultat repose sur trois hypothèses :

- 1) Le temps de parcours moyen doit être suffisamment court pour que la diffusion moléculaire n'établisse pas une zone de mélange dans la direction axiale.
- 2) Le temps de transfert est suffisamment long pour qu'il y ait homogénéisation radiale de la concentration par diffusion.
- 3) Le profil des vitesses dans une section du pore est parabolique.

Dans ce cadre, la longueur de la zone de mélange est proportionnelle à la vitesse et à la racine carrée du temps.

La théorie simple du tube capillaire a servi de base pour l'étude du phénomène plus complexe que constitue la dispersion en milieu poreux. A la suite de TAYLOR (1954),

ARIS (1956) a étudié la dispersion dans un cas plus général. Le capillaire est de section quelconque, le profil des vitesses peut être autre que parabolique et le coefficient de diffusion varie avec la concentration. Il analyse alors la distribution de la concentration par le biais de ses moments. Il montre que la dispersion du fluide de déplaçant, après un apport de type **impulsion**, peut être représentée par les moments de la distribution de concentration du soluté dans le capillaire. Les trois premiers moments ont une signification physique. Le moment d'ordre 0 est la quantité totale de traceur normée par le débit volumique. Le moment d'ordre 1 divisé par le moment d'ordre 0 est la coordonnée dans la direction de l'écoulement du centre de masse ou plus simplement le centre de gravité autour duquel le traceur est dispersé. Le moment d'ordre 2 caractérise l'importance de la dispersion autour du centre de masse. Ce dernier est donc directement reliable au coefficient de dispersion. De ces travaux, il résulte que, dans la gamme des vitesses utilisées par TAYLOR (1954), le traceur est dispersé selon une loi de Gauss autour de son centre de masse. En d'autres termes, les moments ont, asymptotiquement avec le temps, le comportement des moments d'une loi normale. Le coefficient de dispersion est obtenu à partir de la variance de cette distribution. Pour un tube à section circulaire, il s'écrit au moyen de la relation suivante :

$$D_a = D_0 + \frac{a^2 v^2}{48 D_0} \quad (I-5)$$

I.2.2 Dispersion dans des réseaux de capillaires

L'utilisation directe de ces résultats pour modéliser la dispersion en milieu poreux est, d'un point de vue pratique, trop simpliste. En milieu poreux, la dispersion est en grande part de la dispersion "géométrique" ou "mécanique". Ce mouvement erratique est lié, nous l'avons déjà mentionné, à la structure complexe du milieu ainsi qu'à l'existence dans chaque pore d'un profil de vitesse. KLINKENBERG (1957) a voulu modéliser la dispersion lors d'un déplacement miscible en introduisant une distribution de tailles de pores. Il a appliqué la théorie de TAYLOR (1954) sur le milieu poreux assimilé à un faisceau de capillaires rectilignes et non connectés. Cette représentation du milieu poreux ne permet cependant pas de modéliser correctement la dispersion. Les caractéristiques du faisceau apparaissent dépendantes du type d'expérience de transfert utilisée. Dans le cas traité par l'auteur, la distribution de diamètres de pores obtenue à l'aide de son modèle est très différente de celle mesurée par injection de mercure. Un tel modèle ne peut, par

conséquent, rendre compte de la dispersion de ce milieu. Plus réaliste, le modèle de SAFFMAN (1959, 1960) considère le milieu poreux comme "un assemblage de pores droits orientés aléatoirement et interconnectés". L'écoulement est uniforme dans chaque capillaire. L'écoulement macroscopique est supposé suivre la loi de Darcy. Le déplacement d'une particule dans ce réseau se fait par une succession de pas rectilignes de durée et de longueur variables. Chaque pas correspond au passage dans un capillaire. SAFFMAN (1959) suppose, de plus, que la distance parcourue par une particule, ou que le temps pris pour la parcourir, est suffisamment long pour considérer l'indépendance de trajectoire entre deux particules voisines. Il montre l'importance du facteur diffusion moléculaire dans le phénomène de dispersion en distinguant les deux régimes suivants :

a) Le régime de la diffusion moléculaire pure

La dispersion dynamique est négligeable, selon SAFFMAN (1959), lorsque $Pe_m < 0.5$ où Pe_m est le nombre de Péclet moléculaire. $Pe_m = vl/D_0$, D_0 étant le coefficient de diffusion, l , la longueur des capillaires, v , la vitesse moyenne dans les pores. Dans l'équation de diffusion (loi de Fick), le coefficient de diffusion moléculaire doit être divisé par le facteur de tortuosité. Pour un réseau aléatoire de capillaires, il est de 3. Pour un assemblage de billes de verre de même diamètre, ce facteur est trouvé expérimentalement de l'ordre de $3/2$. Le coefficient de dispersion est alors donné par :

$$(D_a)_{v=0} = 2D_0/3 \quad (I-6)$$

b) Le régime où diffusion moléculaire et dispersion dynamique ont la même importance

Il correspond à la condition : $0.5 < Pe_m < 1$. Le coefficient de dispersion vérifie la relation :

$$D_a = (D_a)_{v=0} + v^2 l^2 / 15 D_0 \quad (I-7)$$

où l est prise égale au diamètre des grains ou des billes

Avec ce modèle, SAFFMAN (1960) a pu correctement reproduire des résultats expérimentaux obtenus sur lits de particules de diamètre constant. Cependant, son modèle doit être considéré comme une approximation de la dispersion en milieu poreux en raison des hypothèses prises. L'homogénéité du milieu est implicitement posée par l'indépendance

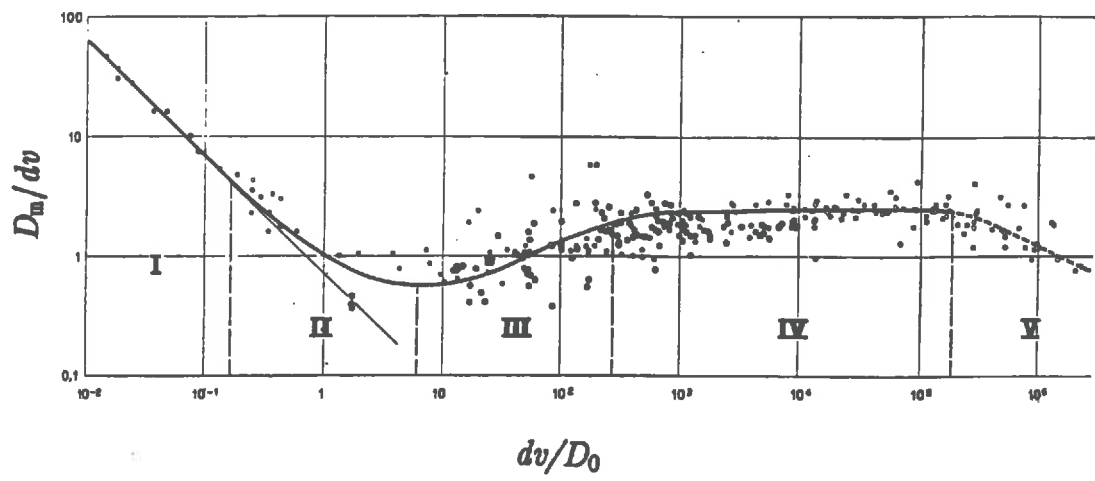


Figure 5. Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible. (Tiré de PFANNKUCH, 1963).

des trajectoires entre particules. **SAFFMAN (1960)** note d'ailleurs une moins bonne adéquation du modèle avec les résultats obtenus sur une colonne de sable réparti de façon hétérogène.

1.2.3 Les régimes de dispersion en milieu poreux

PFANNKUCH (1963) a réalisé une remarquable synthèse de tous les travaux expérimentaux précédents en examinant la variation du coefficient de dispersion pour une large gamme de vitesses d'écoulement. Il a utilisé un système de coordonnées adimensionnelles constituées par (figure 5) : l'inverse du nombre de Péclet dynamique de particule ($Pe = vd/D_m$) en fonction du nombre de Péclet moléculaire ($Pe_m = vd/D_0$) où v est la vitesse intersticielle, d est le diamètre des particules et D_0 , le coefficient de diffusion moléculaire. S'inspirant des travaux de **SAFFMAN (1959, 1960)**, il a distingué cinq régimes de dispersion parmi lesquels, certains avaient déjà été mis en évidence :

a) Le régime de la diffusion moléculaire pure ou régime I

C'est la diffusion moléculaire qui effectue le mélange. Le milieu n'a qu'une contribution statique à la dispersion. Une condition nécessaire est que le temps de transfert du soluté soit supérieur au temps caractéristique de diffusion dans la direction de l'écoulement. Pour les matériaux étudiés (billes de verre et sable), le coefficient de diffusion effectif est en accord avec les précédents travaux de **SAFFMAN (1959, 1960)**. Il vérifie la formule :

$$(D_a/D_0)_{v=0} = 0.67 \quad (I-8)$$

Cette formule est valable pour des nombres de Péclet moléculaire inférieurs à 0.1.

b) Le régime de superposition ou régime II

Il correspond au deuxième régime trouvé par **SAFFMAN (1959, 1960)**. C'est la zone de raccordement entre les parties quasi rectilignes I et III comprises entre les inverses du nombre de Péclet moléculaire de 0.3 et 5. La dispersion y est décrite par :

$$D_a/D_0 = 2/3 + v^2 d^2 / 15 D_0 \quad \text{si } a/d=1/5 \quad (I-9)$$

D_a étant le coefficient de dispersion, D_0 , le coefficient de diffusion moléculaire, v , la vitesse moyenne dans les pores, d , le diamètre des particules et a , le rayon moyen des pores.

c) Le régime de prédominance de la dispersion dynamique ou régime III

La contribution principale au mélange est essentiellement celle de la dispersion dynamique. Seule la diffusion radiale a le temps de s'effectuer. La relation est alors la suivante (FRIED, 1975) :

$$D_a/D_0 = (D_a/D_0)_{v=0} + \alpha (dv/D_0)^m \quad m \simeq 1.2 \quad \alpha \simeq 0.5 \quad (I-10)$$

Si on assimilait le milieu poreux à un réseau de capillaires rectilignes non interconnectés, D_a serait fonction de v^2 d'après TAYLOR (1954). Dans un milieu poreux réel, la zone de transition macroscopique est influencée par les multiples zones de transition microscopiques propres aux pores. Le modèle de dispersion dans un capillaire apparaît, pour cette raison, un peu trop simpliste.

d) Le régime de la dispersion dynamique pure ou régime IV

Ce régime correspond à des nombres de Péclet moléculaire dans la gamme de $5 \cdot 10^2$ à $2 \cdot 10^5$. La diffusion moléculaire devient inopérante si bien que le terme $(D_a/D_0)_{v=0}$ peut être négligé. Le coefficient de dispersion vérifie une relation similaire à celle trouvée par SAFFMAN (1959) :

$$D_a/D_0 = \beta (dv/D_0) \quad \beta \simeq 1.8 \quad (I-11)$$

Ce type de formule ($D_a = \alpha_L v$) est très souvent utilisée pour traiter des cas réels (FRIED, 1975). α_L est, par définition, la dispersivité intrinsèque du milieu poreux.

e) Le régime de dispersion mécanique hors du domaine de la loi de Darcy

Dans ce régime, la validité de la loi de Darcy n'est plus assurée. Les effets d'inertie ne sont plus négligeables. La turbulence peut même intervenir en accentuant les transferts

transversaux. Ce changement de régime est illustré sur la figure 5.

L'étude synthétique de PFANNKUCH (1963) présente l'intérêt de définir des critères relatifs à la dispersion, fondés sur l'écoulement et des caractéristiques du milieu. Ces critères sont obtenus soit par des modèles soit par des corrélations faites à partir de nombreux résultats expérimentaux de laboratoire. Ils suggèrent l'existence de différentes sources de dispersion. La dispersion variant linéairement avec la vitesse, dispersion qualifiée de géométrique ou mécanique, est prépondérante pour des nombres de Péclet moléculaires élevés, en milieu bien connecté et homogène. Depuis, la variation de la dispersion avec le logarithme de la vitesse (SAFFMAN, 1959, 1960 ; PFANNKUCH, 1963) a été réexaminée. Elle est particulièrement visible en milieux dits "hétérogènes", structurés, agrégés ou fissurés.

I.3 DISPERSION EN MILIEU HETEROGENE

Pour des milieux granulaires et même certains milieux consolidés, il a souvent été observé que les courbes de dispersion satisfont aux solutions de l'équation de convection—dispersion. Le front à concentration réduite de 0.5 apparaît à la sortie de l'échantillon après l'injection d'une quantité égale à un volume de pore. La distribution de la concentration est relativement symétrique de part et d'autre de ce point. La dispersion a été, dans ces cas, qualifiée de gaussienne ou normale et les milieux correspondants ont été dénommés homogènes. En fait, l'équation (I-1) décrit que le profil de concentration suit une loi de Gauss en z , à t fixé. Dans ce cas, le processus de dispersion peut être représenté comme la succession d'un grand nombre de pas indépendants représentant une marche au hasard des particules de traceur dans le milieu. Cette hypothèse n'est plus valide s'il existe de grandes hétérogénéités d'écoulement ou si le milieu contient des volumes morts pour lesquels le temps de séjour du soluté est de l'ordre de grandeur du temps de passage dans le milieu (CHARLAIX et al., 1987). Ainsi, il est fait également mention dans la littérature de nombreux cas de dispersion anormale. Sur les courbes obtenues, le front de concentration apparaît avant l'apport d'un volume de pore. Le profil de concentration est caractérisé par un plateau qui marque une approche très graduelle vers l'équilibre. Avec tout l'intérêt porté aux milieux dits "hétérogènes", structurés, agrégés ou fissurés, de nombreux auteurs se sont consacrés à l'analyse de l'origine non gaussienne de la dispersion ainsi qu'à sa modélisation.

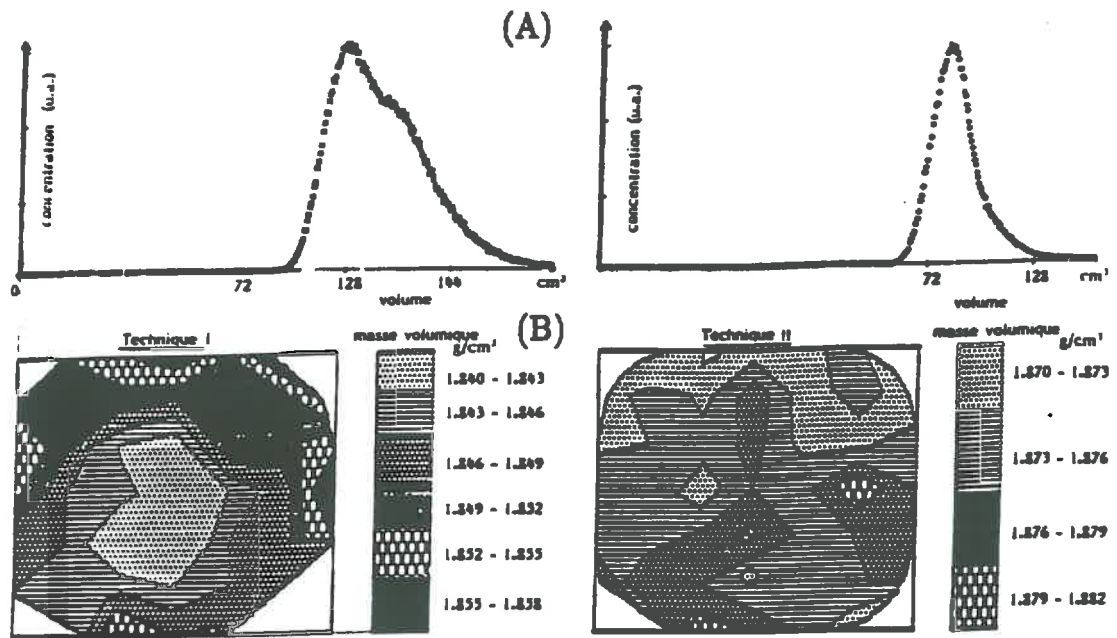


Figure 6. (A) : Concentration du traceur en fonction du volume de fluide écoulé obtenues par la technique I et la technique II. (B) : Distribution des masses volumiques dans des sections transversales de $5 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre, obtenues par adsorption d'un faisceau de rayonnement γ par la technique I et par la technique II. (Tiré de GAUTHIER et al., 1988).

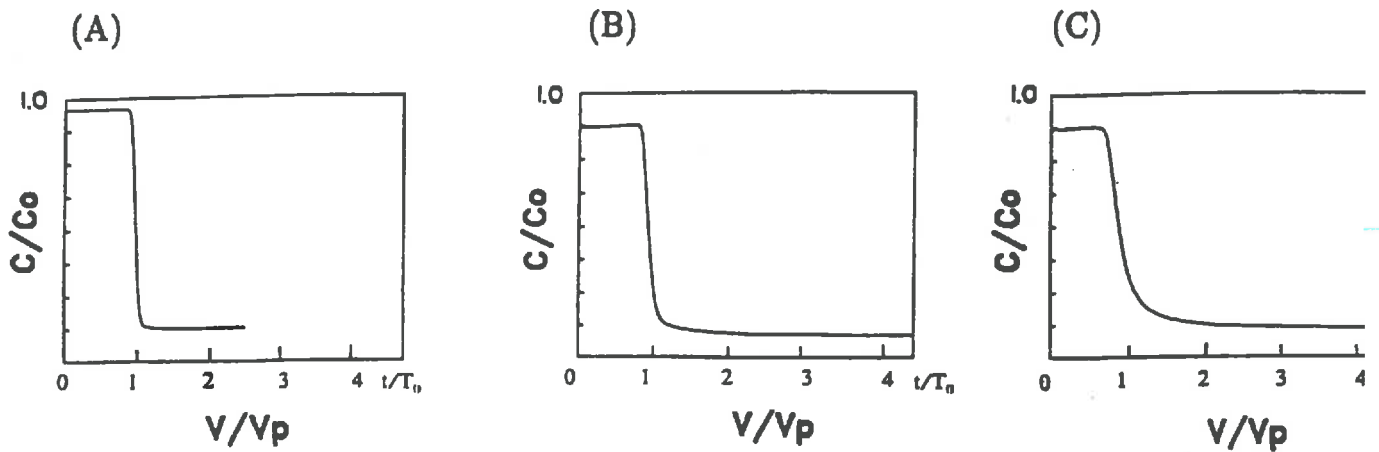


Figure 7. Courbes d'élution obtenues en sortie de colonne. (A) : empilement de billes de verre (porosité interparticulaire : $\epsilon_m = 37\%$) ; (B) : verre fritté ($\epsilon_m = 34\%$) ; (C) : verre fritté ($\epsilon_m = 24\%$). (Tiré de CHARLAIX et al., 1987).

Certains auteurs ont étudié l'hétérogénéité d'un milieu par l'intermédiaire d'une de ses caractéristiques physiques : la "porosité". Celle-ci n'est plus étudiée en tant que propriété moyenne mais à travers d'une part, sa distribution de tailles de pores et d'autre part, la structure du réseau poral et notamment, sa connectivité (GUENNELON et al., 1982 ; LEMAITRE et al., 1986; BACRI et al., 1987).

I.3.1 Influence de la porosité interparticulaire sur la dispersion

I.3.1.1 Mise en évidence expérimentale

L'influence de la porosité interparticulaire sur la dispersion hydrodynamique a été mise en évidence par GUENNELON et al. (1982) sur des mélanges binaires de billes sphériques non poreuses. Pour de tels milieux, le coefficient de dispersion varie très fortement en fonction de la composition du mélange (% de grosses ou de petites billes). Quelle que soit la méthode de remplissage de la colonne, substitution de petites billes par des grosses billes ou l'inverse, le coefficient de dispersion est maximal au voisinage de la porosité interparticulaire minimale du système. Des résultats similaires sont obtenus par LEMAITRE et al. (1986) en utilisant la même technique (technique I). En fait, la modification de composition du mélange entraîne une variation de porosité. Cette variation traduit une variation de distribution de tailles des pores ainsi qu'une nouvelle répartition spatiale de ceux-ci. Les pores induits par un empilement de petites billes autour d'une grosse bille ont une taille nettement plus importante que ceux existant dans un empilement de petites billes. L'augmentation de la proportion de grosses billes conduit à la connection progressive des gros pores. Ces derniers constituent alors des chemins préférentiels vis-à-vis du transfert de soluté. Depuis, les travaux de GAUTHIER et al. (1988) semblent mettre en doute ces résultats. La même expérience a été reproduite en changeant la technique de remplissage (technique II). Ces auteurs expliquent l'augmentation brutale de la dispersion par une hétérogénéité de l'empilement. Cet artefact est dû, selon eux, aux chocs des particules contre les parois de la colonne qui sont à l'origine d'une ségrégation radiale des billes. Deux observations vont à l'appui de cette interprétation. En comparaison avec une injection uniforme sur la surface, des injections ponctuelles de traceur en divers points d'entrée font apparaître des différences de temps de transit dans le milieu (figure 6A). Cette variation de vitesse de transfert reflète une variation de composition du mélange et donc une variation de la porosité.

Expérimentalement, elle a été mise en évidence sur les distributions transversales des masses volumiques obtenues par adsorption d'un faisceau de rayonnement γ (figure 6B). La technique de GAUTHIER et al. (1988) aboutit à un mélange plus régulier que la technique utilisée par GUENNELON et al. (1982) et LEMAITRE et al. (1986). Ils observent alors une décroissance de la dispersivité avec l'augmentation de la proportion de petites billes.

L'effet drastique de l'hétérogénéité du milieu sur la dispersion est également mentionné par CHARLAIX et al. (1987). Le milieu utilisé est un verre fritté obtenu à partir de billes de taille uniforme ($2 \cdot 10^{-4}$ m de diamètre). La technique du frittage permet de faire varier la porosité, indépendamment selon eux, des autres caractéristiques du milieu. Les trois courbes de dispersion obtenues pour un même débit sur des milieux de porosités différentes sont présentées sur la figure 7. Elles indiquent une croissance de la dispersion avec la diminution de la porosité. On note aussi, pour l'échantillon le plus compact, l'apparition d'une queue d'élution conduisant à une courbe anormale. Dans ce cas aussi, rien ne prouve que le frittage, qui diminue la porosité, ne crée pas de pores avec plus ou moins de connections faciles entre eux.

I.3.1.2 Analyse quantitative

Dans une gamme de nombres de Péclet moléculaire allant de 1 à 500, CHARLAIX et al. (1987) observent qu'une différence de 3% de la porosité multiplie par deux la dispersion. De même, ils notent qu'une diminution de 37% à 14% de la porosité entraîne une augmentation du coefficient de dispersion d'un facteur de 60. Ces courbes sont analysées par le modèle de l'équation de convection—dispersion et le modèle à deux phases aqueuses mobile et immobile de van GENUCHTEN et WIERENGA (1976). L'échantillon non consolidé possédant la porosité la plus élevée présente bien une dispersion de type gaussien. Cela se traduit par un bon ajustement avec le modèle de l'équation de convection—dispersion. En revanche, les milieux consolidés qui possèdent les porosités les plus faibles, conduisent à de mauvais ajustements avec ce même modèle. Les courbes sont bien reproduites par le modèle de van GENUCHTEN et WIERENGA (1976) prenant en compte deux porosités (mobile et immobile). Ce résultat peut s'interpréter par l'existence de deux phases aqueuses, caractéristique qui explique la queue d'élution observée (MAGNICO et al., 1990). A l'aide des paramètres du modèle, les calculs indiquent que l'augmentation de la dispersion induite par une diminution de la porosité est essentiellement due à la diffusion entre la phase aqueuse mobile et la phase aqueuse

immobile. Apparemment, la diminution de la porosité modifie la structure du milieu. Elle conduit à bloquer des passages et favorise ainsi la formation de zones d'eau immobile. L'échange par diffusion entre la phase en écoulement et la phase immobile semble donc être en priorité responsable de la dispersion anormale du traceur. La technique de compaction, elle-même, serait à l'origine de l'hétérogénéité du milieu. Ces résultats obtenus sur milieux artificiels représentent encore une étude simpliste des milieux poreux naturels. Néanmoins, ils permettent de mettre en évidence, par l'analyse des différentes propriétés de transport de l'espace des pores, l'influence des hétérogénéités sur la dispersion. Les travaux de **GUENNELON et al. (1982)** et **LEMAITRE et al. (1986)** traitent d'hétérogénéités importantes par rapport à la taille de l'échantillon. Elles se présentent souvent sous la forme de canaux à forte perméabilité court-circuitant une fraction importante du milieu poreux (**GAUTHIER et al., 1987**). A l'inverse, on trouve sur d'autres types de milieux des hétérogénéités petites devant la taille de l'échantillon et aléatoirement réparties. Ainsi, **BACRI et al. (1987)** ont comparé le comportement dispersif de deux milieux : lits de billes de verre et brique réfractaire. Ces milieux possèdent même perméabilité et même facteur de tortuosité mais la distribution de taille de pores est dix fois plus étalée pour la brique que pour l'empilement de billes. Ces deux milieux ont une dispersion gaussienne. Cependant, pour la brique, la dispersion n'est pas une fonction linéaire de la vitesse. Les conclusions de **BACRI et al. (1987)** sur le caractère gaussien de la dispersion, quel que soit l'étalement de la distribution du diamètre des pores, ne sont pas contradictoires avec les résultats précédents. Elles sont certainement à relier à l'échelle d'étude. Les milieux utilisés ont des tailles caractéristiques de pore très petites. Ils présentent des dispersivités faibles. Similaires aux milieux utilisés par **PFANNKUCH (1963)**, ils sont en accord avec les résultats de cet auteur. La croissance plus que linéaire du coefficient de dispersion avec la vitesse semble correspondre au régime III défini par **PFANNKUCH (1963)**. Les valeurs de l'exposant sont légèrement différentes. **BACRI et al. (1987)** le trouvent égal à 1.5 alors que pour **PFANNKUCH (1963)**, il est de 1.2. La croissance de la dispersion avec la puissance 1.5 de la vitesse pourrait être un indicateur d'une contribution autre que convective. **BACRI et al. (1987)** indiquent d'ailleurs que la brique présente une structure porale en éponge où les pores sont connectés entre eux par des étranglements. Le réseau poral semble, par conséquent, plus complexe que celui d'un assemblage de billes de verre.

L'autre intérêt du travail de **BACRI et al. (1987)** est l'utilisation d'une mesure acoustique de la concentration. Cette technique développée dans **BACRI and SALIN (1986)** permet d'obtenir, sans perturber le milieu, les courbes d'élution à différentes profondeurs de la colonne.

I.3.1.3 Effets d'une distribution de tailles de particules

Une des origines de l'hétérogénéité du milieu est l'existence d'une distribution de diamètres de pores. On peut également l'analyser à travers la distribution de tailles de particules. Cette caractéristique du milieu est aussi plus facilement mesurable. HAN et al. (1985) ont étudié l'effet d'une distribution de tailles de particules sur le coefficient de dispersion. Par des apports de type échelon et impulsion, ils mesurent la variation de concentration au cours du temps à différentes profondeurs dans une colonne. Les comportements d'une distribution étroite et d'une distribution large ont été comparés à celui de la distribution monodispersée. La première a un rapport des diamètres extrêmes égal à 2. Pour la seconde, il est égal à 7.3. Les trois distributions ont même porosité et même diamètre moyen. En ce qui concerne la distribution étroite et la distribution uniforme, les dispersivités obtenues sont similaires. Le coefficient de dispersion correspondant à la distribution large, obtenu par ajustement au modèle de l'équation de convection–dispersion, est 2 à 3 fois plus élevé que celui correspondant à la distribution uniforme. Intuitivement, le milieu est plus hétérogène. Les conditions d'élution et les caractéristiques du milieu étant identiques, seule la distribution des tailles de particules permet d'expliquer l'écart observé. HAN et al. (1985) remarquent également une différence de variation du coefficient de dispersion pour les trois distributions lorsque l'on se déplace le long de la colonne. La distribution uniforme et la distribution étroite présentent un coefficient de dispersion pratiquement constant quelle que soit la position pour un nombre de Péclet moléculaire entre 940 et 3000. Pour la distribution la plus large, le coefficient de dispersion augmente avec la distance parcourue. L'augmentation s'accroît lorsque le nombre de Péclet moléculaire augmente. Ces observations soulignent qu'aux facteurs purement physiques peuvent s'ajouter des artefacts dûs aux conditions expérimentales. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

I.3.2 Influence des conditions expérimentales

I.3.2.1 Longueur de la colonne

Revenons aux résultats de HAN et al. (1985). Ces auteurs ont mis en évidence une variation du coefficient de dispersion lorsque le rapport de la longueur de la colonne sur le

diamètre des particules est inférieur à une valeur seuil. Ils fondent leur analyse sur le critère du mélange radial défini par **TAYLOR (1954)** qui s'écrit :

$$\frac{D_0 t}{a^2} \gg 0.14 \quad (I-12)$$

Lorsque ce critère est vérifié, on peut supposer que, dans un capillaire, les gradients radiaux de concentration, induits par le transport convectif, sont rapidement effacés par la diffusion radiale. Appliqué au milieu poreux, ce critère devient (**CARBONELL et WHITAKER, 1983**) :

$$\frac{D_0 t}{l^2} \gg 1 \quad (I-13)$$

où l est une longueur caractéristique pour le fluide entre les particules, t est le temps écoulé après l'injection de soluté, D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire. Si l'on note d , le diamètre de particule, ϵ_m , la porosité interparticulaire de la colonne, on peut poser l'égalité suivante :

$$l = d \left[\frac{\epsilon_m}{1 - \epsilon_m} \right] \quad (I-14)$$

La condition de **TAYLOR (1954)** devient:

$$\left[\frac{L}{d} \right] \frac{1}{Pe_m} \left[\frac{1 - \epsilon_m}{\epsilon_m} \right]^2 \gg 1 \quad (I-15)$$

où $Pe_m = \frac{v d}{D_0}$ est le nombre de Péclet moléculaire

Les résultats obtenus par **HAN et al. (1985)** montrent que le critère précédent est restrictif. La condition finalement proposée par les auteurs est :

$$L \geq (0.3d) Pe_m \left[\frac{\epsilon_m}{1 - \epsilon_m} \right]^2 \quad (I-16)$$

Par exemple, si $v = 5 \cdot 10^{-4}$ m/s, $d = 2 \cdot 10^{-3}$ m, $D_0 = 2 \cdot 10^{-9}$ m²/s et $\epsilon_m = 0.35$ qui sont des valeurs tout à fait réalistes, la condition impose une longueur de colonne supérieure à $8.7 \cdot 10^{-2}$ m. Nous constatons que le rapport de la longueur de colonne sur le diamètre des

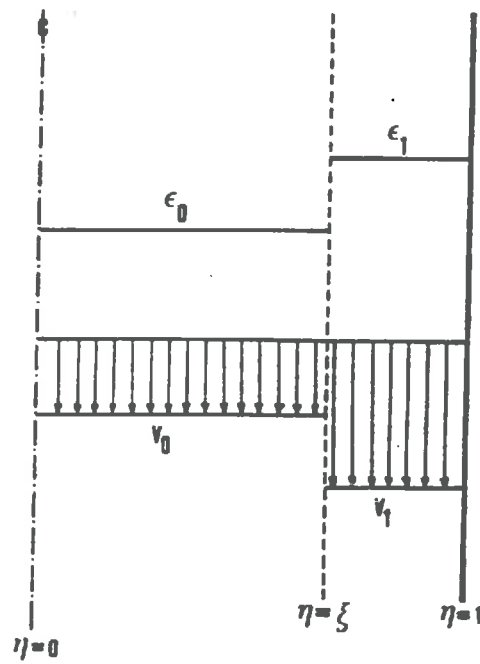


Figure 8. Profil de vitesses dans un lit de particules. (Tiré de MARTIN, 1978).

particules doit être assez important pour satisfaire ce critère.

HAN et al. (1985) confrontent alors ce critère à leurs résultats expérimentaux. Le coefficient de dispersion apparent calé à l'aide du modèle de l'équation de convection–dispersion présente une croissance avec la profondeur. La dispersion calculée à une profondeur définie par le critère ci-dessus dévie au maximum de 10% de sa valeur asymptotique.

I.3.2.2 Diamètre de la colonne

SCHWARTZ et SMITH (1954) ont montré l'influence des parois dans les expériences de transfert en colonne. Ils ont mesuré des vitesses maximales à une distance des parois d'environ un diamètre de particule. Par des calculs sur le profil des vitesses, ils montrent que la vitesse maximale est jusqu'à 100% plus élevée que la vitesse au centre de la colonne si le rapport du diamètre de colonne sur le diamètre de particule est inférieur à 30. Leur modèle prédit que les effets de parois sont négligeables si :

$$D/d > 30 \quad (I-17)$$

Cette hétérogénéité de vitesses résulte d'une distribution radiale de porosité dans la colonne. En effet, les parois de la colonne engendrent des perturbations dans l'arrangement des particules. Elles aboutissent à un accroissement de la porosité au voisinage des parois entraînant à cet endroit des vitesses très élevées (CARBONELL, 1980). Pour simuler cette hétérogénéité macroscopique, CARBONELL (1980) a repris le modèle conçu par MARTIN (1978) qui consiste à séparer la colonne en deux régions à écoulement uniforme (figure 8) :

- un anneau externe à porosité et vitesse élevées
- un cylindre interne à porosité et vitesse plus faibles

La frontière entre les deux régions est décrite par la position radiale adimensionnelle, ξ , qui est proportionnelle au rayon de la colonne et varie avec la vitesse d'écoulement. En régime turbulent, les deux régions sont confondues et ξ est égal à un. L'hypothèse fondamentale du modèle est l'absence de mélange entre les deux régions. Cette simplification semble discutable puisque, au minimum, la diffusion moléculaire est une voie de transfert de soluté entre les deux régions. Ce système a été modélisé à l'aide d'une équation de convection–dispersion dont les coefficients ont des expressions très complexes, fonctions des vitesses d'écoulement, de ξ et des coefficients de dispersion dans chaque région. En particulier, le coefficient de dispersion s'exprime comme la somme du

coefficient de dispersion moyen sur la section et d'un terme dispersif dû au profil des vitesses dans la colonne. Le modèle permet de déterminer les conditions dans lesquelles la contribution de ce profil des vitesses à la dispersion n'est pas prépondérante.

- en régime d'écoulement laminaire, même en se plaçant à des nombres de Péclet moléculaire de 10, la contribution du profil des vitesses est du même ordre de grandeur que la contribution de la dispersion moyenne.

- en régime d'écoulement turbulent, les simulations de **CARBONELL (1980)** indiquent que pour un rapport $D/d \gg 23$, l'influence des parois est prépondérante. Ce résultat semble incohérent puisque, intuitivement, plus le diamètre de la colonne est grand, moins la région annulaire aura de poids sur la dispersion globale de la colonne. Ceci semble dû au fait que l'hypothèse de non-mélange entre le cylindre central et la région annulaire n'est pas réaliste, excepté dans le cas où la longueur de la colonne est faible. **TSOTSAS et SCHLUNDER (1988)** qui assurent dans un modèle similaire un transport de masse radial entre l'anneau externe et le cylindre central, obtiennent des simulations en accord avec les expériences. Celles-ci prédisent que pour un rapport D/d supérieur à 5, l'influence des parois devient négligeable.

D'après les critères précédents, le choix de la longueur de la colonne sera fonction de la vitesse d'écoulement maximale utilisée. Elle pourra ainsi largement dépasser une longueur de 1 mètre. Cette condition paraît assez restrictive. Quant au diamètre de la colonne, la gamme des dimensions est assez large. Selon que l'on fasse ou non l'hypothèse de mélange radial, le rapport du diamètre de la colonne sur le diamètre des particules varie de 5 à 30. En prenant un rapport de 20, on peut penser éviter des effets de bord importants. En outre, il ne faut pas oublier que plus le diamètre de la colonne est grand, plus le problème de l'homogénéité de l'apport ainsi que celui de l'homogénéité de la récupération vont se poser.

1.4 MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION

Nous examinons, dans cette partie, différentes approches suivies pour modéliser la dispersion de façon générale et tout particulièrement, lorsque celle-ci ne suit plus un comportement gaussien. Les modèles développés dans la littérature sont de type mécaniste, géométrique et statistique.

I.4.1 Modèles mécanistes

KOCH et BRADY (1985, 1988) ont modélisé les différentes contributions de la diffusion et du transport convectif à la dispersion. Leur modèle est fondé sur les équations de transport écrites à l'échelle de la particule de traceur. Les équations macroscopiques, obtenues par prise de moyenne, sont mathématiquement très rigoureuses mais relativement compliquées. Nous n'envisagerons ici que les conclusions qualitatives issues de ce modèle. Le paramètre qui mesure l'importance de ces effets est le nombre de Péclet moléculaire, $Pe_m = vl/D_0$ où l est l'échelle de longueur caractéristique de la microstructure du milieu poreux. Ces auteurs montrent qu'il existe trois principaux mécanismes responsables de la dispersion aux nombres de Péclet moléculaire élevés ($Pe_m > 1$) dans un milieu désordonné.

1) La dispersion mécanique résulte du champ stochastique des vitesses. Cette contribution fait varier linéairement le coefficient de dispersion avec le nombre de Péclet moléculaire.

2) Le traceur est piégé dans des zones d'eau immobile internes ou externes aux particules et ne peut en sortir que par diffusion. Cette contribution de la dispersion est proportionnelle au carré de la vitesse.

3) Près des surfaces solides, il existe des couches limites dans lesquelles le mouvement du traceur est régi à la fois par la convection et la diffusion moléculaire. Cette composante fait croître le coefficient de dispersion avec $lv \cdot \ln(v)$.

La comparaison entre ces résultats théoriques et le travail expérimental de PFANNKUCH (1963) indique une très bonne adéquation. Il est cependant difficile pour ces auteurs de prouver la validité du modèle. Dans la plupart des résultats expérimentaux, on ne peut mettre en évidence la contribution à la dispersion des mécanismes invoqués précédemment. Plusieurs raisons sont avancées :

1) Etant donnée l'incertitude sur les résultats expérimentaux, on ne peut distinguer une variation du coefficient de dispersion avec v , la vitesse, d'une variation avec $v \ln(v)$.

2) En revanche, on devrait pouvoir distinguer une variation avec le carré de la vitesse, d'autant plus que ces mécanismes agissent aux nombres de Péclet moléculaire élevés. La difficulté à mettre en évidence cette contribution est liée soit, à sa faible importance soit, à une échelle de temps insuffisante pour que la diffusion soit effective.

I.4.2 Modèles géométriques

Une autre approche consiste à utiliser des modèles géométriques. Le modèle du tube capillaire de TAYLOR (1954) en est un exemple. CARBONELL (1979) a étudié la dispersion dans un faisceau de pores parallèles en faisant varier la vitesse de l'écoulement, la forme des pores et la distribution de tailles des pores. Chaque pore est caractérisé par son rayon, a , la vitesse moyenne dans le pore, v_z et son coefficient de dispersion, D_i . L'équation de convection–dispersion est supposée décrire la dispersion à la fois à l'échelle d'un pore et à l'échelle macroscopique. On peut ainsi exprimer, dans les deux cas particuliers de l'écoulement laminaire et de l'écoulement turbulent, le coefficient de dispersion macroscopique en fonction des variables propres à chaque pore. Sous hypothèse que la distribution de diamètres de pores soit gaussienne, le coefficient de dispersion du milieu est, pour le cas d'un écoulement laminaire, est donné par :

$$D_a = D_0 + \frac{\bar{v}_z^2 \bar{a}^2}{48D_0} f_1(\xi) + \bar{v}_z l f_2(\xi) \quad (I-18)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire, $\bar{v}_z$ est la vitesse moyenne dans le milieu, $\bar{a}$ est le rayon poral moyen, l est la longueur d'un pore, $\xi = \sigma/\bar{a}$ et σ , l'écart type de la distribution de tailles de pores. $f_1(\xi)$ et $f_2(\xi)$ sont deux fonctions connues pour des géométries simples.

D'après ce modèle, pour des petits pores (particules de petite taille), la dépendance de D_a avec $\bar{v}_z$ est linéaire. Pour des gros pores (grosses particules), elle est du deuxième degré. Le modèle prédit aussi que l'augmentation de l'étalement de la distribution fait croître le coefficient de dispersion.

Le modèle de CARBONELL et WHITAKER (1983) combine la méthode de la prise de moyenne et celle du modèle géométrique. Le milieu est supposé présenter une périodicité spatiale. Il est modélisé par la translation dans toutes les directions d'une cellule de base. Les prédictions du modèle ont été comparées aux résultats expérimentaux de GUNN et PRICE (1969) obtenus sur un réseau cubique de sphères et sur un réseau aléatoire de sphères (EIDSATH et al., 1983). Pour des nombres de Péclet moléculaire compris entre 1 et 100, les coefficients de dispersion obtenus expérimentalement sur milieu aléatoire ou périodique sont très proches ou plus élevés que ceux prédits par le modèle. Pour des nombres de Péclet moléculaire supérieurs à 100, le milieu aléatoire présente un coefficient de dispersion inférieur à celui donné par le modèle. Le modèle ne reproduit pas

correctement la dépendance du coefficient de dispersion avec le nombre de Péclet moléculaire. D'autres calculs indiquent que le milieu le plus ordonné (cylindres en ligne) donne le coefficient de dispersion le plus élevé. Pour des nombres de Péclet moléculaire inférieurs à 1, ces effets de structure disparaissent. Il semble qu'apparemment, la dispersion au sein d'un empilement de billes de verre soit mal décrite par ce type de modèle. Il faut remarquer qu'en milieu périodique, on ne peut rendre facilement compte d'un phénomène aléatoire comme la dispersion mécanique.

D'autres modèles géométriques font une hypothèse sur la périodicité de la structure. On peut citer, à titre de référence, les modèles de RUBINSTEIN et MAURI (1986), BHATTACHARYA et al. (1989) ou de KING (1989, 1990).

I.4.3 Modèles statistiques

Dans la suite des travaux de KOCH et BRADY (1985), le modèle statistique de BOUCHAUD et GEORGES (1988) illustre de façon plus simple l'influence des mécanismes de piégeage sur la dispersion. Les fondements du modèle sont les suivants. Soit une particule se déplaçant à la vitesse V le long d'un squelette. Le long de cette épine dorsale se trouvent des embranchements ("bras morts") espacés d'une distance ξ . A chaque embranchement, la particule a une probabilité p de quitter l'épine dorsale et la probabilité $1-p$ de continuer son chemin à la même vitesse. On définit τ comme le temps de piégeage c'est-à-dire le temps écoulé avant que la particule ne revienne dans le courant principal. Il est distribué suivant une loi de probabilité $\psi(\tau)$. Deux situations sont envisagées.

On peut, tout d'abord, considérer que la dispersion du traceur est induite par piégeage dans des zones d'eau immobile. Ce type de milieu est schématisé par la figure 9A. Les embranchements correspondent à des bras morts. En appelant f , la fraction du volume liquide immobile, le modèle donne un coefficient de dispersion, D_a :

$$D_a = \frac{f}{2} v^2 \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} \quad (I-19)$$

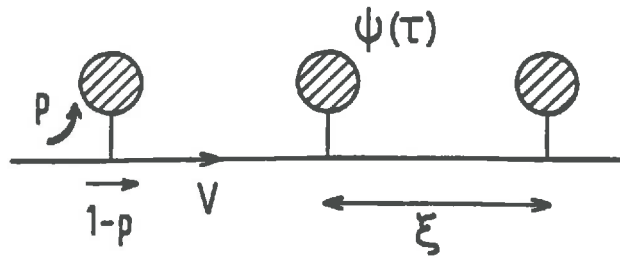
où $\langle \tau \rangle$ est l'espérance de τ

$v = (1-f)V$ est la moyenne spatiale des vitesses.

$f = p \langle \tau \rangle / (p \langle \tau \rangle + \xi / V)$

Cette situation conduit à une dépendance en v^2 du coefficient de dispersion.

(A)



(B)

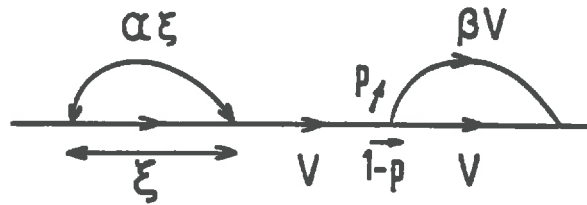


Figure 9. Schématisation d'un milieu poreux. (A) : pièges en dérivation sur un squelette, (B) : bras lents en dérivation. (Tiré de BOUCHAUD et GEORGES, 1988).

Une autre possibilité est de considérer que la dispersion du traceur est induite par la fluctuation des vitesses et notamment, par l'existence de bras lents comme l'illustre la figure 9B. Dans ce cas, la particule a une probabilité p de prendre le bras lent et $1-p$ de continuer à la vitesse V . Si on note α , le rapport des longueurs des bras convectifs lents et rapides et β , le rapport des vitesses correspondantes, D_a s'écrit alors :

$$D_a = (v\xi\alpha/4\beta)f(1-f)((1-\beta/\alpha)/(1-f\beta/\alpha)^2) \quad (I-20)$$

Cette expression fait apparaître une dépendance linéaire du coefficient de dispersion avec la vitesse.

Lorsque l'on tient compte de la dispersion dans les bras lents, les auteurs définissent le temps caractéristique suivant :

$$\tau_0 = \frac{D_a}{\beta^2 V^2} \quad (I-21)$$

Celui-ci régit le relargage aux temps longs des particules pénétrant dans ces bras. Il fournit une contribution exponentielle à la dispersion gaussienne.

De nombreuses investigations pour traiter des cas de dispersion non gaussienne se sont faites à l'aide d'approches probabilistes sur réseau. Le milieu poreux est représenté analogiquement par un réseau électrique dont les branches constitutives simulent les capillaires. Chaque maille possède une résistance qui rend compte de la résistance à l'écoulement dans les pores. A ce réseau équivalent, on applique les lois classiques des réseaux électriques. Par exemple, la loi des nœuds est analogue à la loi de conservation de la masse dans un réseau poral. **de ARCANGELIS et al. (1986)** ont appliqué ce type de modèle à plusieurs milieux désordonnés. Ils font l'hypothèse qu'à l'échelle d'une maille du réseau, le mouvement du traceur est régi par l'équation de convection—dispersion. A l'échelle d'un ensemble de nœuds, la propagation du signal d'entrée, Dirac, est modélisée par une loi de probabilité. Ils définissent alors $p_{ij}(t)$ comme la probabilité que le traceur au nœud i atteigne pour la première fois le nœud j au temps t . Celle-ci se calcule à partir de la loi de transport, des conditions initiales et des conditions aux limites fixées à l'échelle du capillaire. Dans l'espace de Laplace, la probabilité pour que le traceur traverse pour la première fois le réseau dans le temps t est :

$$L(P(t)) = \tilde{P}(s) = \sum_{\Gamma} \prod_{i,j} p_{ij}(s) \quad (I-22)$$

où Γ est l'ensemble des chemins possibles pour traverser le milieu.

Le modèle permet alors d'obtenir les différents moments de la distribution des temps de séjour dans le milieu. En particulier, le moment d'ordre deux obtenu de cette façon est comparé au coefficient de dispersion "macroscopique" du milieu. Ce dernier est déterminé par la même méthode en supposant le réseau formé d'une seule liaison. Par la confrontation de ces deux résultats, ils peuvent à l'aide de nombreuses simulations représenter la variation de la dispersion en fonction de la vitesse. Le milieu étudié est un réseau à mailles carrées dont les génératrices sont orientées à 45° par rapport à la direction de l'écoulement. Toutes les branches sont supposées être conductrices. Les sections de ces branches sont distribuées sur l'intervalle $[1-1/2w, 1+1/2w]$. w est un paramètre qui caractérise le degré de désordre du milieu. La représentation adimensionnelle de PFANNKUCH (1963) met en évidence la différence de comportement entre différents degrés de désordre. Pour le milieu faiblement désordonné qui ne présente pas de "bras lents" ($w=0.5$), la dispersion est proportionnelle à la vitesse pour des nombres de Péclet élevés. Pour le milieu plus désordonné ($w=1.5$), la dispersion semble suivre un régime intermédiaire du type $v \ln v$ cohérent avec la théorie de SAFFMAN (1959). Ceci s'explique par la présence de bras lents dont la contribution conditionne la dispersion à ces nombres de Péclet. Aux très fortes vitesses, toutes les liaisons sont convectives et la dispersion varie linéairement avec la vitesse.

Des expérimentations sur micromodèles à mailles hexagonales partiellement connectées ont été réalisées pour étudier la dispersion non gaussienne. Dans ce type de milieu, la courbe d'élution du réseau présente une queue. Aucun ajustement "gaussien" n'est possible. L'expression du coefficient de dispersion présente un terme supplémentaire proportionnel au logarithme de la vitesse qui peut être associé aux zones à faible vitesse (HULIN et SALIN, 1988).

Par une approche similaire, ROUX et al. (1986) ont travaillé sur un réseau carré à génératrices perpendiculaires et parallèles à la direction de l'écoulement. Dans un premier temps, ils étudient le cas d'un milieu à une seule taille de pores. Celui-ci est modélisé par un réseau à conductance uniforme. Dans ce cas, les branches perpendiculaires à l'écoulement sont purement diffusives et les branches parallèles à l'écoulement sont convectives. La dispersion, toujours déduite du moment centré d'ordre deux, se présente sous la forme d'une composante convective, corrigée par une composante de diffusion dans les bras "morts". Les simulations mettent en évidence la non-linéarité du coefficient de dispersion avec la vitesse. Ils traitent également le cas d'un milieu présentant une distribution de tailles de particules. Celui-ci est modélisé par un réseau présentant une

distribution aléatoire de conductivités où toutes les branches conduisent. La dispersion du signal est uniquement provoquée par les différences de vitesses de passage du soluté. En accord avec de **ARCANGELIS et al. (1986)**, le coefficient de dispersion présente une croissance linéaire avec la vitesse.

Bien que s'éloignant de nos préoccupations, on peut mentionner des études similaires sur des milieux mal connectés. Ce type de milieu peut être décrit à l'aide d'une image très simple. A partir d'un empilement de billes ou d'un réseau, on peut obturer aléatoirement des canaux. Par ce processus, on atteint un état appelé **seuil de percolation** où le milieu passe d'un état initialement conducteur à un état isolant. Il correspond au nombre minimal de canaux bouchés pour qu'il n'existe plus aucun chemin continu qui permette au soluté de traverser le milieu (**GAUTHIER et al., 1987**). Un tel milieu se caractérise, au dessus du seuil de percolation, par d'importantes régions d'eau stagnante ainsi que des hétérogénéités à grande échelle. Aux vitesses élevées, la dispersion provoquée, entre autre, par le piégeage, varie avec le carré de la vitesse (**de GENNES, 1983 ; KOPLIK, 1988 ; KOPLIK et al., 1988**).

Les différents types de modélisation abordés précédemment mettent en évidence des mécanismes de dispersion variés qui résultent de l'interaction complexe entre la diffusion moléculaire et le mélange convectif. La table I-1 proposée par **HULIN et SALIN (1988)** résume les différents mécanismes et leur contribution à la dispersion. Ainsi, l'hypothèse du caractère gaussien de la dispersion n'est plus valide lorsque de grandes hétérogénéités d'écoulement existent ou lorsque le milieu présente des volumes morts ou des zones de recirculation dans lesquelles le temps de séjour du traceur est du même ordre de grandeur que le temps de séjour dans le milieu. Dans ces cas, des courbes d'élution non gaussienne sont observées. Ces effets dus à la taille finie des échantillons sont théoriquement supprimés lorsqu'on fait tendre cette taille vers l'infini. Le comportement gaussien réapparaît. En revanche, il peut exister dans certains milieux des corrélations à toutes les échelles. La dispersion y est alors systématiquement anormale.

I.5 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION HYDRODYNAMIQUE

Outre la modélisation du coefficient de dispersion en milieu poreux, il se pose pour nous le problème de sa détermination. Plusieurs stratégies sont possibles :

Diffusion moléculaire	Ecoulements lents	$D_a = D_0 / \tau$
Dispersion géométrique (Bear–Saffman)	Associée aux variations aléatoires des vitesses. Dominante aux vitesses élevées.	$D_a = v l$
Dispersion de Taylor	Associée aux gradients de vitesse dans un capillaire (rayon= a). Vitesses faibles.	$D_a = v^2 a^2 / D_0$
Cul-de-sac et zones stagnantes	Petites zones stagnantes de taille (ξ). Echange diffusif.	$D_a = v^2 \xi^2 / D_0$
Couches limites	Vitesse exactement nulle dans un petit volume de l'espace poral	$D_a \propto Pe L n Pe$
Points à vitesse nulle près d'une surface solide		
Zones de recirculation	Echange par diffusion et convection	$D_a \propto P_e^a$ $1 < a \leq 2$

Table I–1 : Les différents mécanismes et leur contribution à la dispersion
tiré de HULIN et SALIN (1988)

1) Utiliser un des modèles développés précédemment.

2) Utiliser les corrélations de la littérature.

3) Déterminer la dispersion à l'aide de courbes d'élution obtenues sur des milieux formés de particules non poreuses (détermination graphique, ajustement à un modèle dispersif–convectif).

Dans ce cadre, les expériences pour la détermination du coefficient de dispersion peuvent être conduites sur un autre milieu (billes de verre, par exemple) ayant des caractéristiques géométriques identiques à celles du milieu étudié. C'est la méthode classiquement utilisée en ingénierie chimique pour séparer les contributions de la dispersion axiale et du transfert de matière (CRESSWEL et ORR, 1982). Un autre protocole utilisé par CUI (1989) est d'utiliser le même milieu après avoir rendu ses particules non poreuses, de façon à ne conserver que la dispersion hydrodynamique.

I.5.1 Les corrélations de la littérature

Le coefficient de dispersion apparent, D_a , a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Ces résultats ont, en particulier, donné lieu à des corrélations reliant ce dernier au nombre de Péclet moléculaire.

Parmi les premières corrélations relevées dans la littérature figurent celles de HIBY (1959) et de BLACKWELL et al. (1959). La dispersion longitudinale dans un lit de billes de verre est donnée par la formule empirique suivante:

$$D_a = 0.67D_0 + \frac{0.65vd}{1+6.7(1/Pe_m)^{\frac{1}{2}}} \quad (I-23)$$

où $Pe_m = vd/D_0$ est le nombre de Péclet moléculaire
 v est la vitesse intersticielle.
 d est le diamètre moyen de particule.
 D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire.

D'après cette formule, le mélange macroscopique est complètement négligeable lorsque $Pe_m > 0.5$.

BLACKWELL et al. (1959) proposent sur la base d'expériences dans des lits de sable (dont les grains ont pour diamètre moyen d), l'expression empirique :

$$\frac{D_a}{D_0} = 8.8 \left[Pe_m \right]^{1.17} \quad \text{pour } Pe_m > 0.5 \quad (I-24)$$

Le mélange macroscopique est ici significatif lorsque $Pe_m = 0.04$

Une des plus simples est celle mentionnée par **COATS et SMITH (1964)**. Pour un milieu non consolidé (où d est le diamètre moyen des particules), le coefficient de dispersion est corrélé à la vitesse par :

$$D_a = 1.75vd \quad \text{pour } 2 < Pe_m < 50 \quad (I-25)$$

Pour tenir compte d'une éventuelle hétérogénéité dans l'empilement des particules, la formule précédente est modifiée de la façon suivante :

$$D_a = 0.5v\sigma d \quad \text{pour } 2 < \sigma Pe_m < 50 \quad (I-26)$$

σ est un paramètre proportionnel au degré d'hétérogénéité du milieu. Il est d'environ 3.5 pour un sable non consolidé. Pour un milieu "homogène", il est inférieur à 1.

Lorsque $Pe_m < 2$, la diffusion est prise en compte. La corrélation devient :

$$D_a = 0.7D_0 + 0.5v\sigma d \quad (I-27)$$

A partir des représentations graphiques adimensionnelles, **PFANNKUCH (1963)** a proposé, pour un milieu non consolidé, la corrélation suivante :

$$\begin{aligned} D_a/D_0 &= 0.67 && \text{pour } Pe_m < 6 \\ D_a/D_0 &= 0.67 + 0.5(Pe_m)^{1.2} && \text{pour } 6 < Pe_m < 260 \\ D_a/D_0 &= 1.8 Pe_m && \text{pour } Pe_m > 260 \end{aligned} \quad (I-28)$$

Ces trois cas correspondent aux trois régimes : diffusion moléculaire pure, dispersion mécanique prédominante, dispersion mécanique pure. Elle a été utilisée par de nombreux auteurs (**CRITTENDEN et al., 1986**). Pour un sol agrégé, **ROBERTS et al. (1987)** ont utilisé la corrélation suivante (**FRIED, 1975 ; BEAR, 1972**) :

$$\begin{aligned}
D_a/D_0 &= 0.67 && \text{pour } Pe_m < 1 \\
D_a/D_0 &= 0.67 + 0.5 (Pe_m)^{1.2} && \text{pour } 1 < Pe_m < 260 \\
D_a/D_0 &= 1.8 Pe_m && \text{pour } 260 < Pe_m < 10^5
\end{aligned} \tag{I-29}$$

VOIGT, 1988) et VOIGT et HAYES (1990) ont testé sur un empilement de billes de verre la corrélation de PFANNKUCH (1963) ainsi que celle de KOCH et BRADY (1985) issue du modèle très détaillé évoqué au paragraphe I.4.1. La formule pour le calcul de la dispersion longitudinale se présente sous la forme complexe :

$$\begin{aligned}
D_a/D_0 = 1 + D^\alpha + (k')^{-1/2} \left[\frac{3}{4} |Pe_k|^{-1} + 3 |Pe_k|^{-2} + 3 (|Pe_k|^{-1} - |Pe_k|^{-3}) \ln(|Pe_k| + 1) \right] + \\
\frac{1}{6} \pi^2 (1 - \epsilon_m) |\epsilon_m Pe_m| \ln(|\epsilon_m Pe_m|)
\end{aligned} \tag{I-30}$$

D^α et Pe_k sont définis par :

$$D^\alpha = -1.5(1 - \epsilon_m) + 0.588(1 - \epsilon_m)^2$$

$$Pe_k = \epsilon_m Pe_m (k')^{\frac{1}{2}} \text{ avec } k' = 2/(9\epsilon_m)$$

où v est la vitesse intersticielle, d est le diamètre moyen de particule et ϵ_m est la porosité interparticulaire de la colonne.

Aux faibles nombres de Péclet de particule ($Pe_m < 200$), les courbes expérimentales de dispersion dans la colonne sont bien reproduites par l'un ou l'autre des modèles. Par contre, aux nombres de Péclet de particule élevés ($Pe_m > 260$), la dispersion est sous-estimée par les deux modèles. Graphiquement, cela se traduit par une bonne reproduction du début de la courbe mais une sous-estimation de la queue de la courbe. Dans ce domaine, les meilleurs ajustements ont été obtenus avec l'expression de KOCH et BRADY (1985) modifiée de la façon suivante :

$$D_a/D_0 = Pe_m \ln[\epsilon Pe_m] \tag{I-31}$$

A partir de tests en laboratoire sur des milieux artificiels et naturels, KLOTZ et al. (1980) ont proposé la relation suivante :

$$D_a = Bv^A \tag{I-32}$$

Les valeurs de A sont comprises entre 1 et 1.2. L'approximation d'une variation linéaire de D_a avec v n'est plus valide en dessous d'une vitesse seuil. Cette vitesse dépend de la taille des particules. Le paramètre B dépend également de la taille des particules ainsi que de la largeur de la distribution de tailles de particules.

I.5.2 Détermination expérimentale

I.5.2.1 Utilisation d'un deuxième garnissage non poreux

Il s'agit de réaliser une colonne garnie d'agrégats non poreux qui soit "identique" à celle sur laquelle on veut valider le modèle. Les porosités inter-agrégats des deux colonnes doivent avoir des caractéristiques géométriques identiques. Les particules non poreuses sont de même forme et de même dimension que les particules poreuses. Dans le cas d'une distribution, la granulométrie doit être identique. Le remplissage des deux colonnes doit être le plus similaire possible afin d'aboutir à des porosités de colonne très proches. Il faut toutefois remarquer que malgré toutes les précautions prises, il n'est pas garanti que la dispersivité intrinsèque du milieu soit la même dans les deux garnissages. On peut raisonnablement espérer qu'elles sont très proches lorsqu'on utilise des matériaux réguliers (billes sphériques) et que les porosités des lits sont proches. La dispersion du soluté est ainsi estimée indépendamment de sa diffusion à l'intérieur des sphères, diffusion qui peut être déterminée à l'aide d'expériences en batch (c'est-à-dire sans écoulement). Nous insistons sur la nécessité de déterminer dispersion et diffusion indépendamment l'une de l'autre. Cependant, on ne pourra éviter dans l'empilement des sphères non poreuses la possibilité de diffusion de soluté vers d'éventuelles zones stagnantes engendrées par l'arrangement. Nous pensons que pour une distribution unimodale et quelle que soit la vitesse, ces zones existent en très faibles proportions. Par contre, pour des distributions larges, ces phénomènes peuvent contribuer dans une large part à la dispersion.

I.5.2.2 Imprégnation in-situ du milieu poreux

Que ce soit par corrélation ou par la technique précédente, le coefficient de dispersion déterminé n'est jamais qu'une valeur approchée de la caractéristique réelle du milieu. Pour supprimer le problème de reproductibilité du milieu, CUI (1989) a mis au point une technique qui permet de déterminer la dispersion sur le même milieu. Le milieu utilisé est un support de catalyseur constitué de billes d'alumine. Le procédé consiste à remplir la porosité interne des billes sans modifier la structure externe du garnissage. Pour ce faire, du glycérol chaud est aspiré sous vide dans la colonne. Lorsqu'il a refroidi, le glycérol occupant la porosité externe est chassé par un gaz. Enfin, la colonne est lavée à l'acétone afin que le film de glycérol collé sur la surface externe des particules se dissolve.

Un des inconvénients de cette méthode, mis à part la lourdeur de sa réalisation expérimentale, est l'incertitude sur le réel pourcentage de porosité interne bouchée. De même, on ne peut pas prouver qu'une partie de la porosité externe aux particules n'a pas été bouchée. Il faut, dans ce cas, se placer dans des conditions expérimentales où une faible diminution de la porosité de la colonne n'influe pas sur la dispersion. On peut toutefois observer les billes après les expériences en vidant la colonne.

I.5.2.3 Détermination graphique

La méthode classique proposée par FRIED et COMBARNOUS (1971) suppose implicitement que le modèle de l'équation de convection–dispersion permette de décrire les résultats expérimentaux. Son principe est d'utiliser les propriétés gaussiennes des courbes solution de cette équation. On peut déterminer D_a à partir du profil de concentration dans la colonne à un temps donné ou à partir de la courbe d'élution généralement enregistrée en sortie de colonne.

Pour un apport en échelon, la largeur de la zone de mélange est définie à partir du profil de concentration, par :

$$e = 2\sigma = z_{0.16} - z_{0.84} = 2\sqrt{2D_a t} \quad (I-33)$$

Ainsi, D_a est calculé graphiquement à l'aide de la relation :

$$D_a = \left[\frac{z_{0.16} - z_{0.84}}{8t} \right]^2 \quad (I-34)$$

Dans la plupart des cas, on mesure la concentration à différents temps à une distance z (par exemple, à la sortie de la colonne). D_a est alors donné par la formule suivante :

$$D_a = \left[\frac{\frac{z - vt_{0.16}}{\sqrt{t_{0.16}}} - \frac{z - vt_{0.84}}{\sqrt{t_{0.84}}}}{8} \right]^2 \quad (I-35)$$

Si la largeur de la zone de transition est petite par rapport à la distance parcourue entre l'entrée de la colonne et le point de mesure, $t_{0.16}$ et $t_{0.84}$ peuvent être approchés par $t_{0.5}$. La relation devient alors :

$$D_a = (8t_{0.5})^{-1} v^2 (t_{0.84} - t_{0.16})^2 \quad (I-36)$$

σ étant défini par $(t_{0.84} - t_{0.16})/2t_{0.5}$ et $t_{0.5}$ par z/v , la formule devient (FRIED, 1971) :

$$D_a = 1/2 [(t_{0.84} - t_{0.16})/2t_{0.5}]^2 zv \quad (I-37)$$

D'autres auteurs ont calculé D_a à l'aide des valeurs prises directement sur le profil de concentration à la sortie de la colonne. BLACKWELL et al.(1959) ont utilisé la formule suivante :

$$v(t_{0.9} - t_{0.1}) = 3.62\sqrt{D_a T} \quad (I-38)$$

où T est le temps nécessaire pour remplacer un volume de pore.

DANKWERTS (1953) avait noté que cette formule est valable si la zone de mélange est très petite par rapport à la longueur du milieu poreux. ARONOFSKY et HELLER (1957) démontraient la validité de la formule lorsque $Pe \geq 50$.

II DIFFUSION

Il existe globalement deux types d'approches pour appréhender le phénomène de déplacement d'espèces solubles en milieu poreux. Une première approche, que l'on peut qualifier de macroscopique, repose sur la loi de Nernst Planck ou plus simplement et plus fréquemment sur la loi de Fick. On regarde le milieu comme un continuum et on cherche à déterminer un coefficient macroscopique qui rende compte du déplacement de l'espèce chimique sous l'influence des gradients de concentration. Ce coefficient macroscopique est défini de façon analogue à ce qui se passe dans un fluide mais il prend en compte les caractéristiques géométriques du milieu poreux.

Une seconde approche qui se distingue de la première par l'échelle d'analyse du phénomène consiste à considérer le milieu poreux comme un réseau de capillaires interconnectés. Le soluté se déplace par diffusion dans le liquide qui remplit les capillaires. Son déplacement macroscopique est fortement influencé par les caractéristiques géométriques du réseau. Ces caractéristiques peuvent être locales mais recouvrent aussi la structure spatiale du réseau.

Cette partie du travail passe en revue les approches macroscopiques et microscopiques. Nous nous attacherons ensuite au problème de la détermination expérimentale du coefficient de diffusion.

II.1 LE COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF

La modélisation classique de la diffusion en milieu poreux résulte de l'application de la loi de la diffusion, aussi appelée loi de Fick. Dans cette approche, l'espace poral est assimilé à un continuum. La structure du réseau poral est ignorée. La loi de Fick qui exprime la proportionnalité entre la densité de flux de matière N (unité : moles de soluté par seconde et par unité de surface de matrice poreuse) et le gradient de concentration s'écrit :

$$\vec{N} = - \epsilon (D_0/\tau) \nabla C \quad (I-39)$$

où ϵ est la porosité du milieu.

D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire.

τ est le facteur de tortuosité du milieu. Elle rend compte de la trajectoire

complexe suivie par une molécule de soluté.

C est la concentration en soluté du liquide emplissant les pores en mole par unité de volume de pore.

Le flux est également défini par la loi de Nernst Planck par :

$$\vec{N} = -\frac{\epsilon D_i}{\tau} \left[\nabla C_i + z_{ci} \frac{F}{RT} \nabla \phi \right] \quad (I-40)$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'ion i dans une phase liquide homogène (m^2/s)

C_i est la concentration de l'ion i dans la phase liquide (mol/m^3)

z_{ci} est la charge de l'ion i

F est la constante de Faraday

R est la constante des gaz parfaits

T est la température (K)

ϕ est le potentiel électrique (V)

On définit ainsi le paramètre global de la diffusion, D_e , résultant à la fois du processus de diffusion moléculaire et de la structure géométrique du milieu poreux par la relation suivante :

$$D_e = \epsilon D_0 / \tau \quad (I-41)$$

Ce paramètre est appelé coefficient de diffusion effectif. Il intègre toutes les propriétés diffusives qui sont liées à la structure du milieu. Le coefficient de diffusion effectif s'exprime de façon simple en fonction du coefficient de diffusion moléculaire (équation I-41). Au vu des études qui ont été faites, il est fortement probable qu'il soit lié de façon complexe à la géométrie du milieu via le facteur de tortuosité. En diffusion gazeuse, il existe des incertitudes sur la détermination de la porosité en raison d'un phénomène de diffusion supplémentaire qui est la diffusion de Knudsen (fonction du rayon des pores). Dans la procédure classique, on calcule un rayon poral moyen pour calculer la diffusivité moléculaire moyenne. Le facteur de tortuosité du milieu est alors déduit des valeurs expérimentales de D_e . Les travaux de **WANG et SMITH (1983)** montrent que, selon la porosité considérée (macroporosité ou microporosité ou les deux), les valeurs de la tortuosité varient considérablement même pour de très faibles variations de la porosité. Théoriquement, celle-ci ne devrait dépendre que de la géométrie du milieu poreux. En

diffusion en phase aqueuse, sa signification est tout aussi floue. Nous allons donc aborder dans la brève revue qui suit, l'influence de certaines caractéristiques géométriques du milieu sur le facteur de tortuosité et la diffusion.

Nous avons choisi d'aborder l'effet d'une distribution de tailles de pores en étudiant, plus précisément, le cas d'un milieu à double porosité ainsi que l'influence du rapport de la taille de la molécule de soluté sur la taille des pores.

II.2 MODELISATION DU PHENOMENE DE DIFFUSION EN MILIEU POREUX

II.2.1 Influence de la structure du réseau de pores

Ces modèles sont fondés sur une ou plusieurs hypothèses concernant la structure porale du milieu. Dans toutes ces approches, le transfert de soluté se déroule en condition d'écoulement permanent et le soluté n'est pas adsorbé.

La plupart des supports de catalyseur présentent une gamme plus ou moins étalée de tailles de pores. C'est aussi le cas des agrégats ou des mottes du sol. Cette caractéristique a fait l'objet d'une modélisation. Ainsi, **JOHNSON et STEWART (1965)** ont proposé un modèle de prévision du coefficient de diffusion prenant en compte une distribution de rayons de pores mesurée par porosimétrie au mercure. L'idée de base de la version la plus simple de leur modèle est de remplacer le milieu poreux par un ensemble de capillaires cylindriques non interconnectés et orientés aux hasard. Le calcul du coefficient de diffusion gazeuse effectif à partir du coefficient pour chaque classe est obtenu en posant que le flux global de diffusion est égal à la somme des flux relatifs à chaque classe. Le coefficient de diffusion effectif s'exprime sous la forme suivante (CUI, 1989) :

$$D_e = \frac{\epsilon}{\tau} \int_0^{\infty} D(R) f(R) dR \quad (I-42)$$

où $D(R)$ est le coefficient de diffusion dans le capillaire de rayon R .

$f(R)dR$ est la fraction de volume poreux occupé par des capillaires dont le rayon est compris entre R et $R+dR$.

Le facteur de tortuosité, τ , est un paramètre global qui prend en compte de façon globale l'existence de pores non cylindriques ainsi que leur orientation.

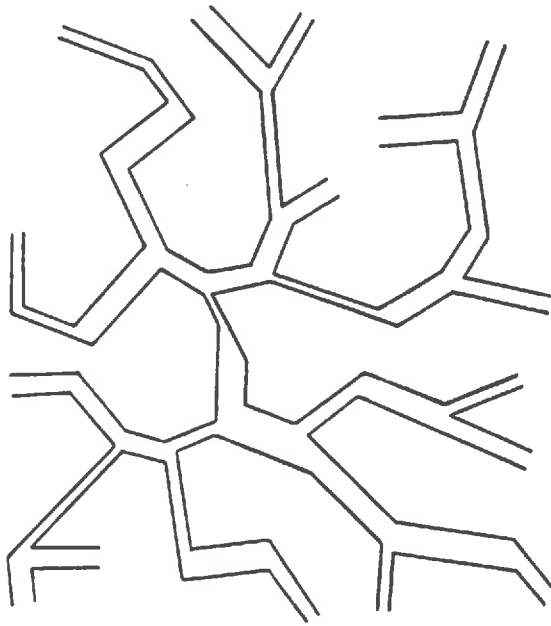


Figure 10. Le modèle de **REYES** et **JENSEN**. (Tiré de **REYES** et **JENSEN**, 1985).

WAKAO et SMITH (1962) ont restreint l'étude de la distribution à deux classes de pores. Leur modèle qui porte le nom de "modèle à pore aléatoire" s'applique à certains catalyseurs obtenus par compression de poudre. Le milieu qui résulte de ce procédé de fabrication est à double porosité :

- 1) Une microporosité existant à l'intérieur des grains de poudre.
- 2) Une macroporosité constituant l'espace entre les grains.

Dans ce modèle, la diffusion est supposée s'effectuer par trois chemins possibles ; dans les macropores, assimilés à des capillaires droits et cylindriques, dans les micropores et dans l'association en série macropore-micropore. Connaissant la macroporosité ϵ_M et la microporosité ϵ_m pour lesquelles les coefficients de diffusion effectifs sont respectivement D_M et D_m , le coefficient de diffusion effectif global du support est donné par la relation (CUI, 1989) :

$$D_e = \epsilon_M^2 D_M + \epsilon_m^2 D_m + 4 \left[\frac{1}{\epsilon_M (1 - \epsilon_M) D_M} + \frac{1}{\epsilon_m (1 - \epsilon_m) D_m} \right]^{-1} \quad (I-43)$$

Si l'on néglige la macroporosité, le modèle de **WAKAO et SMITH (1962)** donne une expression du facteur de tortuosité très souvent utilisée : $\tau = 1/\epsilon$ où ϵ est la porosité du milieu.

Ce modèle a été testé sur des supports de catalyseurs commerciaux (**BAIKER et al., 1982**). Les diffusivités prédites par le modèle sont 1.5 fois plus élevées que les valeurs expérimentales. Les auteurs attribuent cet écart à l'hypothèse de connection entre les deux types de pores qui, dans ce cas, est peut-être fausse.

GAVALAS et KIM (1981) ont mis au point un modèle de diffusion sur des réseaux de capillaires. La forme du réseau est décrite explicitement. Le facteur de tortuosité est le paramètre qui peut rendre compte de la géométrie de chaque pore. Ce modèle permet une meilleure description des matériaux présentant une régularité de connection des pores.

REYES et JENSEN (1985) ont utilisé une modélisation par réseau qui simule les propriétés de diffusion liées à la topologie du système poral. La figure 10 montre une représentation schématique de l'espace poral simulé par leur modèle. Ce réseau permet de calculer, de façon rigoureuse, le coefficient de diffusion effectif sans avoir recours au facteur de tortuosité. Il s'applique aussi bien à un milieu à double porosité qu'à un milieu à une seule porosité. Leurs études montrent que des milieux poreux présentant une porosité et une distribution de tailles de pores similaires peuvent présenter des coefficients de diffusion effectifs très différents. A la différence des modèles précédents, leur approche prend en compte le rôle des interconnections, des cul-de-sac et des étranglements de pores.

II.2.2 Influence de la taille de la molécule

Lorsqu'il s'agit de diffusion en phase liquide, il est également intéressant d'étudier l'impact de la taille des pores par rapport à la taille de la molécule qui diffuse. C'est l'approche qui a été suivie par **SATTERFIELD et al. (1973)**. Ces auteurs ont mis en évidence l'effet de la variation du rapport λ , rapport du diamètre moléculaire du soluté sur le diamètre des pores avec le coefficient de diffusion effectif, D_e . Pour cela, de nombreuses expériences de diffusion transitoire en batch ont été réalisées sur des alumines de rayon poral moyen de $3.2 \cdot 10^{-10}$ m. Afin de faire varier λ , une large gamme de solutés a été utilisée. Issue de tous ces résultats, une corrélation empirique a été proposée pour relier le coefficient de diffusion effectif au paramètre λ :

$$\log \left[\frac{D_e \tau}{D_0} \right] = -2\lambda \quad (I-44)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire.

Cette corrélation est valide pour des valeurs de λ allant de 0.1 à 0.5. Elle traduit la décroissance du coefficient de diffusion effectif lorsque le rapport du diamètre moléculaire au diamètre poral moyen augmente. Des études similaires ont été conduites par la suite sur deux types d'alumine, l'une présentant un rayon moyen de $56.9 \cdot 10^{-10}$ m et l'autre de rayon moyen de $66.4 \cdot 10^{-10}$ m (**PRASHER et MA, 1977**). En utilisant une gamme variée de solutés telle que λ varie de $5 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} , ils montrent que le support dont le rayon poral moyen est le plus élevé présente un coefficient de diffusion effectif deux fois plus élevé que celui de l'autre catalyseur. Il obtiennent une corrélation très proche de celle de **SATTERFIELD et al. (1973)**. Cependant, ces deux modèles présentent une limitation importante. Dans les deux cas, ces corrélations sont obtenues sous hypothèse de validité du modèle de **WAKAO et SMITH (1962)**. Ce dernier postule que si deux milieux ont même porosité, ils ont même tortuosité. Or, dans la réalité deux milieux de même porosité peuvent avoir une géométrie porale extrêmement différente, comme nous l'avons mentionné précédemment. Les corrélations établies sont donc peu fiables.

Nous avons présenté cette brève revue de différentes approches entreprises dans le domaine de la diffusion pour montrer la complexité de ce phénomène. Celle-ci réside essentiellement dans la difficulté que l'on a à décrire la géométrie d'un milieu poreux. Ainsi, toutes les approches fondées sur des structures idéales sont encore bien éloignées de

la réalité. La plupart des modèles ne prennent pas en compte certaines des propriétés essentielles d'un milieu poreux, à savoir, une structure de réseau à trois dimensions interconnecté, l'orientation aléatoire de segments de pores dans l'espace. Les données géométriques dont on dispose généralement se résument à des variables macroscopiques telles que la masse volumique apparente, la porosité, le facteur de tortuosité et la courbe porosimétrique. C'est pourquoi la majorité des auteurs travaillant sur le transfert de soluté se ramènent à la modélisation du transfert de masse par diffusion à l'aide de l'équation de la diffusion. Il faut être conscient des limites d'une telle approche puisque l'existence d'un coefficient de diffusion effectif unique est une hypothèse forte. Se pose alors le problème de la détermination du coefficient de diffusion. Comment peut-on avoir accès à cette caractéristique physique et que représente-t-elle ?

II.3 DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

La détermination classique du coefficient de diffusion, un des paramètres du modèle de transfert, peut se faire à l'aide de deux groupes de techniques expérimentales : la mesure en régime permanent de diffusion (utilisée en diffusion gazeuse) et la mesure en régime transitoire de diffusion. Or, comme l'ont constatés de nombreux auteurs (BURGHARDT et al., 1988 ; CUI et al., 1989), ces deux méthodes ne sont pas équivalentes. En effet, elles aboutissent à des valeurs différentes du coefficient de diffusion. Ce problème a été mis en évidence en diffusion gazeuse. Il est particulièrement sensible sur des milieux à structure complexe (milieux mal connectés ou milieux à double porosité) (BURGHARDT et al., 1988).

II.3.1 Détermination en régime permanent

La méthode la plus communément utilisée en diffusion gazeuse est la méthode mise au point par WICKE et KALLENBACH (1941). Elle consiste à établir de part et d'autre d'un échantillon de milieu poreux un gradient de concentration, constant dans le temps, et de mesurer le flux de diffusion de gaz à travers le milieu. Comme l'illustre la figure 11, la cellule de mesure est composée de deux chambres identiques séparées par une pastille de milieu poreux d'épaisseur L . La pression étant la même dans les deux chambres, on injecte dans chacune d'elles un gaz de nature différente. Le flux permanent de diffusion à travers

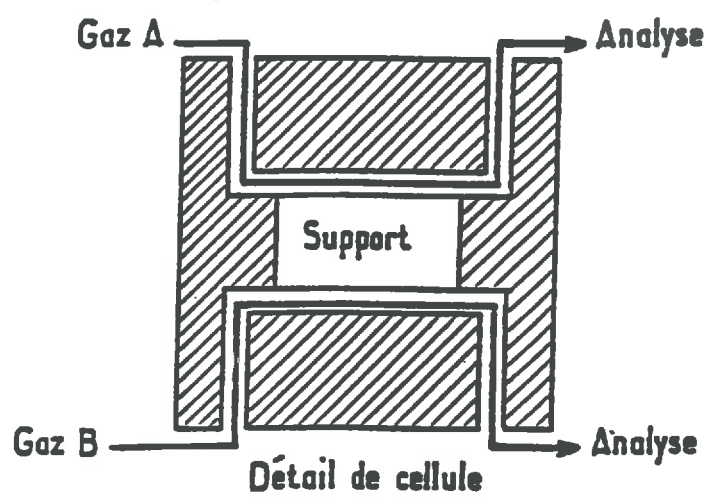


Figure 11. Montage expérimental de **WICKE** et **KALLENBACH**. (Tiré de CUI, 1989).

le milieu poreux est déduit de l'analyse de la composition des gaz sortant de chaque chambre à l'aide de la formule :

$$D_e = - \frac{\vec{N}}{\nabla C} = \frac{\vec{NL}}{\vec{C_1} - \vec{C_2}} \quad (I-45)$$

où $\vec{N}$ représente la densité de flux du gaz étudié, $\vec{C_1}$ et $\vec{C_2}$ représentent les concentrations du gaz étudié dans les deux chambres.

II.3.2 Détermination en régime transitoire

II.3.2.1 Diffusion en phase gazeuse

En diffusion gazeuse, **BRUCKLER et al. (1989)** ont proposé une détermination du coefficient de diffusion dans un échantillon de sol. Le dispositif de mesure est une cellule de diffusion de krypton 85. Un échantillon de sol de forme cylindrique est placé entre deux chambres de même diamètre et de même forme. A une date $t=0$, un petit volume d'un mélange krypton 85 – air est injecté dans une des chambres. L'évolution de sa concentration est alors suivie dans chacun des deux compartiments à l'aide des émissions qui lui sont associées. Supposant que le processus physique peut être modélisé par application de la loi de Fick et de la loi de conservation de la masse au dispositif, les auteurs déterminent, par ajustement, le coefficient de diffusion effectif et la porosité effective dans la diffusion en minimisant la somme des carrés des écarts entre comptages simulés et comptages expérimentaux.

II.3.2.2 Diffusion en phase liquide

En diffusion liquide, c'est la technique en "batch" qui est la plus fréquemment utilisée. Cette méthode consiste à déterminer le coefficient de diffusion effectif en l'absence d'écoulement (expérimentation en batch). Un batch est un réacteur fermé (de volume

constant) dans lequel est mis en contact un échantillon du milieu poreux et une solution externe, la solution du batch. On peut partir d'un état initial où l'échantillon contient le soluté. On mesure alors la quantité de soluté diffusant vers la solution du batch. L'autre possibilité est d'introduire le soluté dans la solution du batch. On mesure, dans ce cas, la quantité diffusant dans le milieu poreux. Quelle que soit la condition initiale choisie, la cinétique de diffusion est suivie en mesurant au cours du temps la variation de concentration en soluté de la solution externe. La courbe obtenue à partir de la représentation graphique de la concentration en fonction du temps, présente les caractéristiques suivantes :

1) Une chute brutale de la concentration de la solution du batch aux temps de contact courts. Elle est directement liée au gradient de concentration qui est maximal en début d'expérience. La décroissance est d'autant plus importante que la surface d'échange offerte est grande, les autres valeurs étant constantes.

2) Une décroissance progressive jusqu'à un plateau correspondant à l'équilibre des concentrations. La valeur du plateau est uniquement fonction de la valeur du rapport du volume de la solution du batch sur le volume poral.

Ces résultats sont ensuite analysés à l'aide d'un modèle de diffusion.

On emploie le terme de batch "infini" lorsque le volume de la solution du batch est très grand devant le volume poral de l'échantillon. Les valeurs du rapport du volume du batch sur le volume poral du milieu, relevées dans la littérature, sont comprises entre 150 et 250 (PRASHER et MA, 1977) ou supérieures à 300 (SATTERFIELD et al., 1973). Elles permettent de poser l'hypothèse de constance de la concentration de la solution externe. Etant donné la difficulté de mesurer une concentration dans un milieu poreux, le protocole suivi est la mesure indirecte de celle-ci. A titre d'exemple, citons le protocole expérimental mis au point par SATTERFIELD et al. (1973) pour mesurer la diffusion sur des billes d'alumine. Parmi les billes initialement saturées en soluté, un très petit nombre est prélevé à intervalles de temps réguliers. Pour mesurer la quantité de soluté qui a diffusée à l'extérieur, ils ont recours à la technique inverse. Les billes sont introduites dans une fiole de volume très faible contenant un solvant. Lorsque l'équilibre est atteint, la mesure de la concentration en soluté du solvant donne indirectement la concentration dans les billes. Disposant des valeurs de la concentration à différents temps, ils déterminent le coefficient de diffusion pour le soluté et le milieu considérés à l'aide de la solution analytique de la diffusion dans une sphère donnée par CRANK (1957) pour une condition à la limite constante en concentration. Cette méthode a l'avantage de rendre négligeables les erreurs de variation du volume du batch. Le prélèvement ou l'apport des billes peut, par l'intermédiaire du film d'eau entourant les particules, faire diminuer ou augmenter le volume de la solution du batch. Un léger ressuyage des billes permet d'éliminer cette

source d'erreur. Toujours en raison de son grand volume, un seul batch suffit pour obtenir les résultats expérimentaux dont on a besoin pour caler le coefficient de diffusion effectif, soit environ une dizaine de points. En revanche, la méthode du batch infini nécessite une bonne agitation du réacteur. D'une part, il faut assurer l'uniformité de la concentration qui est une hypothèse de base de tout modèle de diffusion. D'autre part, il faut limiter l'influence du film liquide présent autour des particules. La résistance au transfert due à ce film affecte la diffusion. La vitesse de l'agitateur doit être telle que le phénomène de diffusion ne dépende pas de cette vitesse (SATTERFIELD et al., 1973 ; PRASHER et MA, 1977).

Par opposition au batch "infini", le volume de la solution d'un batch fini n'est pas très grand devant le volume poral de l'échantillon. On note, dans la littérature, des valeurs du rapport du volume du batch sur le volume poral variant dans une gamme de 8 à 16 (RAO et al., 1980b). On doit tenir compte, dans ce cas, de la variation de la concentration de la solution du batch puisque celle-ci est la condition à la limite du milieu poreux. Par conséquent, si l'on utilise le même échantillon pour déterminer la concentration à différents temps, il faut, lors du calage, utiliser un modèle prenant en compte la variation de la condition à la limite. RAO et al. (1980b, 1982) ont utilisé cette méthode pour déterminer les coefficients de diffusion effectifs de deux isotopes radioactifs, le tritium et le chlore 36, sur des sphères poreuses de $5.5 \cdot 10^{-3}$ m et $7.5 \cdot 10^{-3}$ m de rayon. Leur protocole expérimental est le suivant. Une dizaine de sphères saturées en soluté sont introduites dans un volume de $5 \cdot 10^{-5}$ m³ de solution électrolytique sans traceur. A différents temps, $5 \cdot 10^{-7}$ m³ de la solution du batch sont prélevés et leur activité est déterminée par scintillation liquide. Pour les temps considérés, la concentration du batch est déduite de ces mesures. Le coefficient de diffusion effectif est finalement ajusté à l'aide d'un modèle fondé sur la loi de la diffusion appliquée à la géométrie sphérique. L'utilisation d'isotopes radioactifs, par suite de la grande sensibilité de la méthode de mesure, a l'avantage de minimiser les erreurs de mesure. Les résultats expérimentaux obtenus ont, de ce fait, des intervalles de confiance étroits. Il en résulte de très bons ajustements. L'avantage du batch fini est qu'il ne nécessite qu'une très faible agitation pour éviter que le fluide à la périphérie des particules ne soit à une concentration moindre que dans le reste du volume. Cette méthode semble plus adaptée aux objectifs souhaités : mesurer la diffusion en l'absence d'écoulement ou de convection forcée.

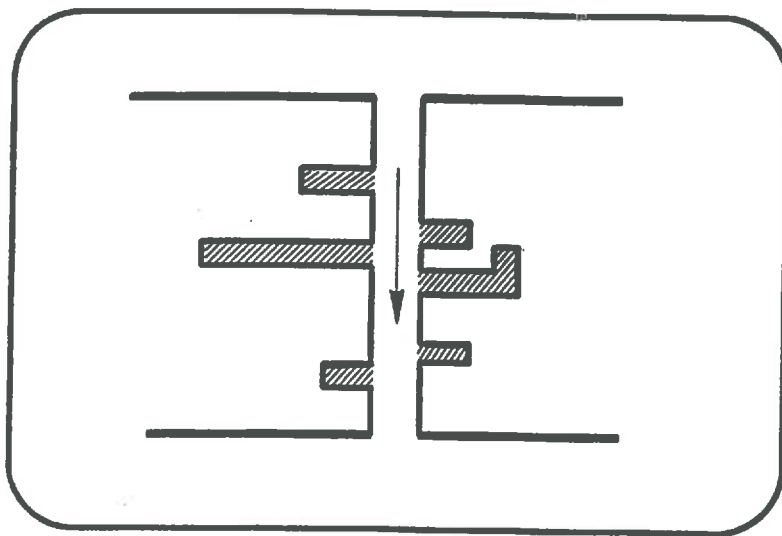


Figure 12. Schématisation de la diffusion en régime permanent ou transitoire. La zone hachurée intervient en régime transitoire et n'intervient pas en régime permanent.

II.3.3 Comparaison des coefficients de diffusion obtenus en régime permanent et en régime transitoire

Selon la méthode de mesure, on ne prend pas en compte les mêmes phénomènes. Pour cela, reprenons l'exemple de la méthode de **WICKE et KALLENBACH (1941)**. Considérons, au sein du milieu poreux, un pore présentant de nombreux cul-de-sac et connecté avec les deux faces de l'échantillon. L'établissement du régime permanent signifie qu'à une cote donnée, z , la concentration est constante dans le temps. Cela signifie que les pores en cul-de-sac contiennent du soluté et représentent un volume (zone hachurée sur la figure 12) qui n'est pas utilisé dans la diffusion. La porosité effective pour le flux de diffusion se réduit au pore droit. A l'inverse, en régime transitoire, la concentration varie à une cote donnée. Dans ce cas de figure, s'ajoute un flux supplémentaire de soluté vers les culs-de-sac qui, initialement, ne contiennent pas de soluté. La porosité effective est alors représentée par le pore et ses indentations.

Une autre explication simple est que, selon la méthode, on ne mesure pas les mêmes grandeurs. Lors d'une détermination en régime permanent, le gradient de concentration, constant dans le temps, est parfaitement connu. Le coefficient de diffusion en est alors directement déduit. Dans une méthode en régime transitoire, seule l'évolution dans le temps du flux de diffusion est connue. Le coefficient de diffusion est déterminé indirectement par ajustement avec un modèle de diffusion.

Ainsi, **BURGHARD et al. (1988)** ont remarqué sur de nombreux résultats les valeurs plus faibles des coefficients de diffusion déterminés en régime transitoire. Ce phénomène est également mis en évidence sur des milieux à double porosité comme les zéolithes. Ces supports de catalyseurs, généralement fabriqués par compression de poudre, présentent une macroporosité constituée par les vides inter-grains et une microporosité qui est la porosité propre des grains. En régime permanent, cette microporosité a peu d'influence sur la diffusion alors qu'en régime transitoire, sa contribution à la diffusion est importante (**BURGHARD et al., 1988**).

En conclusion, le coefficient de diffusion est un paramètre global pour caractériser le transport de matière dans le solide poreux. Selon les techniques expérimentales, différentes grandeurs sont mesurées (flux de transport en régime permanent, cinétique de diffusion en régime transitoire). Chacunes d'elles sont liées de façon différente à la structure du réseau poreux. Par conséquent, la méthode de détermination du coefficient de diffusion doit être en accord avec l'utilisation qui en sera faite.

II.3.4 Contraintes sur la technique expérimentale mise en œuvre

SCHWEICH et SARDIN (1986) suggèrent deux précautions à prendre au niveau du protocole expérimental de mesure en batch du coefficient de diffusion :

1) Le milieu doit être maintenu à composition uniforme par une agitation quelconque.

2) La vitesse d'agitation doit être suffisamment élevée pour qu'il n'y ait pas de limitation de la diffusion par le transfert externe. Il existe une résistance non négligeable à la diffusion du soluté qui est située dans un film d'eau entourant les particules. Cette couche de liquide a une épaisseur constante pour un régime hydrodynamique donné. D'après les corrélations de la littérature, augmenter la vitesse revient toujours à diminuer l'influence du transfert externe. Selon la façon dont est modélisé ce phénomène, c'est l'épaisseur du film qui diminue ou c'est le flux à travers le film qui augmente. Dans la pratique, il est difficile de mesurer de la diffusion interne seule. C'est donc par la variation des conditions opératoires, ici, de la vitesse, que l'on peut discerner l'étape limitante. La diffusion que l'on mesure est une diffusion globale résultant à la fois du transfert externe puis du transfert interne. On observe que, jusqu'à une certaine vitesse, le coefficient de diffusion croît avec la vitesse d'écoulement. Au dessus de cette vitesse, la cinétique de diffusion est indépendante de la vitesse d'écoulement. C'est à partir de cette vitesse seuil que l'on peut considérer le transfert externe comme négligeable. On peut alors assimiler le coefficient de diffusion mesuré au coefficient de diffusion interne. Ces conditions de vitesse correspondent également à une très faible importance des effets hydrodynamiques.

Nous avons présenté certaines des techniques expérimentales utilisées pour quantifier la diffusion, ce qui revient à déterminer le coefficient de diffusion effectif. Le choix d'une méthode parmi d'autres, comme le souligne très justement **CUI (1989)**, doit être adapté aux objectifs poursuivis. Il est évident que la détermination de la diffusion dans des conditions de régime permanent, citons la méthode de **WICKE et KALLENBACH (1941)** en diffusion gazeuse, est une mauvaise représentation du phénomène de diffusion qui se produit lors du transfert de soluté dans une colonne. En effet, dans ce cas, le gradient de concentration entre la phase contenant le soluté et la phase sans soluté est, dans les conditions expérimentales classiques, maximale en début d'expérience pour s'annuler en fin d'expérience qui coïncide avec l'obtention de l'équilibre de concentration entre les deux phases. De même, il convient de travailler avec une agitation importante pour vérifier l'homogénéité de concentration du milieu, inhérente au modèle de diffusion et travailler en condition de transfert externe non limitant. **Dans les chapitres suivants, le**

coefficient de diffusion en milieu poreux sera appelé coefficient de diffusion effectif. Il sera toujours défini comme le rapport du coefficient moléculaire en eau libre du soluté considéré sur le facteur de tortuosité du milieu poreux.

CHAPITRE II

LE MODELE A FONCTION DE FORME

I. ETAT DES LIEUX EN MATIERE DE MODELISATION

La modélisation du transfert de solutés en milieu poreux structuré est l'objectif commun à de nombreuses disciplines telles l'ingénierie chimique, la science du sol, l'hydrologie etc... Malgré l'abondance de publications en matière de modélisation de transfert de solutés, les essais de validation sur un milieu structuré artificiel ou naturel ont été peu nombreux. Nous présentons, dans ce chapitre, un état des lieux sur les principales approches qui ont été proposées ou mises en œuvre pour la modélisation du transfert de substances dissoutes en milieu poreux structuré. En particulier, le champ de validité de chaque approche sera examiné. Nous présentons ensuite le modèle que nous avons développé ainsi que les grandes lignes de la résolution des équations. Le détail des calculs est donné en annexe. On montre, par la suite, la similitude de ce modèle avec ceux développés dans le cadre de la chromatographie linéaire. Enfin, le modèle est comparé à des solutions analytiques pour s'assurer de la qualité des calculs et de l'implantation sur ordinateur des algorithmes retenus. Une analyse de sensibilité est aussi présentée.

I.1 MODELES PRENANT EN COMPTE UNE SEULE PHASE MOBILE

Dans cette famille de modèles, toute l'eau du milieu est supposée participer au transport qui est généralement décrit par l'équation de convection—dispersion. Dans le cas d'un soluté adsorbé et sous hypothèse d'équilibre instantané entre le soluté adsorbé et le soluté en phase aqueuse, cette équation porte le nom de "Local Equilibrium Assumption model" que nous noterons modèle de l'Hypothèse d'Equilibre Local. Ce modèle a été initialement utilisé pour simuler le transfert en milieu homogène. Très simple, il s'exprime à l'aide de la seule équation aux dérivées partielles (écrite sous forme adimensionnelle) suivante :

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (II-1)$$

où $R=1+\rho k/\epsilon$ est appelé le facteur de retard. Nous supposons donc qu'il ne peut y

avoir qu'un seul type de partage (partage linéaire), ce qui est une grosse restriction. Cette variable regroupe les effets capacitifs de la phase liquide et de la phase adsorbée, ϵ étant la porosité du milieu, ρ , la masse volumique apparente du milieu poreux sec et k , la constante d'équilibre. Dans le cas d'un soluté non adsorbé, R est égal à 1. C , T et Z sont les variables adimensionnelles pour, respectivement, la concentration, le temps et la profondeur. C est égal à c/c_0 . T est égal à vt/L . Z est égal à z/L . $Pe = vL/D_a$ est le nombre de Péclet dynamique de colonne, v , L et D_a sont, respectivement, la vitesse intersticielle, la longueur de la colonne et le coefficient de dispersion apparent. Le terme du premier ordre est la part convective du transfert. Le terme du deuxième ordre, terme dispersif, a été introduit par analogie au transport de soluté dans un tube capillaire (von ROSENBERG, 1956 ; PFANNKUCH, 1963). D'autres auteurs, ARONOFSKY et HELLER (1957), introduisent arbitrairement le terme du deuxième ordre pour rendre compte de l'étalement du front par rapport à un écoulement piston.

Ce modèle a l'avantage de posséder des solutions analytiques. Elles ont été données pour diverses conditions aux limites, cas de la colonne semi-infinie avec condition de potentiel à l'entrée (LAPIDUS et ADMUNDSON, 1952), avec condition de flux à l'entrée (LINDSTROM et al., 1967). Partant des principes de la mécanique des fluides à l'échelle d'un pore, GUPTA et al. (1981) montrent que le modèle H.E.L. ne peut être obtenu à l'échelle du volume représentatif qu'au moyen d'approximations et d'hypothèses mathématiques. SPOSITO et al. (1986) sont plutôt portés à conclure que cette approche génère un modèle mathématique possédant un nombre suffisant de paramètres pour décrire des courbes sigmoïdes.

Grâce à des expériences de déplacement miscible, NIELSEN et BIGGAR (1961), BIGGAR et NIELSEN (1962) ont été parmi les premiers à mettre en évidence certaines insuffisances de ce modèle. Pour un milieu saturé constitué de billes de taille uniforme, qualifié dans la littérature de milieu "homogène", les caractéristiques des courbes d'élution sont, en général, en accord avec la théorie (cf. Chapitre I) (PFANNKUCH, 1963). Cependant, en dehors de ce type idéal et également pour des conditions de non-saturation, les courbes d'élution expérimentales révèlent deux phénomènes qui ne sont pas reproduits par le modèle. Elles présentent, en début d'élution, une sortie précoce du soluté. La courbe d'élution passe à gauche du point d'abscisse, 1 volume de pore et d'ordonnée, la concentration réduite de 0.5. En fin d'élution, un retard de l'élution totale est observé. Cette dernière caractéristique se traduit graphiquement par la traînée de la courbe d'élution. Elle est désignée dans la littérature sous le terme *tailing* ou non-équilibre physique. Ce phénomène est attribué à l'existence de régions isolées de l'écoulement. Ainsi, des queues d'élution ont été observées sur des milieux non saturés (TURNER, 1958 ; NIELSEN et BIGGAR, 1961 ; DEANS, 1963 ; COATS et SMITH, 1964). Des queues

d'élution ont été également relevées en milieu agrégé (BIGGAR et NIELSEN, 1962 ; GREEN et al., 1972 ; Mac MAHON et THOMAS, 1974). En milieu non saturé, quelques expériences montrent que la traînée est plus importante lorsque la vitesse diminue (BIGGAR et NIELSEN, 1962 ; VILLERMAUX et van SWAAY, 1969 ; SKOPP et WARRICK, 1974).

Toutefois, ce qui peut paraître contradictoire, ces phénomènes ont été reproduits dans une certaine limite par le modèle H.E.L.. Ceci est obtenu moyennant le calage de deux paramètres. Précisons que, pour confronter le modèle avec des résultats expérimentaux, deux paramètres, au maximum, peuvent être calés. Selon les auteurs, il s'agit de R et Pe (NKEDI-KIZZA et al., 1983 ; SCHULIN et al., 1987 ; SEYFRIED et RAO, 1987 ; JARDINE et al., 1989). R est calé si le soluté s'adsorbe ou éventuellement présente de l'exclusion anionique. S'agissant d'un soluté non adsorbé, on peut caler vitesse et dispersion. Les deux, toutefois, sont souvent corrélées (HAYOT, 1989 ; JARDINE et al., 1989). SCHULIN et al. (1987) ont étudié le mouvement du tritium et du chlore dans des colonnes de sol pierreux non perturbé et non saturé. Ils obtiennent, à l'issue de leur expérimentation, des courbes similaires à celles obtenues sur milieu "homogène". Constatant de bons ajustements avec ce modèle par calage de R et Pe , ils concluent à l'adéquation du modèle, qui semble, selon eux, capable de modéliser correctement le transfert en milieu non-perturbé lorsque le non-équilibre physique est peu important. Des résultats similaires ont été obtenus sur des gros monolithes de sol non remanié (HAYOT, 1989).

En fait, ce n'est pas tant la qualité des ajustements (meilleure corrélation possible entre résultats expérimentaux et résultats simulés) mais bien la signification physique des paramètres et leur relation avec les caractéristiques du milieu qui importent. Tout d'abord, on note que de bons ajustements obtenus sur des milieux structurés, conduisent à l'estimation d'une dispersion anormalement élevée par rapport à celle que l'on peut attendre pour ce type de milieu. Ainsi, de SMEDT et WIERENGA (1984) remarquent que les courbes d'élution obtenues sur des colonnes de billes de verre non saturées sont bien reproduites par le modèle. Cependant, le coefficient de dispersion issu du calage est 20 fois plus élevé que celui qui est calé pour le même milieu dans des conditions de saturation. Les travaux de CASSEL et al. (1974) mettent en évidence l'augmentation du coefficient de dispersion calé si l'on passe de colonnes de sol perturbé à des colonnes de sol non perturbé. Les mêmes tendances sont relevées par COATS et SMITH (1964) et HAYOT (1989). Pour l'ensemble de ces cas, il semble qu'une partie de l'eau contenue dans le milieu ne participe pas à l'écoulement. Un autre exemple montre comment le calage de plusieurs paramètres peut compenser de mauvaises prédictions. NKEDI-KIZZA et al. (1983) remarquent que pour décrire correctement, avec ce modèle, des expériences de transfert de tritium et de

chlore dans des colonnes d'agrégats, les paramètres Pe et R sont de purs paramètres de calage sans aucune signification physique. Le nombre de Péclet dynamique de colonne obtenu est très petit ce qui indique une très grande dispersivité du milieu. Le facteur de retard est trouvé inférieur à 1, indiquant une exclusion apparente. Ces remarques illustrent que le calage d'un deuxième paramètre est un moyen de compenser une mauvaise estimation de la dispersion. En raison de sa simplicité, le modèle H.E.L. a été utilisé pour traiter du transfert sur de petites surfaces au terrain (**van de POL et al., 1977 ; JARDINE et al., 1989**). A cette échelle, le modèle présente des limitations. **JARDINE et al. (1989)** notent que, moyennant le calage de la vitesse et du coefficient de dispersion pour l'ion nitrate, du nombre de Péclet dynamique de colonne et du facteur de retard pour l'ion bromure et le magnésium, ce modèle restitue correctement, à une profondeur donnée, l'évolution de la concentration avec le temps. En revanche, pour un temps donné, il ne permet pas de restituer un profil de concentration. Les valeurs élevées du coefficient de dispersion apparent sont le signe d'écoulements préférentiels qui ne peuvent être pris en compte dans ce modèle que par l'intermédiaire de ce coefficient.

Ces constatations remettent en cause la signification physique du coefficient de dispersion du modèle H.E.L. Plusieurs modèles et/ou hypothèses ont été avancés pour simuler et/ou expliquer ces anomalies de comportement.

On a tenté d'attribuer la déviation des courbes expérimentales par rapport à la courbe symétrique classique à l'existence d'une distribution de diamètres de pores. Elle se traduit par l'existence d'une distribution de vitesses. Celles-ci sont fonctions du carré du rayon des pores. Une des premières approches fut de considérer le sol comme un amas de capillaires cylindriques de différents rayons, parallèles et non connectés (**LINDSTROM et al., 1971**). Ce modèle repose sur l'hypothèse d'un écoulement résultant d'écoulements parallèles, individuels et indépendants qui correspondent à différents temps de séjour du soluté dans le milieu. Dans le cas de la dispersion seule, **SAXENA et al. (1974)** obtiennent une bonne adéquation entre le modèle et les expériences. Par la suite, **RAO et al. (1976)** ont testé la capacité du modèle à reproduire les courbes d'élution sur deux sols agrégés. Ils constatent que, pour tous les cas traités (apport ou lessivage en échelon ou en impulsion), les courbes simulées sont excessivement asymétriques et systématiquement décalées vers la gauche par rapport aux résultats expérimentaux. Cette non-adéquation du modèle est expliquée par l'existence d'un mélange de soluté entre tubes de courant parallèles qui n'est pas pris en compte dans le modèle. De la même façon, **JURY (1982), JURY et al. (1986)** ont proposé un modèle à fonction de transfert qui considère une distribution continue de tailles de pores ou encore une distribution continue des vitesses intersticielles. Comme le soulignent **SALEH et al. (1990)**, ce modèle est difficilement utilisable car il nécessite la détermination de la distribution de tailles de pores, mesure très dépendante de la méthode

utilisée. De plus, la fonction de transfert dépend de la profondeur (milieux stratifiés), des conditions aux limites et des conditions initiales. Ce modèle ne peut donc pas être utilisé hors de son domaine de calage.

Dans une autre approche, les pores du milieu sont divisés en macropores et micropores (PASSIOURA, 1971). Le mouvement du soluté est régi par la convection et la dispersion dans les macropores. La diffusion est le seul mécanisme de transport dans les micropores. D'un point de vue mathématique, l'équation utilisée est l'équation de convection–dispersion dans laquelle est introduit un terme puits–source. Par des traitements mathématiques, ce terme est incorporé dans le coefficient de dispersion. Ce dernier s'écrit alors comme la somme d'un terme dispersif pur et d'un terme dispersif dû à la diffusion de soluté dans les agrégats. Le coefficient de dispersion s'exprime à l'aide de la relation suivante :

$$D_a = D_m + \frac{(1-\phi) v^2 a^2}{15 D_e} \quad (II-2)$$

où D_m est le coefficient de dispersion de la région inter–agrégats, ϕ est le pourcentage de teneur en eau dans la région inter–agrégats, v est la vitesse intersticielle, a est le rayon des agrégats et D_e est le coefficient de diffusion dans les agrégats (D_0/τ). La formule (II–2) est valide pour des temps suffisamment longs par rapport au temps caractéristique de diffusion dans les agrégats.

Même en utilisant ce coefficient de dispersion, le modèle H.E.L. ne peut décrire correctement l'élution précoce du soluté en raison de l'hypothèse de base qui considère toute la phase aqueuse mobile. En revanche, il met en évidence les limites de validité de l'utilisation d'un coefficient de dispersion apparent. En prenant l'hypothèse d'équilibre entre les agrégats et la région inter–agrégats, hypothèse de base du modèle H.E.L., la zone de validité de ce modèle est déterminée par la condition suivante (ROSE et PASSIOURA, 1971 ; PASSIOURA et ROSE, 1971a ; RAO et al., 1980) :

$$\frac{(1-\phi) D_e L}{a^2 v} > 0.3 \quad (II-3)$$

Pour des agrégats sphériques, PARKER et VALOCCHI (1986) aboutissent à la même expression. Ils montrent que le modèle H.E.L. est valide lorsque la formule (II–3) est vérifiée. SARDIN et al. (1991) montrent que lorsque la dispersion hydrodynamique

apporte une contribution prédominante à l'étalement du soluté, l'hypothèse d'équilibre local est applicable. Il semble donc que la capacité du modèle à reproduire les résultats expérimentaux soit effective pour des milieux constitués de petits agrégats (milieux faiblement agrégés) et pour des vitesses d'écoulement faibles. Ces conditions correspondent à un quasi-équilibre du soluté dans le milieu. Le temps de séjour du soluté dans le milieu est grand devant le temps de diffusion dans une éventuelle phase immobile.

Il est actuellement admis, en milieu structuré et en milieu non saturé, la non-uniformité de l'écoulement à l'échelle macroscopique (TSOTSAS et SCHLUNDER, 1988). Certaines zones présentent des vitesses d'écoulement très élevées. D'autres, en revanche, ont des vitesses quasiment nulles. C'est typiquement le cas d'un milieu structuré où seule l'eau contenue dans la macroporosité se déplace alors que l'eau localisée dans la microporosité est quasiment immobile. Il semble donc qu'une modélisation plus prédictive doive impérativement tenir compte de la présence d'eau mobile et immobile. En tant qu'outil pour reproduire des courbes expérimentales, le modèle H.E.L. peut convenir dans un certain nombre de cas. Quant à l'interprétation des paramètres et de leur utilisation, il serait prudent de la limiter au stade qualitatif d'autant plus qu'aucune détermination indépendante du paramètre coefficient de dispersion, tel qu'il est défini dans cette approche, ne peut être réalisée.

I.2 MODELES PRENANT EN COMPTE DEUX PHASES EN NON-EQUILIBRE PHYSIQUE

Un autre type de modèles de transfert a donc été introduit pour mieux rendre compte de l'asymétrie des courbes d'élution (sortie précoce de l'effluent en début d'élution et traînée en fin d'élution). Leur caractéristique commune est de considérer, dans le système, l'existence de deux régions aqueuses distinctes :

- 1) Une région désignée comme la **région de l'eau mobile** dans laquelle le transport du soluté s'effectue par convection et dispersion.
- 2) L'autre région désignée comme la **région de l'eau immobile** où la diffusion est le seul processus de transfert.

DANKWERTS (1953) a été le premier à suggérer qu'une phase d'eau immobile pouvait être à l'origine d'un comportement anormal. Cette ségrégation de la phase aqueuse

permet de répondre aux problèmes soulevés par les déviations observées. Puisque seule une partie de l'eau est mobile, la vitesse d'écoulement peut dépasser largement la vitesse moyenne calculée en supposant que toute l'eau est mobile. L'élution précoce observée est ainsi élucidée. Considérons qu'initialement le milieu ne contienne pas de soluté et qu'il existe des régions d'eau ne participant pas à l'écoulement. Comparativement à un milieu où toute l'eau serait mobile, il faut apporter un plus grand volume de solution tracée pour obtenir la saturation de ces régions en soluté. Cela se manifeste par un retard à l'élution complète. Puisqu'une partie de la porosité ne peut être atteinte qu'après diffusion, le soluté est considéré en état de non-équilibre physique dans le milieu. Cette situation est, par conséquent, appelée non-équilibre physique (NIELSEN et al., 1986).

On peut distinguer alors les diverses approches en fonction des hypothèses choisies. Elles concernent la localisation de la phase immobile et son couplage avec la phase mobile du point de vue de l'échange de soluté. Nous allons successivement aborder l'approche où aucune hypothèse n'est faite sur la géométrie de la phase immobile et où l'échange est modélisé par une équation du premier ordre (COATS et SMITH, 1964 ; SKOPP et WARRICK, 1974 ; van GENUCHTEN and WIERENGA, 1976 ; NKEDI-KIZZA et al., 1983 ; SCHULIN et al., 1987). Dans un deuxième temps, nous envisagerons les approches fondées sur une représentation géométrique simple des régions d'eau immobile pour lesquelles le transfert entre phases est calculé à partir des solutions de l'équation de diffusion (ROSEN, 1952 ; BABCOCK et al., 1966 ; PELLET, 1966 ; RAO et al., 1980a ; RASMUSON et NERETNIEKS, 1980). Enfin, le dernier paragraphe sera consacré à une approche qui prend en compte, en plus de ces phénomènes, l'effet d'une distribution de tailles d'agrégats.

I.2.1 Modèles du premier ordre

Dans ces modèles, aucune hypothèse n'est faite sur la localisation, la forme et l'emprise exactes des régions d'eau immobile. Le sol est assimilé à un multicontinuum solide – eau mobile – eau immobile. L'échange de soluté est modélisé par une équation différentielle du premier ordre. Celle-ci postule que le transfert de masse par diffusion est proportionnel, via le coefficient α , à la différence de concentration entre les deux phases aqueuses. Nous supposons que l'adsorption est instantanée et que la fonction de partage est linéaire. L'équation d'échange s'écrit :

$$[\epsilon_{im} + (1-f)\rho K] \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha(c_m - c_{im}) \quad (II-4)$$

Le transport convectif—dispersif, limité aux régions d'eau mobile, vérifie l'équation :

$$(\epsilon_m + f\rho K) \frac{\partial c_m}{\partial t} + [\epsilon_{im} + (1-f)\rho K] \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \epsilon_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \epsilon_m v_m \frac{\partial c_m}{\partial z} \quad (II-5)$$

les indices m et im se rapportent respectivement aux phases mobile et immobile. c , t et z sont la concentration, le temps et la profondeur. α est le coefficient de transfert entre les deux phases (s^{-1}). ϵ_{im} est la teneur en eau de la phase immobile. f est la fraction de sites d'adsorption dans la phase mobile. ρ est la masse volumique des agrégats. K est la constante d'équilibre. D_m est le coefficient de dispersion hydrodynamique et v_m est la vitesse dans la phase mobile.

En introduisant les variables adimensionnelles suivantes :

$$\begin{aligned} T &= v_m t \phi / L \\ Z &= z / L \\ R_m &= 1 + \rho f K / \epsilon_m \\ R_{im} &= 1 + (1-f)\rho K / \epsilon_{im} \\ R &= 1 + \rho f K / \epsilon_{tot}, \text{ avec } \epsilon_{tot} = \epsilon_{im} + \epsilon_m \\ \phi &= \epsilon_m R_m / \epsilon_{tot} R \\ C_m &= c_m / c_0 \\ C_{im} &= c_{im} / c_0 \\ Pe &= v_m L / D_m \\ \omega &= \alpha L / v_m \epsilon_m \end{aligned}$$

le système précédent devient :

$$(1-\phi)R \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \omega(C_m - C_{im}) \quad (II-6)$$

$$\phi R \frac{\partial C_m}{\partial T} + (1-\phi)R \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_m}{\partial Z} \quad (II-7)$$

C , T et Z sont les variables adimensionnelles pour respectivement la concentration, le temps et la profondeur. Pe est le nombre de Péclet dynamique de colonne. ω est le

coefficient adimensionnel de transfert de masse entre les deux phases.

Les solutions analytiques des équations (II-6) et (II-7) sont données pour des conditions aux limites variées. Elles ont été obtenues pour une colonne infinie par COATS et SMITH (1964) et par VILLERMAUX et van SWAY (1969) pour un apport de type impulsion, par van GENUCHTEN et WIERENGA (1976) pour une colonne infinie avec l'hypothèse de concentrations initiales nulles. Elles ont été généralisées au cas du milieu fini par BENNET et GOODRIDGE (1970) et semi-infini par de SMEDT et WIERENGA (1979).

Il apparaît que la prise en compte d'un échange de soluté entre deux phases aqueuses permette de mieux décrire le transfert de soluté en milieu structuré agrégé et en milieu non saturé, cas pour lesquels les modèles à une seule phase aqueuse montrent leurs limitations. Après calage des quatre paramètres : ϕ , R , Pe et ω , une bonne adéquation des résultats du modèle avec les courbes expérimentales est obtenue pour le tritium et un pesticide (l'acide 2-4-5 trichlorophénoxyacétique) sur des agrégats de $2 \cdot 10^{-3}$ à $6 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre (van GENUCHTEN et WIERENGA, 1977a et 1977b), pour le tritium et l'ion bromure sur des agrégats de $5 \cdot 10^{-4}$ à $4.7 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre (NKEDI-KIZZA et al., 1983). De bons résultats, en calant les mêmes paramètres, ont également été relevés en milieu non saturé formé de billes de verre de $8 \cdot 10^{-5}$ m de diamètre (de SMEDT et WIERENGA, 1984) et sur du sable grossier (GAUDET et al., 1977).

Cependant, RAO et al. (1980a) remarquent de moins bons ajustements aux vitesses élevées sur des milieux agrégés artificiels. De même, HAYOT (1989), travaillant sur des cubes de sol non remanié, constate de mauvais ajustements entre valeurs expérimentales et simulées. Sur ce milieu fortement structuré, le modèle est incapable de rendre compte de l'existence de chemins préférentiels identifiés à des trous de vers et à des fissures. Pour ces deux exemples, il faut noter que le modèle du premier ordre donne de meilleurs résultats que le modèle H.E.L. sans toutefois modéliser correctement le transfert dans un tel milieu.

La façon dont est modélisée l'interaction entre les deux phases aqueuses est certainement une des origines des faiblesses des modèles du premier ordre. L'autre peut être l'hypothèse d'un écoulement de type convectif-dispersif dans la phase mobile. La modélisation du non-équilibre physique par une équation du premier ordre suppose implicitement l'hypothèse d'uniformité de la concentration dans les deux phases aqueuses à un niveau donné. C'est une hypothèse forte pour la phase immobile. Elle implique la réalisation d'une homogénéisation rapide de la concentration à l'intérieur des régions d'eau immobile quand un changement de concentration se produit à l'interface eau mobile – eau immobile. La représentation de l'échange entre phases par une cinétique du premier ordre est une bonne approximation dans le cas d'un échange radial entre la matrice et des macropores cylindriques (van GENUCHTEN et al., 1984). Elle l'est également lorsque le temps de séjour dans la colonne est grand devant le temps de diffusion (par exemple, avec

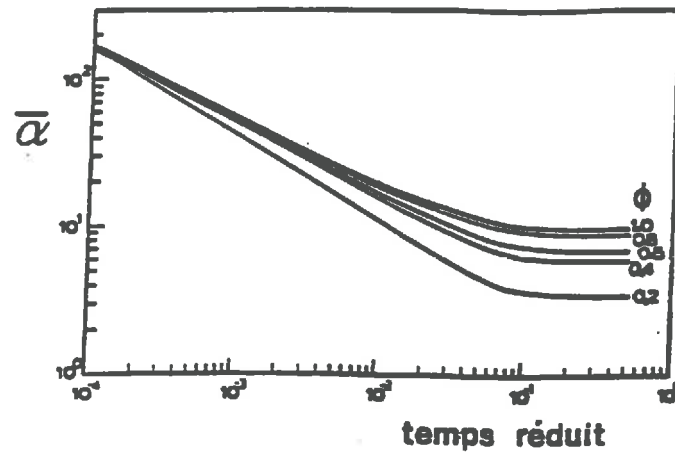


Figure 1. Evolution du coefficient de transfert de masse adimensionnel, $\bar{\alpha}$, en fonction du temps réduit pour différentes valeurs de la proportion d'eau mobile. (Tiré de RAO et al., 1980b).

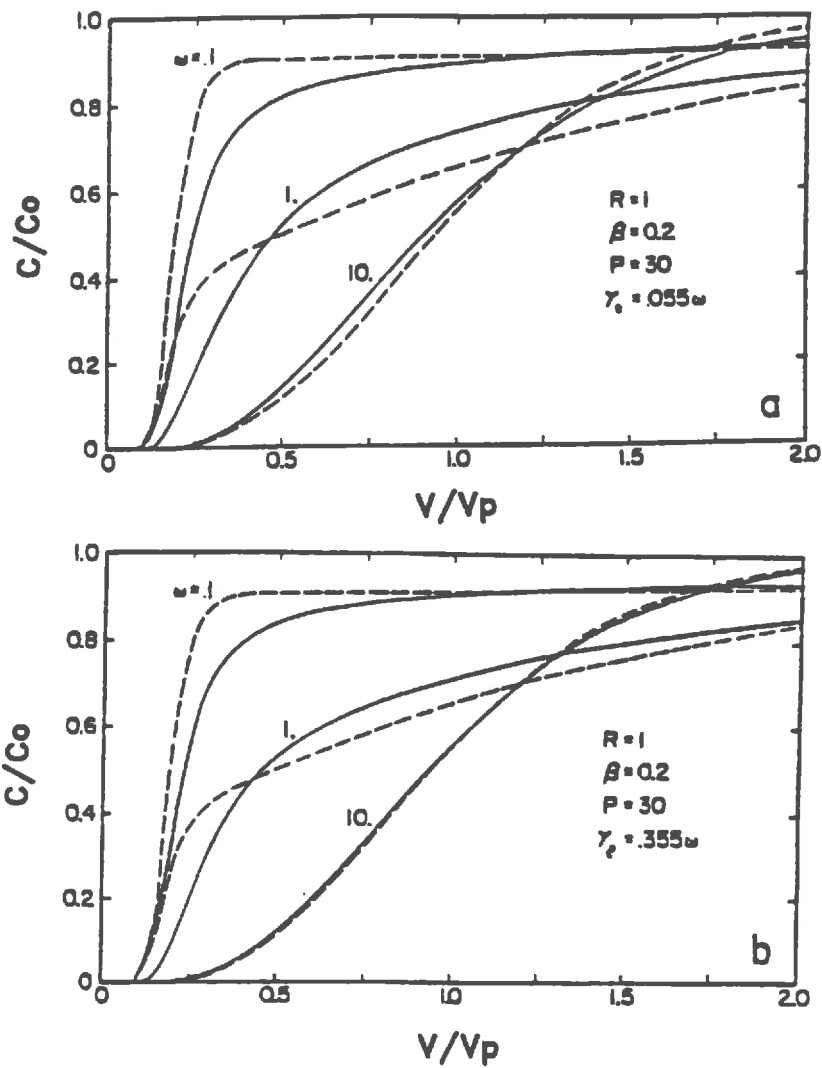


Figure 2. Courbes d'élution obtenues avec le modèle du premier ordre (tirets) et courbes exactes (traits pleins) pour (A) un agrégat sphérique et (B) un vide rectangulaire. Les courbes sont données pour différentes valeurs du coefficient d'échange adimensionnel (ω). (Tiré de van GENUCHTEN, 1985a).

de très petits agrégats). Dans tout autre cas, l'approximation est grossière (SCHULIN et al., 1987). Elle peut être en partie compensée par un des paramètres du modèle, le coefficient de transfert de masse, α . RAO et al. (1980b) ont été les premiers à analyser ce paramètre de calage et à tenter de le relier aux caractéristiques du milieu. Ils ont montré que pour des systèmes de diffusion en batch, α dépendait non seulement de la taille et de la forme des agrégats mais aussi du temps. D'après la figure 1, la moyenne temporelle de ce coefficient, notée $\bar{\alpha}$, décroît au cours du temps pour atteindre une valeur asymptotique. Il est clair que pour des temps courts, le transfert entre phases est mal modélisé. Pour des systèmes avec écoulement, la dépendance de α avec les caractéristiques du milieu est plus complexe. NKEDI-KIZZA et al. (1983) ont montré la croissance de α avec la vitesse. En revanche, aucune relation simple ne peut être mise en évidence entre α et la taille des agrégats dans un système en écoulement.

van GENUCHTEN (1985a,b) a quantifié ce paramètre pour différentes géométries simples (cf. §I.1.2.2). Pour le cas particulier des agrégats sphériques, PARKER et VALOCCHI (1986) ont relié α aux caractéristiques du milieu en faisant coïncider les moments d'ordre 2 du modèle du premier ordre et du modèle avec agrégats sphériques. Ils trouvent la relation suivante :

$$\alpha = 15D_e/a^2 \quad (II-8)$$

où D_e est le coefficient de diffusion effectif, égal à D_0/τ , où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire et τ , le facteur de tortuosité du milieu.

Une expression identique a également été donnée par RAATS (1981, 1984). Il est important de remarquer que dans ce type de modèles, α est supposé être constant. Sa dépendance temporelle observée dans certaines conditions doit être interprétée comme la non-applicabilité de ce modèle pour ces cas.

En comparant les courbes données par le modèle du premier ordre avec celles données par des modèles géométriques, des conditions de validité du modèle ont pu être établies. van GENUCHTEN (1985a,b) montre que son modèle est une bonne approximation d'un modèle géométrique lorsque ω est supérieur à 10 (figures 2 et 3). On constate que les meilleures approximations sont obtenues pour le cylindre creux (figure 3). Pour PARKER et VALOCCHI (1986), le modèle du premier ordre est une bonne approximation des modèles géométriques si :

$$D_e L / v R_{im} a^2 > 0.3 \quad (II-9)$$

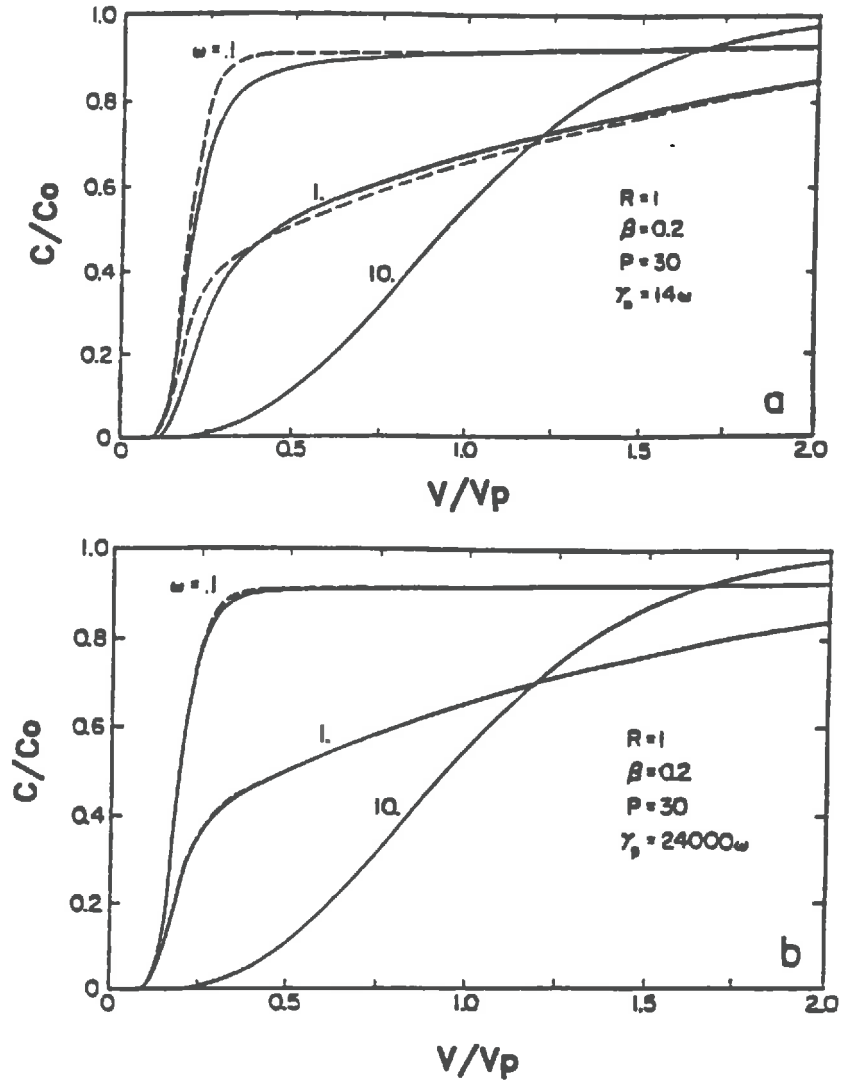


Figure 3. Courbes d'élution obtenues avec le modèle du premier ordre (tirets) et solutions exactes (traits pleins) générées avec modèle du macropore cylindrique pour 2 valeurs de ξ_0 (rapport du diamètre externe sur le diamètre interne du cylindre) et différentes valeurs du coefficient d'échange adimensionnel (ω). Les relations entre γ_s et ω et γ_p et ω peuvent être trouvées dans van GENUCHTEN (1985a). (Tiré de van GENUCHTEN, 1985a).

où R_{im} est le facteur retard pour la phase immobile.

RAGHAVAN et RUTHVEN (1985) trouvent la condition :

$$D_e L / v a^2 > 10 \quad (II-10)$$

Ces formules résultent de la comparaison graphique entre la solution donnée par le modèle du premier ordre et celle donnée par le modèle de transfert avec agrégats sphériques. Les zones de validité sont définies de façon assez empirique. Selon que l'on regarde la réponse à un échelon ou à une impulsion, ces conditions sont plus ou moins restrictives.

De par son formalisme et les résultats obtenus, cette approche constitue une analyse plus fine du système physique et permet, par conséquent, de traiter correctement un plus grand nombre de cas que le modèle H.E.L.. Il faut noter qu'en présence d'adsorption, il existe des cas où le modèle H.E.L. donne de meilleures approximations que le modèle du premier ordre (**PARKER et VALOCCHI, 1986**). La modélisation de l'échange entre phases à l'aide d'un processus du premier ordre n'est valide que si l'épaisseur des zones stagnantes est suffisamment petite relativement au temps qu'il faut pour obtenir l'équilibre dans ces zones. Lorsque ce modèle est utilisé en dehors de ces conditions, le coefficient de transfert de masse entre les deux phases aqueuses apparaît comme un paramètre "boite noire" qui dépend non seulement de la géométrie de l'espace poral, du coefficient de diffusion du soluté, de l'étendue de la région d'eau immobile mais aussi du changement de profil de concentration dans la région immobile (**SCHULIN et al., 1987**).

1.2.2 Modèles fondés sur une description géométrique des régions d'eau immobile

Plus détaillée mais aussi plus complexe se révèle être la modélisation fondée sur une description géométrique des régions d'eau immobile. Celles-ci sont supposées être localisées dans les agrégats. Le non-équilibre physique peut, à cause de cette hypothèse, être explicitement décrit à l'aide de la loi de la diffusion.

Parmi les formes géométriques simples, la forme sphérique est la plus utilisée (**RAO et al., 1980b** ; **RASMUSON et NERETNIEKS, 1980** ; **CRITTENDEN et al., 1986** ; **FONG et MULKEY, 1989**). Elle donne le système le plus facile à résoudre. Les formes

cylindriques (PELLET, 1966) ou rectangulaires (SCOTTER, 1978 ; van GENUCHTEN, 1985a et b) ont également été étudiées. Des approches similaires sont employées pour traiter des milieux fissurés où la matrice poreuse entre les fissures est assimilée à un bloc rectangulaire (TANG et al., 1981 ; SUDICKY et FRIND, 1982) ainsi que pour des milieux à écoulement préférentiel comme le modèle du pore cylindrique de van GENUCHTEN et al. (1984).

Si l'on se place dans le cas où la phase immobile est localisée dans des agrégats sphériques, le transfert de soluté est gouverné par la loi de diffusion exprimée en coordonnées sphériques :

$$R_{im} \frac{\partial C_r}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_r}{\partial r} \right] \quad r \in [0, a] \quad (II-11)$$

a étant le rayon d'une sphère, C_r , la concentration locale à l'intérieur d'une sphère.

La concentration moyenne dans les sphères est donnée par la relation :

$$C_{im}(z, t) = \frac{3}{a^3} \int_0^a r^2 C_r(z, r, t) dr \quad (II-12)$$

Remarquons que, selon la condition que l'on choisit à la périphérie des sphères, divers types de couplages sont possibles. RAO et al. (1980a) considèrent qu'il y a continuité de la concentration à l'interface agrégat – porosité inter-agrégats ou encore à l'interface phase mobile – phase immobile.

Dans le domaine de l'ingénierie chimique, beaucoup d'auteurs font l'hypothèse qu'un film d'eau immobile entoure les particules poreuses et limite la diffusion du soluté vers la phase immobile. Le transport à travers ce film est modélisé par une équation du premier ordre (ROSEN, 1952 ; BABCOCK, 1966 ; RASMUSON et NERETNIEKS, 1980 et 1981 ; CRITTENDEN et al., 1986 ; NICOUD et SCHWEICH, 1989).

Cette approche présente l'avantage de traiter le non-équilibre physique d'une façon plus détaillée qu'elle ne l'est dans le modèle de van GENUCHTEN et WIERENGA (1976). L'hypothèse de forme géométrique simple des agrégats (sphère, cylindre, cube ou plaquette) permet, en plus, de faciliter la résolution mathématique du problème. Cependant, un milieu agrégé naturel peut-il toujours être approché de la sorte et si oui, peut-on estimer l'erreur d'approximation ? Pour répondre à cette question, trois questions préalables doivent être posées :

1) Un agrégat peut-il être considéré comme homogène et quelle est l'influence possibles de sous-structures ?

On sait que les agrégats présentent une distribution de tailles de pores. VILLERMAUX (1987, 1990) a traité le cas de la double porosité en série. L'agrégat est composé de sous-particules microporeuses connectées à une réseau de macropores. Cette représentation est utilisée pour représenter la diffusion dans les zéolithes. Cela soulève le problème de l'hypothèse d'un milieu effectif pseudo-homogène, en particulier du bien fondé de l'existence d'un coefficient de diffusion effectif. Cette notion est de plus en plus remise en question. Il apparaît clairement qu'en diffusion gazeuse, cette hypothèse conduise à des valeurs de la diffusivité effective qui, selon les méthodes de mesure, varient sur plusieurs ordres de grandeur (CUI, 1990).

2) Vis-à-vis de la diffusion, un agrégat naturel peut-il être assimilé à une particule de forme simple ?

A ce sujet, aucune étude ne semble avoir été faite puisque tous les auteurs assimilent les agrégats à des agrégats de forme géométrique simple. Ils testent, uniquement, l'approximation faite lors du passage d'une forme géométrique simple à une autre, sachant que la résolution de l'équation de diffusion est la plus simple pour une sphère. Pour des expériences en batch, des agrégats cubiques ont été approchés par des agrégats sphériques. Le rayon de la sphère est choisi tel que le volume du cube et celui de la sphère équivalente soient égaux (RAO et al., 1982). Cette équivalence est faite d'après la géométrie plutôt qu'à l'égard de la diffusion. De bons résultats sont obtenus en raison du calage du coefficient de diffusion, calage compensant l'erreur faite. van GENUCHTEN (1985a) a proposé une méthode qui transforme n'importe quel agrégat de forme simple en sphère équivalente vis-à-vis de la diffusion. Il a défini un **facteur de forme**, coefficient multiplicateur, tel qu'à un temps donné, la concentration moyenne dans les agrégats soit la même pour les deux formes géométriques considérées. Ce facteur est arbitrairement calculé en égalisant les temps pour lesquels une concentration moyenne égale à 0.5 est atteinte. La figure 4 illustre, pour différentes géométries simples (cylindre creux, fissure plane, sphère), la variation nécessaire du facteur de forme avec la concentration pour que l'équivalence soit parfaite entre le modèle du premier ordre et un modèle géométrique. L'inconvénient de cette méthode est que le facteur de forme est, en fait, une fonction de la concentration donc une fonction du temps. D'après la figure 4, le prendre constant conduit à une approximation assez correcte pour le cylindre creux ($\xi=100$). Cela n'est plus vrai pour la sphère.

3) Pour des agrégats de même forme, une population d'agrégats de différentes tailles (caractéristique d'un milieu naturel) peut-elle être approchée par une population uniforme

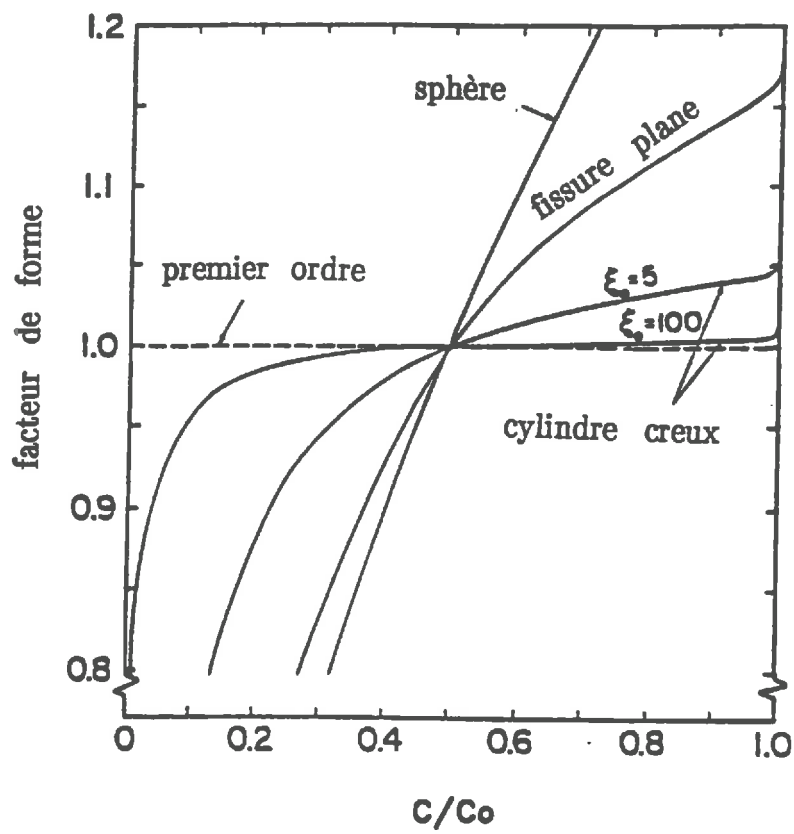


Figure 4. Effet de la concentration moyenne sur le facteur de forme utilisé dans un modèle du premier ordre "équivalent" aux modèles géométriques. Les relations sont présentées pour diverses géométries. (Tiré de van GENUCHTEN, 1985a).

et comment obtenir cette dernière ? Nous allons analyser dans la suite, l'influence de la prise en compte de cette caractéristique sur le transfert d'un soluté.

I.2.3 Prise en compte de la distribution de tailles d'agrégats

Les premières études se sont intéressées à l'influence de la distribution de tailles d'agrégats sur le prélèvement du soluté en batch (RUTHVEN et LOUGHLIN, 1973 ; RAO et al., 1982 ; COONEY et al., 1983). Les effets de la distribution de tailles d'agrégats ont été également envisagés pour le transfert de soluté en colonne (RASMUSON, 1985a) et plus récemment, par FONG et MULKEY (1989, 1990).

I.2.3.1 Etudes en batch

RAO et al. (1982) ont, pour des expériences de diffusion conduites en batch, tenté de modéliser une population de deux tailles de sphères à l'aide d'une population uniforme. Supposant que les deux types de sphères ont même porosité et même coefficient de diffusion, ils proposent deux procédures pour définir un rayon moyen. Remarquant que la cinétique de diffusion dépend du rapport D_e/a^2 , ils cherchent à pondérer les rayons par ce facteur. Ils définissent alors un premier rayon moyen par la formule :

$$\bar{a} = \left[\sum_{i=1}^N (V_i/V_t) a_i^{-2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (II-13)$$

où a_i , V_i/V_t sont respectivement le rayon le pourcentage en volume pour la classe i . D'autre part, un autre rayon moyen peut être défini, plus simplement, par :

$$\bar{a} = \sum_{i=1}^N (V_i/V_t) a_i \quad (II-14)$$

Pour le mélange de deux tailles de sphères de $4.3 \cdot 10^{-3}$ m et $7.5 \cdot 10^{-3}$ m, le rayon

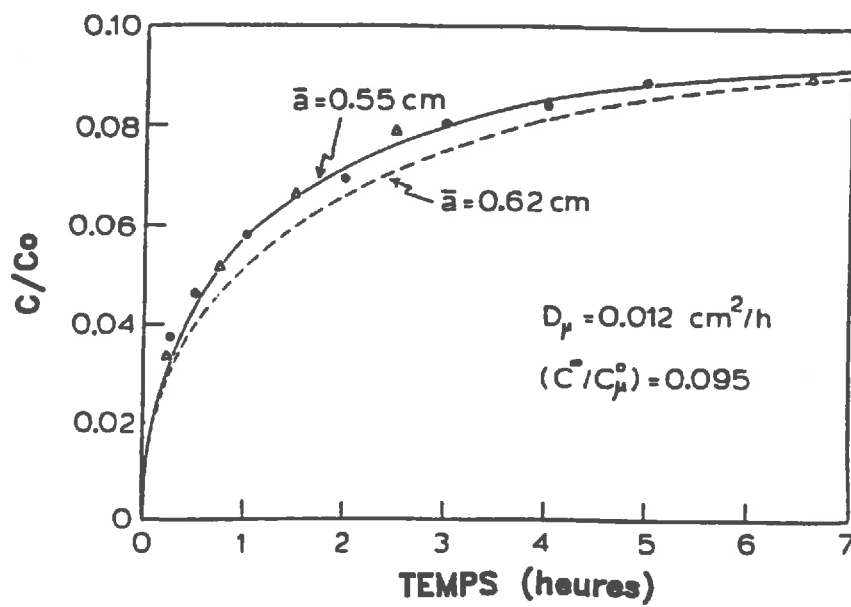


Figure 5. Diffusion de ^{36}Cl à partir d'un mélange d'agrégats sphériques de tailles différentes. Deux séries de données expérimentales (ronds et triangles) sont tracées ainsi que deux prédictions du modèle correspondant à deux valeurs du rayon moyen. (Tiré de RAO et al., 1982).

calculé avec (II-13) donne un bien meilleur ajustement, avec le modèle de diffusion dans des agrégats sphériques, que celui calculé avec (II-14) (figure 5).

Ces mêmes auteurs ont voulu également reproduire la cinétique de diffusion d'un mélange d'agrégats cubiques. Pour cela, chaque cube, d'arête de longueur l , est remplacé par sa sphère équivalente, de rayon a , sur la base de l'égalité des volumes, à l'aide de la formule :

$$a = l \left[\frac{3}{4\pi} \right]^{1/3} = 0.6203l \quad (II-15)$$

Pour des agrégats cubiques, les ajustements obtenus sont bons sauf aux temps longs. Le rayon équivalent est calculé, pour chaque taille de cube, avec la formule (II-13) puis par (II-15) pour le mélange. A la différence du mélange de sphères, un coefficient de diffusion unique est ajusté pour donner le meilleur ajustement avec chaque taille de cube. De cette façon, on ne peut conclure sur la qualité de l'équivalence car le coefficient de diffusion peut compenser l'erreur faite en approchant les cubes par des sphères.

1.2.3.2 Etudes en colonne

Les travaux sur colonne de **RASMUSON (1985a)** ont eu pour objectif, l'étude de l'effet d'une distribution de tailles d'agrégats sur les courbes d'élution. Ils ont comparé trois distributions gaussiennes de variance croissante (G1, G2 et G3) et deux distributions log-normales décentrées vers les petits agrégats de variance croissante (L1, L2). La distribution uniforme est prise comme référence. Ces quatre distributions ont le même rayon moyen en volume qui est aussi le rayon des agrégats de la distribution uniforme. Le début des courbes d'élution se classe dans l'ordre $U < G1 < G2 < L1 < G3 < L2$. S'agissant des distributions log-normales et comparativement à la distribution uniforme, on observe une déformation de la courbe d'élution et en particulier, une sortie retardée du soluté. Cela est très visible sur les distributions log-normales pour lesquelles les classes à petits agrégats sont en proportions élevées. La surface d'échange par unité de volume est plus importante que celle de la distribution uniforme. Elle induit un flux de soluté, diffusant dans la matrice, plus élevé. Pour la distribution gaussienne, en revanche, les surfaces d'échange par unité de volume sont très peu différentes de celles de la distribution uniforme. Les courbes d'élution sont, par conséquent, peu différenciées. Pour les milieux envisagés par **RASMUSON (1985a)**, constitués d'agrégats de taille micrométrique, les

différences entre distributions sont plus importantes pour les colonnes courtes qui correspondent à des temps de séjour courts dans le milieu. Les quatre distributions sont équivalentes du point de vue du volume poral offert au soluté et les agrégats se saturent rapidement. L'effet de la distribution de tailles d'agrégats est, de ce fait, annihilé aux grands temps de contact. Les différences sont accentuées lorsque l'on suppose l'existence d'un film externe. Suite à ces travaux, l'étude purement théorique de **FONG et MULKEY (1989)** a montré les mêmes tendances sur un milieu agrégé plus grossier. Ces auteurs ont utilisé un modèle de transfert dans des sphères avec prise en compte du transfert externe. Le diamètre moyen est défini par :

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} = 6 \frac{V}{A} \quad (II-16)$$

V et A sont le volume total et la surface totale de la distribution, n_i , le nombre d'agrégats de la classe i et d_i , le diamètre des agrégats de la classe i .

La distribution de tailles d'agrégats induit sur les courbes d'élution les effets suivants :

- 1) Les fractions fines de la distribution retardent le début de l'élution. En effet, elles présentent une surface d'échange importante et se saturent rapidement en soluté.
- 2) A l'inverse, les fractions les plus grosses retardent l'atteinte de l'équilibre. Elles présentent une surface d'échange plus petite et se saturent par conséquent lentement.

Dans d'autres travaux, ces auteurs ont montré que l'effet de la distribution de tailles d'agrégats augmente avec la vitesse d'écoulement. Aux vitesses élevées, lorsque le temps de séjour dans la colonne est petit vis-à-vis du temps caractéristique de diffusion, les courbes obtenues en utilisant un rayon moyen défini (1) par rapport au volume (**HAN et al., 1985**), (2) par rapport à la distribution granulométrique (**KLOTZ et al., 1980**) ou (3) par rapport à la moyenne quadratique (**PASSIOURA, 1971**) reproduisent mal les courbes obtenues en tenant compte de la distribution. L'utilisation de ces rayons moyens donne également des courbes très distinctes. Ceux-ci ont été introduits pour étudier l'influence de la distribution de tailles d'agrégats sur différents mécanismes de transfert. Ils dépendent donc du mécanisme considéré. **HAN et al. (1985)** ont étudié la dispersion hydrodynamique alors que **PASSIOURA (1971)** s'est intéressé à la diffusion dans les agrégats. On peut aussi citer **NICOUD et SCHWEICH (1991)** qui définissent un rayon moyen vis-à-vis du transfert interne et un rayon moyen vis-à-vis du transfert externe. En revanche, à des vitesses plus faibles, les ajustements sont bons. **FONG et MULKEY**

(1990) ont proposé une autre méthode de calcul pour identifier le ou les rayons moyens approchant la distribution. Cette méthode suppose l'égalité des variances entre la courbe résultant de la distribution et la courbe calculée avec le ou les rayons moyens. Lorsque le transfert externe n'est pas considéré, le rayon trouvé est le rayon quadratique moyen. Les auteurs présentent un exemple tiré des travaux de **KLOTZ et al. (1980)** où une distribution est correctement approchée à l'aide de trois rayons moyens c'est-à-dire à l'aide de trois classes d'agrégats. Toutefois, aucune indication n'est donnée sur le nombre de classes à considérer pour une distribution donnée.

Dans le cadre de la dynamique des systèmes, **VILLERMAUX (1987, 1990)** a introduit le concept de Distribution des Temps de Transfert (DTT). Il définit une fonction pour des sites en parallèle, chaque site étant caractérisé par sa constante de temps. A titre d'exemple, les sites peuvent être assimilés à des agrégats de différents rayons ou à des agrégats avec différents coefficients de diffusion. Une DTT peut donc représenter une distribution de tailles d'agrégats. **SARDIN et al. (1991)** ont montré l'effet d'une DTT sur la Distribution des Temps de Séjour (DTS). La figure 6 présente les résultats donnés par différents modèles sans considérer la DTT. Le modèle du premier ordre donne des résultats proches des résultats donnés par le modèle détaillé sauf dans le cas où le transfert interne est limitant (d). La figure 7 illustre que différentes DTT de même temps moyen t_M (de même diamètre quadratique moyen en poids) peuvent donner des courbes très différentes de la courbe à un site. L'allure de ces courbes laisse pressentir l'inadéquation d'un modèle à un site (à un rayon moyen) pour représenter des courbes d'élution obtenues sur un milieu présentant des propriétés distribuées. Dès lors que la moyenne et la variance des courbes est conservée, des modèles ignorant la DTT donneraient des courbes identiques. Les écarts observés ne sont donc explicables que par l'existence d'une DTT.

Hormis les mécanismes d'adsorption, l'étalement du soluté et son transfert dans un milieu poreux ont été considérés comme essentiellement régis par des mécanismes de transport convectif et dispersif. Par conséquent, la majorité des modèles sont issus de l'équation de convection-dispersion. Alors que les solutions de cette dernière se traduisent graphiquement par des courbes symétriques et sigmoïdes, de nombreuses courbes expérimentales présentent des déviations significatives par rapport à ce type. Ces courbes présentant une forte asymétrie associée aux milieux poreux structurés, agrégés et non saturés, ont été attribuées selon les auteurs à la présence de pores en cul-de-sac, plus généralement de régions d'eau immobile ou à l'existence d'une distribution de tailles de pores. Une voie d'amélioration de la modélisation est apparue dans une meilleure prise en compte individuelle des mécanismes responsables du transfert. Nous avons choisi une approche, classique en ingénierie chimique, plus détaillée en ce qui concerne l'échange entre

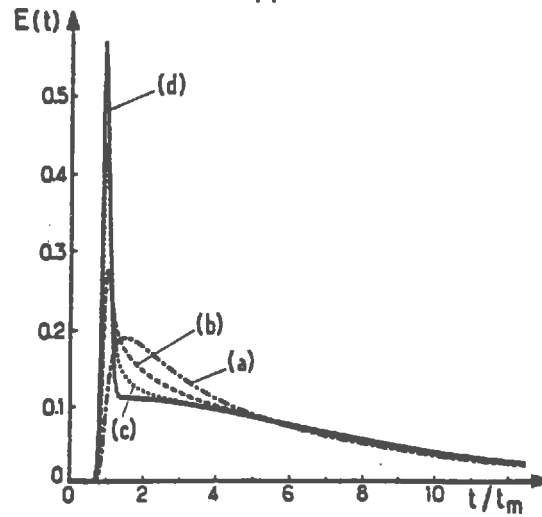


Figure 6. Effet des cinétiques de transfert de masse interne et externe sur les courbes d'élution. Le système est peu dispersif ($Pe=200$), les agrégats sont sphériques. Pour toutes les courbes: $t_D/t_0=5 \cdot 10^{-3}$, $K'=5$ et $t_M/t_0=2.4$. La courbe (a) est obtenue avec $t_i/t_0=1.8$ et $t_e/t_0=0.6$. La courbe (b) est obtenue avec $t_i/t_0=1.2$ et $t_e/t_0=1.2$. La courbe (c) est obtenue avec $t_i/t_0=0.6$ et $t_e/t_0=1.8$. La courbe (d) est obtenue avec le modèle du premier ordre avec $t_i/t_0=0$ et $t_e/t_0=2.4$. t_D est le temps caractéristique de dispersion, t_0 est le temps caractéristique de convection, t_i est le temps caractéristique de diffusion, t_e est le temps caractéristique de transfert externe et t_M est le temps caractéristique de transfert global. K' est le rapport de la teneur en eau immobile sur la teneur en eau mobile. (Tiré de SARDIN et al., 1991).

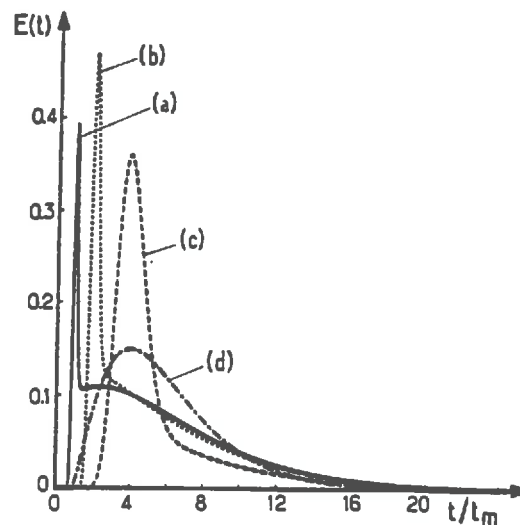


Figure 7. Effet de différentes distributions de temps de transfert sur des courbes d'élution ($Pe=200$, $K'=5$ et $t_M/t_0=2$). (a) 1 site, (b) 2 sites, (c) 3 sites et (d) distribution uniforme. (Tiré de SARDIN et al., 1991).

la phase mobile et la phase immobile. Celle-ci est fondée sur l'équation de diffusion et sera développée dans le paragraphe qui suit.

II ANALYSE DU SYSTEME PHYSIQUE

Nous présentons dans ce qui suit, une synthèse sur le fonctionnement de ce système, principalement issue de la littérature et comment, à partir de ces connaissances, nous avons modélisé le transfert.

II.1 PHENOMENES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES

Le milieu considéré est formé d'agrégats limités par un réseau de macropores. Le terme "macropore" est intentionnellement vague pour décrire toute sorte de vides dans lesquels il peut y avoir un écoulement. Les agrégats, notés Ω , sont définis de façon très générale par leur volume $V(\Omega)$ limité par une surface $\partial\Omega$. Ils sont a priori de forme quelconque. Cela n'empêchera pas, lors de la validation du modèle, de les prendre sphériques.

Nous nous plaçons ainsi, dans le cas d'un milieu à double porosité, à savoir :

1) Une porosité intra-agrégat, notée ϵ_a , qui correspond à un volume dans lequel le transfert se fait uniquement par diffusion. Celle-ci peut être très différente de la porosité totale des agrégats.

2) Une porosité inter-agrégats, notée ϵ_m , qui correspond aux macropores. Cette porosité est le siège de l'écoulement c'est-à-dire la porosité où le transport a lieu par convection.

La porosité totale du milieu est par conséquent :

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_m + \epsilon_{\text{im}} = \epsilon_m + (1 - \epsilon_m)\epsilon_a \quad (II-17)$$

Vis-à-vis du transfert, on définit également une autre caractéristique relative aux agrégats qui s'avèrera très utile par la suite. Il s'agit de :

$S'(z)$, l'aire de surface externe des agrégats par unité de volume des agrégats (m^2/m^3). Elle est utilisée dans le calcul du flux diffusif de soluté vers les agrégats ainsi que

dans l'adsorption du soluté sur la surface externe des agrégats.

Dans ce milieu, les porosités intra-agrégat et inter-agrégats sont saturées en eau. Notre étude se limite à des écoulements en régime permanent pour l'eau.

II.1.1 Régions immobiles et non-équilibre physique

Découlant de l'analyse du système et notamment de sa double porosité, nous considérons l'existence de deux phases aqueuses, l'une mobile, et l'autre, immobile. Dans ce type de milieu poreux, on peut supposer diverses interactions possibles entre ces deux phases, et diverses localisations pour la phase immobile.

L'hypothèse la plus simple, et très certainement schématique, est de localiser la phase aqueuse immobile dans les agrégats, et la phase aqueuse mobile, dans la macroporosité. C'est la représentation de **COATS et SMITH (1964)** reprise par **van GENUCHTEN et WIERENGA (1976)** ainsi que par **RAO et al. (1980a)** pour des agrégats sphériques. Une représentation similaire est à la base de nombreux modèles de transfert en milieux poreux fissurés. Le transport convectif-dispersif est supposé être localisé dans les fissures tandis que la matrice poreuse est le siège du transport diffusif (**TANG et al., 1981 ; SUDICKY et FRIND, 1982 ; NERETNIEKS et RASMUSON, 1984 ; MORENO et al., 1985 ; MORENO et RASMUSON, 1986**). Dans ce type d'approche, le couplage des deux phases aqueuses est direct. Il se traduit par l'égalité de la concentration à la surface de la matrice poreuse avec, respectivement, la concentration dans les macropores ou dans les fissures. La continuité de la concentration à la périphérie des agrégats n'est qu'une hypothèse. Par exemple, lorsque le soluté est un anion, la concentration dans la phase immobile peut être inférieure à la concentration dans la phase mobile, à l'interface, du fait de l'exclusion anionique (**SARDIN et al., 1991**)

D'autres auteurs supposent qu'à l'interface agrégats — porosité inter-agrégats, il existe un film d'eau immobile, d'épaisseur négligeable, jouant le rôle d'une résistance au transfert diffusif du soluté entre la phase mobile et la phase immobile contenue dans les agrégats (**RASMUSON, 1981 ; RAGHAVAN et RUTHVEN, 1985 ; CRITTENDEN et al., 1986 ; LIN et MA, 1989**). L'hypothèse d'une couche limite à la périphérie des agrégats émise par **ROSEN (1952)** est physiquement fondée. "Tout fluide étant visqueux, l'interface fluide-solide est tapissée d'une couche de liquide immobile quelle que soit l'intensité d'agitation ou la vitesse d'écoulement." (**SCHWEICH et SARDIN, 1986**). Le soluté doit nécessairement transiter par ce film avant d'atteindre le liquide poral des agrégats. Ce

processus supplémentaire est appelé **transfert externe** (SCHWEICH et SARDIN, 1986). En général, on postule que le temps d'établissement du profil dans le film est négligeable devant le temps de stockage dans l'agrégat. Ceci explique que seul son rôle de résistance soit pris en compte. Ce n'est qu'une hypothèse. En écoulement lent, l'épaisseur du film n'est plus négligeable puisqu'elle peut atteindre le rayon des macropores.

Il peut aussi exister des régions d'eau immobile externes aux agrégats. Elles peuvent provenir, comme le proposent **TSOSTAS et SCHLUNDER (1988)**, d'une agglomération d'agrégats isolant ainsi des régions d'eau de l'écoulement principal ou, plus généralement, de régions à lignes de courant fermées que le soluté ne peut atteindre que par diffusion (**POMEAU, 1985**). Ces régions n'ont aucun rapport avec la couche externe. Elles jouent un rôle de résistance et peuvent également stocker du soluté. Elles sont facilement prises en compte par la distribution des temps de transfert (**VILLERMAUX, 1990**).

II.1.2 Non-équilibre chimique

Considérons, à présent, le cas d'un ion réagissant avec la phase solide du milieu poreux. Le choix de l'approche utilisée est fortement conditionné par le type d'adsorption.

Choisissons un modèle à une seule phase aqueuse. L'hypothèse la plus souvent retenue est celle d'une adsorption instantanée. Cette hypothèse prise avec le modèle de l'équation de convection-dispersion est dénommée hypothèse d'équilibre local et donne son nom au modèle. Elle permet de simplifier grandement le traitement des équations en faisant apparaître le facteur de retard (équation I-1). A l'évidence, cette hypothèse est valide si le soluté s'adsorbe "instantanément" en l'absence d'écoulement. Ceci peut être vérifié indépendamment des expériences de transfert à l'aide de mesures en batch. Dans certains cas, l'adsorption se fait en deux étapes, une phase d'adsorption rapide et une phase d'adsorption lente. En fait, il faut que la vitesse d'adsorption soit rapide par rapport aux autres mécanismes affectant le soluté (convection, dispersion hydrodynamique) pour que l'équilibre entre la phase en solution et la phase adsorbée puisse s'établir (**VALOCCHI, 1985 ; BRUSSEAU et RAO, 1990**). D'après **JAMES et RUBIN (1979)**, l'hypothèse d'équilibre instantané est effective si le rapport du coefficient de dispersion hydrodynamique sur le coefficient de diffusion moléculaire est proche de l'unité. Au vu des nombreux résultats expérimentaux rassemblés par **VALOCCHI (1985)**, il semble que ce critère soit un peu trop restrictif. D'autre part, on s'attendrait à ce que le critère soit

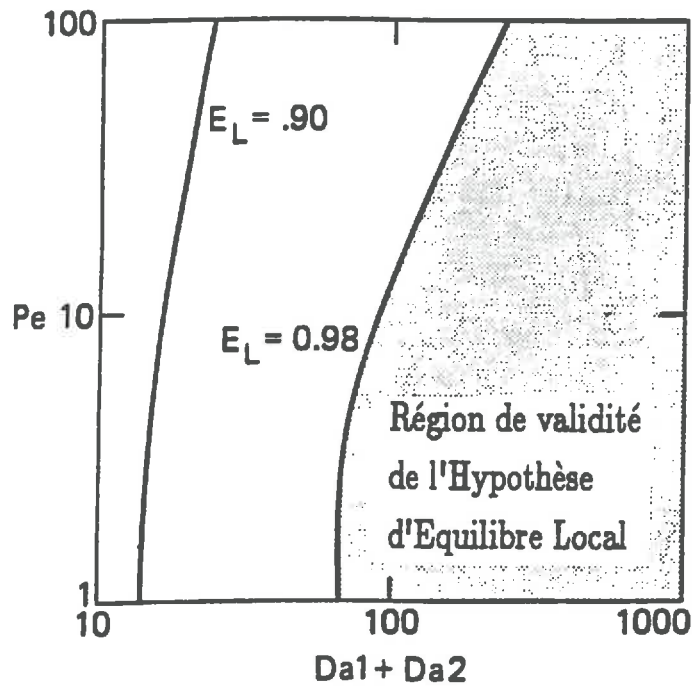


Figure 8. Conditions pour l'application de l'hypothèse d'équilibre local pour une adsorption réversible du premier ordre. Les isocontours $E_L = 0.90$ et $E_L = 0.98$ sont tracées sur un graphique log-log représentant le nombre de Péclet dynamique de colonne en fonction de la somme des 2 nombres de Damkohler apparaissant dans le terme cinétique. (Tiré de **BAHR et RUBIN, 1987**).

plutôt fondé sur la vitesse. **BAHR et RUBIN (1987)** ont proposé une comparaison directe entre la formulation mathématique du transport lorsque l'hypothèse d'équilibre local est prise et celle lorsque l'on considère une cinétique d'adsorption ou plus généralement d'échange. Les équations du transport des différents modèles d'échange apparaissent comme la somme de l'équation du transport avec l'hypothèse d'équilibre local et d'un terme dépendant de la cinétique. Elles peuvent s'écrire avec la formulation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} - \frac{1}{Da_1 + Da_2} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{1 + Da_1/Da_2} \frac{\partial C}{\partial T} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \right] \quad (II-18)$$

où $Da_1 = k_f L / \epsilon v$ et $Da_2 = k_r L / \rho$ sont les deux nombres de Damkohler. k_f et k_r vérifient la relation :

$$\bar{c} = \frac{k_f}{k_r} c = K_d c \quad (II-19)$$

où $\bar{c}$ est la concentration de la phase adsorbée, c est la concentration du soluté en phase liquide et K_d est la constante d'équilibre. ϵ est la porosité du milieu, v est la vitesse intersticielle.

Pour quantifier l'écart à l'hypothèse d'équilibre local, les auteurs définissent E_L comme le rapport de la concentration de la phase adsorbée mesurée, $\bar{c}(L, \tau)$, sur la concentration de la phase adsorbée qui serait en équilibre avec la phase en solution, $c_{eq}(L, \tau)$, à la sortie de la colonne et au temps τ :

$$E_L = \frac{\bar{c}(L, \tau)}{c_{eq}(L, \tau)} \quad (II-20)$$

Le temps τ , choisi pour mesurer l'écart, correspond au temps pour lequel la concentration de la phase en solution correspond à la moitié de la concentration de la solution d'apport.

La figure 8 illustre ainsi, en fonction d'un nombre de Péclet dynamique de colonne, la zone de validité de l'hypothèse d'équilibre local qui est obtenue lorsque $E_L \geq 0.98$. Ce critère est très intéressant puisqu'il est également applicable à des limitations de type diffusionnel.

Il faut remarquer qu'il y a équivalence (**NKEDI-KIZZA, 1984**) entre un modèle à deux phases aqueuses avec échange du premier ordre et adsorption instantanée pour tous les sites (**van GENUCHTEN et WIERENGA, 1976**) et un modèle où toute l'eau est mobile

mais où une partie des sites est supposée présenter de l'adsorption instantanée et l'autre partie, de l'adsorption avec une cinétique du premier ordre (**CAMERON et KLUTE, 1977 ; VALOCCHI, 1985**). La formulation mathématique est la même. Seule l'interprétation du mécanisme cinétique responsable du transfert est différente. Par conséquent, pour le même cas à traiter, ces modèles donnent des courbes d'élution identiques. De ce fait, on ne peut déterminer, à l'aide d'expériences en colonne, les mécanismes physiques ou chimiques qui opèrent et opter pour l'un ou l'autre des modèles.

L'existence d'un film liquide entourant les agrégats, souvent pris en compte dans les modèles, influe sur la cinétique d'adsorption. En particulier, la diffusion à travers le film liquide peut devenir une des étapes pouvant être limitantes pour l'adsorption. **NICOUD et SCHWEICH (1989)**, simulant le transfert du cobalt dans un échangeur d'ion à l'aide d'un modèle qui prend en compte le transfert externe, obtiennent un très mauvais ajustement avec l'hypothèse de l'équilibre instantané alors qu'une très bonne adéquation est obtenue avec de l'adsorption cinétique. Ceci montre que la cinétique de l'adsorption doit, dans certains cas, être prise en compte.

Tous ces exemples montrent la complexité des processus d'adsorption. On manque d'informations sur, par exemple, la mobilité des molécules adsorbées. De même, on a également du mal à analyser l'interaction entre la vitesse d'écoulement et la cinétique d'adsorption.

II.1.3 Prise en compte de la variation des caractéristiques avec la profondeur

Des résultats expérimentaux de terrain mettent l'accent sur l'impact d'une variation des caractéristiques du milieu avec la profondeur. C'est notamment le cas de **BUTTERS et JURY (1989)** qui constatent qu'une légère variation de texture (augmentation des fractions argileuses et limoneuses) conduit à une diminution du coefficient de dispersion. Ils proposent alors deux hypothèses pour expliquer ce phénomène. La texture plus fine de la couche peut favoriser un meilleur mélange latéral ce qui tend à homogénéiser les temps de séjour du soluté dans cette couche et donc diminuer la dispersion du signal. Inversement, on peut faire l'hypothèse de non-mélange latéral. On peut alors imaginer que, par sa texture, la couche amortisse les vitesses extrêmes. Ceci pour montrer qu'actuellement, mis à part le cas des aquifères, aucune étude poussée n'a été faite sur l'influence de la variation des caractéristiques d'un sol avec la profondeur. Par conséquent, les analyses que l'on peut faire sont d'ordre purement qualitatif. Nous avons donc jugé intéressant d'inclure dans notre modèle la variation des coefficients de transfert et des caractéristiques du milieu avec

la profondeur. En effet, on note dans les sols structurés, une variation de la porosité structurale avec la profondeur. Cette variation induit certainement un changement de la dispersivité et de la vitesse d'écoulement. Il est aussi fortement probable que le coefficient de diffusion dans les agrégats change avec la densité de ces derniers.

III MODELISATION DU SYSTEME ET MISE EN EQUATIONS

Dans cette partie, on se propose de présenter les hypothèses du modèle, de situer notre approche par rapport aux modèles existants et aussi de justifier le choix des phénomènes pris en compte.

En ce qui concerne ses options générales, notre modèle est un modèle à deux phases aqueuses, l'une mobile, l'autre immobile, présentant entre elles un non-équilibre physique. Le modèle se présente en deux versions correspondant à deux types de modélisation du transfert entre phases. Les deux modèles, associés chacun à une hypothèse sur le couplage entre les deux phases, sont le **modèle avec couplage direct** et le **modèle avec film liquide**. L'adsorption du soluté est également envisageable dans les deux modèles. Suite à l'analyse du système physique qui a été faite, voici, résumés, pour chacun des modèles, les phénomènes pris en compte lors du transfert d'un soluté dans le milieu :

Le transport du soluté dans la phase liquide mobile est modélisé par une équation de type convection–dispersion dans laquelle intervient une fonction puits–source. Elle est introduite pour rendre compte du transfert entre phases. La phase liquide mobile est supposée occuper la totalité de la macroporosité.

La phase liquide immobile est restreinte au volume poral des agrégats ou à un volume moindre s'il y a de l'exclusion anionique. Le transfert de soluté dans cette phase est modélisé par l'équation de diffusion dans le volume délimité par les agrégats.

Pour le **modèle avec couplage direct**, le couplage entre les deux phases aqueuses est direct, comme l'indique son nom. Nous supposons que la concentration est uniforme et qu'il y a continuité de la concentration à travers la surface des agrégats. Les agrégats sont donc réellement en contact direct avec la phase mobile.

Pour le **modèle avec film liquide**, le couplage des deux phases n'est plus direct. Il se fait par l'intermédiaire de ce film liquide, d'où, le nom donné à ce modèle.

On a distingué l'adsorption du soluté sur la surface externe des agrégats de l'adsorption sur la surface interne. Cette séparation est souvent considérée en milieu fissuré. L'adsorption à la surface des agrégats peut être instantanée ou peut suivre une

cinétique du premier ordre. L'adsorption à l'intérieur des agrégats est supposée instantanée. Les fonctions de partage sont supposées linéaires.

III.1 EQUATION POUR LA PHASE MOBILE

Le modèle est unidimensionnel. La combinaison du bilan de masse dans la phase mobile avec l'expression du flux aboutit à une équation de type convection–dispersion. Pour le **modèle avec couplage direct** et le **modèle avec film liquide**, elle s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\begin{aligned} \epsilon_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-\epsilon_m)S'(z) \frac{\partial S_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_m \epsilon_m \frac{\partial C_m}{\partial z} - v_m \epsilon_m C_m \right] + \Gamma - \lambda_m \epsilon_m C_m \\ - \lambda_m (1-\epsilon_m)S'(z)S_m \end{aligned} \quad (II-21)$$

où l'indice m se rapporte à la phase mobile (porosité inter-agrégats). D_m , v_m et ϵ_m sont, respectivement, le coefficient de dispersion hydrodynamique (m^2/s), la vitesse moyenne dans les pores (m/s), la porosité structurale (m^3/m^3). $S'(z)$ est l'aire de surface externe d'agrégat par unité de volume d'agrégat (m^2/m^3). C_m est la concentration en soluté en phase liquide dans la phase mobile. $\epsilon_m C_m$ représente la masse de soluté par unité de volume de milieu poreux (mol/m^3). $\epsilon_m \frac{\partial C_m}{\partial t}$ est la variation dans l'unité de temps de cette quantité. S_m est la concentration de soluté en phase adsorbée au contact de la phase mobile qui s'exprime en moles de soluté par aire de surface externe d'agrégat (mol/m^2). $(1-\epsilon_m)S'(z)S_m$ représente la masse de soluté par unité de volume de milieu poreux total (mol/m^3). Pour ne pas alourdir les expressions, les concentrations C_m et S_m sont notées comme des constantes en sachant bien qu'elles peuvent dépendre du temps et de la profondeur. De même, ϵ_m , D_m et v_m peuvent dépendre de la profondeur.

$\epsilon_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-\epsilon_m)S'(z) \frac{\partial S_m}{\partial t}$ représente l'accumulation ou la perte de soluté dans la phase mobile et la phase adsorbée au contact de la phase mobile.

$\frac{\partial}{\partial z} \left[D_m \epsilon_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right]$ est le terme dispersif du transfert dans la phase mobile. On supposera que D_m peut s'écrire : $D_m = a_L v_m$ où v_m est la vitesse intersticielle.

$\frac{\partial}{\partial z} [v_m \epsilon_m C_m]$ est le terme convectif du transfert dans la phase mobile.

$\lambda_m \epsilon_m C_m$ est un terme de dégradation ou de réaction chimique pour la phase mobile, les deux phénomènes étant supposés suivre une loi du premier ordre.

$\lambda_m (1 - \epsilon_m) S'(z) S_m$ est un terme de dégradation ou de réaction chimique pour la phase adsorbée au contact de la phase mobile.

Γ est une fonction puits-source qui modélise les échanges entre les deux phases aqueuses. Son unité est une masse de soluté par unité de temps et par unité de volume de milieu poreux total ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$). Quantitativement, Γ est l'intégrale des flux de soluté entrant ou sortant des agrégats sur le domaine délimité par la matrice poreuse. Nous verrons dans la suite que l'expression plus développée de Γ fait apparaître la notion de fonction de forme. Le terme puits-source, Γ , s'exprime en fonction de la surface développée par les agrégats par unité de volume de milieu poreux, notée S , et du gradient de concentration à la surface des agrégats par la relation classique reliant le flux au gradient :

$$\Gamma = -\epsilon_a S D_e < \nabla C_{im} > \quad (\text{II-22})$$

Avec D_e , le coefficient de diffusion effectif égal à D_0/τ où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire et τ est le facteur de tortuosité.

$< \nabla C_{im} >$ le gradient moyen sur $\partial\Omega$ défini par :

$$< \nabla C_{im} > = \frac{1}{\mu(\partial\Omega)} \int_{\partial\Omega} \nabla C_{im} \cdot \vec{n} \, d\gamma \quad (\text{II-23})$$

où γ est la variable d'intégration et $\mu(\partial\Omega)$ est la surface de l'agrégat.

En utilisant la variable $S'(z)$, la relation (II-22) devient :

$$\Gamma = -S'(z) (1 - \epsilon_m) \epsilon_a D_e < \nabla C_{im} > \quad (\text{II-24})$$

La relation (II-24) est valide que l'on envisage ou non l'existence d'un film liquide autour des agrégats. En revanche, la condition à la limite des agrégats varie selon le modèle choisi. Ce point sera développé dans la suite.

III.2 EQUATION POUR LA PHASE IMMOBILE

L'équation pour le transport dans la phase immobile est obtenue en combinant la loi de conservation de la masse et la loi de Fick. On ne fait pas de distinction entre la diffusion dans le liquide de pore et la diffusion de surface. En notant C_{im} , la concentration dans la phase liquide des pores exprimée en nombre de moles par unité de volume de liquide immobile et S_{im} , la concentration de la phase adsorbée au contact de la phase liquide immobile exprimée en nombre de moles par unité de masse d'agrégat sec, le transfert à l'intérieur des agrégats est modélisé par l'équation suivante :

$$\epsilon_a \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_{im} \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \epsilon_a D_e \Delta(C_{im}) - \lambda_{im} \epsilon_a C_{im} - \lambda_{im} \rho_{im} S_{im} \quad (II-25)$$

Cette équation est écrite dans un repère local et non dans le repère de l'équation de dispersion-convection pour la phase mobile.

Ici, im se rapporte à la porosité intra-agrégat. ρ_{im} est la masse volumique apparente sèche des agrégats, λ_{im} , un coefficient de décroissance et Δ , l'opérateur Laplacien. D_e est le coefficient de diffusion effectif égal à D_0/τ . ϵ_a est la porosité effective de l'agrégat dans la diffusion. Les variables caractéristiques du milieu, à savoir, ϵ_a , ρ_{im} , D_e et éventuellement λ_{im} dépendent de la profondeur. La concentration dans la phase immobile est une fonction de la profondeur, du temps et des coordonnées locales.

$\epsilon_a \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_{im} \frac{\partial S_{im}}{\partial t}$ représente l'accumulation ou la perte de soluté dans la phase aqueuse immobile et la phase adsorbée à son contact.

$\epsilon_a D_e \Delta(C_{im})$ est le terme diffusif du transfert

$\lambda_{im} \epsilon_a C_{im}$ est le terme de dégradation ou de réaction chimique du premier ordre pour la phase immobile.

$\lambda_{im} \rho_{im} S_{im}$ est le terme de dégradation ou de réaction chimique du premier ordre pour la phase adsorbée au contact de la phase immobile.

III.3 COUPLAGE DES DEUX EQUATIONS

A l'issue de la description du système physique, il a été retenu deux types de couplage correspondant aux deux modèles.

III.3.1 Le modèle avec couplage direct

Il consiste à supposer qu'il y a continuité de la concentration à l'interface des deux régions. La concentration dans la phase mobile est la condition à la surface des agrégats. Cela se traduit par :

$$C_{im}(z,t)|_{\partial\Omega} = C_m(z,t) \quad (II-26)$$

Intuitivement, la taille des agrégats doit être petite vis-à-vis du domaine où il y a écoulement, pour que l'hypothèse d'uniformité de la concentration à la surface des agrégats soit valide. L'autre condition est qu'il faut se trouver loin du point d'injection, tel que, d'après la théorie de la marche au hasard :

$$Pe(z) = \frac{v_m z}{D_m} > 20 \quad (II-27)$$

III.3.2 Le modèle avec film liquide

Nous supposons l'existence d'un film liquide autour des agrégats qui joue uniquement le rôle d'une résistance c'est-à-dire d'un frein au transfert. La concentration de ce film est, dans ce cas, la condition à la surface des agrégats. La relation de couplage s'écrit alors :

$$C_{im}(z,t)|_{\partial\Omega} = C_f(z,t) \quad (II-28)$$

où C_f est la concentration du soluté dans le film.

La concentration dans le film est inconnue, il nous faut donc poser une équation

supplémentaire qui modélise le transport du soluté à travers le film liquide. Pour ce faire, on suppose que le flux de soluté de la phase mobile vers le film liquide est modélisé par un processus du premier ordre. Etant donné l'absence de stockage dans le film, la quantité de soluté passant de la phase mobile vers le film liquide (ou inversement) est égale à celle qui entre (ou sort) des agrégats. On a donc la relation :

$$\Gamma = \beta S'(z)^2 (1 - \epsilon_m) \epsilon_a D_e (C_f - C_m) \quad (II-29)$$

où β est un paramètre adimensionnel qui traduit la résistance du film au transfert.

Pour la compréhension de cette formule, nous invitons le lecteur à lire l'annexe II.1 où l'obtention de cette expression est développée. Le groupe $\beta S'(z)^2 (1 - \epsilon_m) \epsilon_a D_e$ peut être identifié à un paramètre du premier ordre pour le processus du transfert à travers le film. Cette formulation est similaire aux expressions du flux de soluté à travers un film liquide que l'on trouve dans les modèles de l'ingénierie chimique (RAGHAVAN et RUTHVEN, 1985 ; RASMUSON, 1985a,b ; CRITTENDEN et al., 1986 ; ROBERTS et al., 1987). A titre d'exemple, le coefficient de transfert de masse entre le film et la phase mobile, k_e (m/s), des modèles de VILLERMAUX (1981), RASMUSON (1985a,b) est directement relié à l'expression ci-dessus par :

$$k_e = \beta S'(z) \epsilon_a D_e \quad (II-30)$$

où ϵ_a et D_e sont respectivement la porosité et le coefficient de diffusion effectif dans les agrégats.

III.4 MODELISATION DE L'ADSORPTION DE SOLUTE

Pour généraliser l'étude, le modèle a été élargi aux espèces chimiques interagissant avec la matrice poreuse.

Nous nous plaçons dans le cas où la fonction de partage est linéaire. La forme générale de la relation d'équilibre est donnée par :

$$S = kC \quad (II-31)$$

où k est le coefficient de partage. S est la concentration de la phase adsorbée. C est

la concentration de la phase en solution.

Pour les sites en contact avec la phase mobile, deux types d'adsorption sont envisageables :

2) Une adsorption instantanée. D'après (II-31), l'hypothèse se traduit par la relation suivante :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k \frac{\partial C}{\partial t} \quad (II-32)$$

On peut alors définir un facteur de retard, au sens classique du terme, dans l'équation (II-25).

1) Une cinétique du premier ordre. Elle est modélisée par :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_r(kC - S) \quad (II-33)$$

où k_r est un paramètre contrôlant la vitesse du processus.

III.5 CONDITIONS INITIALES ET AUX LIMITES

III.5.1 Conditions initiales

Nous noterons C_m^i et C_{im}^i , respectivement les concentrations initiales pour la phase mobile et la phase immobile. Dans la plupart des cas, C_m^i est posée égale à zéro (initialement, il n'y a pas de soluté dans la macroporosité). Quant à C_{im}^i , nous faisons l'hypothèse qu'elle est fonction de la profondeur, $C_{im}^i = C_{im}^i(z)$, et qu'il n'existe pas de gradients de concentration à l'intérieur des agrégats.

Lors de la résolution des équations, on se ramène toujours à des conditions initiales nulles en posant :

$$\tilde{C} = C(t, z) - C(0, z) \quad (II-34)$$

III.5.2 Conditions aux limites

Dans ce système, on peut définir les trois portions de l'espace : le système hydraulique aval, la colonne, le système hydraulique amont. Elles sont régies par les mêmes équations de continuité. Seules les caractéristiques du milieu comme D_m , ϵ_m , ϵ_a , etc.. peuvent varier entre ces trois zones.

A l'entrée de la colonne, la condition appropriée est celle qui exprime l'égalité des flux de part et d'autre de la section d'entrée (condition du troisième type). Elle s'écrit :

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} [-D_m(\partial C_m / \partial z) + v_m C_m] = v_m C_0 f(t) \quad (II-35)$$

$C_0 f(t)$ est une fonction décrivant la variation de concentration de la solution apportée.

La condition fondée sur l'égalité de la concentration de part et d'autre de la section d'entrée (condition du premier type) revient à négliger le terme dispersif. Pour le modèle H.E.L., lorsque la dispersion est prépondérante sur le transport convectif (petits nombres de Péclet dynamique de colonne) ou lorsque le facteur de retard est élevé, les différences entre les courbes d'élution obtenues à partir des deux types de conditions à l'entrée ne sont pas négligeables (**van GENUCHTEN and PARKER, 1984**). Cette condition devient équivalente à la précédente dès que $Pe > 20$.

A la sortie de la colonne, on peut écrire l'égalité des flux de part et d'autre de la section de sortie en négligeant la dispersion à l'aval, à savoir :

$$\lim_{z \rightarrow L^-} [-D_m(\partial C_m / \partial z) + v_m C_m] = \lim_{z \rightarrow L^+} [v_m C_m]$$

Et, supposant de plus que : $\lim_{z \rightarrow L^-} [v_m C_m] = \lim_{z \rightarrow L^+} [v_m C_m]$

Il vient :

$$\lim_{z \rightarrow L^-} (\partial C_m / \partial z) = 0 \quad (II-36)$$

Cette relation, appelée condition de gradient nul ou de drainage libre, est souvent utilisée (DANKWERTZ, 1953 ; GAUDET, 1978 ; van GENUCHTEN and PARKER, 1984). Elle ne s'applique qu'à une expérience en colonne. Au terrain, le problème des conditions de raccordement n'a pas été résolu. A l'amont et à l'aval du volume de sol considéré, il peut y avoir piégeage de soluté en phase immobile. $C_m(L,t)$ et $C_m(0,t)$ dépendent alors des hypothèses faites sur cet éventuel piégeage.

IV RESOLUTION DU SYSTEME

Parmi tous les phénomènes précédemment cités qui peuvent être pris en compte dans notre modèle, nous allons à présent ne plus considérer l'adsorption. Seul le transfert d'une espèce non réactive sera envisagé (le cas d'un soluté adsorbé est traité dans les annexes II-2, II.4, II.5). Dans la suite, nous allons aborder l'algorithme de résolution du modèle.

IV.1 GENERALITES SUR LES METHODES DE RESOLUTION

Nous avons abouti, au paragraphe précédent, à un système d'équations aux dérivées partielles couplées (annexe II.2).

Une première méthode de traitement du problème est la résolution directe du système d'équations au moyen de techniques numériques standards. FONG et MULKEY (1989), RAO et al. (1980a) résolvent un système similaire par la méthode des différences finies. D'autres schémas numériques ont été utilisés tels que la collocation orthogonale (FINLAYSON, 1980) par RAGHAVAN et RUTHVEN (1985), CRITTENDEN et al. (1986), ROBERTS et al. (1987) et LIN et MA (1989). Cependant, cette méthode peut entraîner des instabilités de la solution quand on prend en compte une distribution de tailles d'agrégats ou lorsque le système présente des gradients de concentration prononcés. Elle nécessite alors un grand nombre de points de collocation et sa solution devient lourde. Il est préférable d'utiliser, pour ces cas, la méthode des éléments finis ou des différences finies. Des problèmes de stabilité et d'oscillations parasites apparaissent aussi avec ces

techniques. Un deuxième type de méthode consiste à résoudre analytiquement le système dans l'espace de Laplace (VILLERMAUX, 1974 ; van GENUCHTEN et WIERENGA, 1976 ; RASMUSON, 1981, 1985a,b; RASMUSON et NIERETNIEKS, 1980), puis à inverser la solution pour retrouver la solution dans l'espace de départ.

Ces méthodes présentent les inconvénients et les restrictions suivants :

1) Toutes supposent que les agrégats du milieu poreux ont une géométrie simple. Or, beaucoup de cas intéressant l'analyse du transfert de soluté concernent des agrégats de forme quelconque. Ces cas ne peuvent être traités de façon analytique. On ne peut raisonnablement pas avoir recours à des méthodes numériques telles que les éléments finis ou les différences finies pour traiter ces cas. La méthode que nous développerons dans la suite, permet de s'affranchir de ce problème.

2) Pour les méthodes numériques et d'un point de vue purement mathématique, la discrétisation dans le temps d'une équation de type convection—dispersion exige certaines précautions. Lorsque le terme convectif est grand devant le terme dispersif, les solutions résultant d'un schéma en différences finies ou en éléments finis implicite ou d'un mauvais choix de pas de temps peuvent présenter des oscillations (LAFOLIE, 1986). L'existence de fronts de soluté raides conduit à de telles instabilités. Il est difficile de reproduire ces fronts sans dispersion numérique et sans oscillations. L'obtention d'une solution acceptable nécessite une discrétisation fine dans l'espace et dans le temps. Cela peut accroître considérablement les temps de calcul.

3) Pour les méthodes numériques classiques, le calcul du terme puits—source passe par la résolution de l'équation de diffusion dans les agrégats. La résolution de cette équation qui revient au calcul du profil de concentration dans les agrégats semble être une information redondante. Il suffit, en effet, de connaître le gradient de concentration à la surface des agrégats pour déterminer le flux diffusif pénétrant dans la matrice poreuse. La connaissance de tout le profil de concentration n'est pas requise.

Par conséquent, il nous est apparu intéressant de calculer le terme puits—source, sans avoir à résoudre l'équation de diffusion. La procédure que nous avons utilisée et qui sera détaillée par la suite possède les avantages suivants :

1) Elle ne fait aucune hypothèse sur la géométrie des agrégats.

2) Elle évite la résolution de l'équation de diffusion grâce à l'introduction d'une fonction de forme. Cette fonction est directement liée aux solutions de l'équation de diffusion. Le terme puits—source qui apparaît dans l'équation de convection—dispersion est directement relié à cette fonction. Il s'exprime, dans ce cas, sous forme d'un produit de convolution de la fonction de forme avec la condition à la limite des agrégats. A ce stade, on est ramené à la résolution d'une équation intégral—différentielle qui peut être résolue directement (cf. Annexe II.3).

Nous avons voulu éviter d'utiliser des techniques numériques classiques pour la résolution de cette équation du fait de leur lourdeur (temps de calcul) et des problèmes numériques qui ont été évoqués précédemment. Les étapes de la méthode de résolution qui a été retenue peuvent être résumées comme suit :

(a) Application de la transformation de Laplace pour éliminer la variable temps des équations aux dérivées partielles. Elle permet de supprimer le produit de convolution. Cette transformation n'est possible que sous hypothèse d'équation linéaire. On est alors ramené à la résolution d'un système d'équations différentielles ordinaires dont la solution est la transformée de Laplace de l'inconnue de départ.

(b) Expression de $\bar{\Gamma}$, la transformée de Laplace du terme puits—source, à l'aide de la fonction de forme. Le passage du problème dans l'espace de Laplace a l'avantage de simplifier la fonction de forme qui devient fonction analytique simple de la variable de Laplace. Cette transformation permet de simplifier le terme puits—source. On obtient alors une équation différentielle ordinaire du second ordre avec ses conditions aux limites. Deux cas se présentent alors :

(i) Les coefficients des dérivées sont constants. D'après les équations (II–21) et (II–25), ce sont : ϵ_m , D_m , v_m , λ_m , ϵ_a , D_e et λ_{im} . Physiquement, cette situation correspond à un profil de sol homogène. Les caractéristiques ne varient pas avec la profondeur. On peut obtenir une solution analytique de l'équation différentielle dans l'espace de Laplace.

(ii) Les coefficients des dérivées ne sont pas constants. Ils dépendent de la profondeur. Il faut, dans ce cas, procéder à une résolution numérique qui nécessite une discrétisation dans l'espace.

(c) Que la résolution soit analytique ou numérique, l'étape finale est l'inversion de la transformée de Laplace pour accéder à la solution dans l'espace de départ. Dans le cas de géométries simples du système, on peut recourir à une inversion analytique par application de l'intégrale de Bromwich à la solution de l'équation différentielle. Malheureusement, la complexité des solutions obtenues dans les cas réels empêche d'utiliser cette technique. Des méthodes d'inversion numérique doivent être utilisées (ROMANET, 1988). L'algorithme d'inversion numérique qui a été retenu est soit l'algorithme de CRUMP (1976), soit l'algorithme de TALBOT (1979).

IV.2 RESOLUTION NUMERIQUE DIRECTE (cf. ANNEXE II.3)

IV.3 RESOLUTION A L'AIDE DE LA TRANSFORMATION DE LAPLACE

Dans ce paragraphe, nous présentons les grandes lignes de la méthode de résolution qui a été retenue (tout le détail des calculs est présenté dans l'annexe II.4). Celle-ci n'est pas nouvelle. Elle est communément utilisée, avec un autre formalisme, en ingénierie chimique pour traiter du transfert de solutés dans des réacteurs (VILLERMAUX, 1981). Dans ce paragraphe, nous la présenterons avec le formalisme de BARKER (1985a,b) et HORNING (1987). L'approche proposée par l'ingénierie chimique sera évoquée dans le paragraphe V. Nous invitons vivement le lecteur à se reporter à ce paragraphe pour examiner l'identité de fond des deux formulations.

L'objectif de la transformation de Laplace est de supprimer la variable temps afin de ramener les équations de transfert à des équations différentielles simples. L'étape préalable à la résolution du transfert dans la phase mobile est le calcul du terme puits-source, terme d'échange de soluté entre phases mobile et immobile.

IV.3.1 Application de la Transformation de Laplace à l'équation de diffusion

L'application de la transformation de Laplace à l'équation de diffusion et à sa condition à la limite associée conduit, pour chaque modèle, au système suivant :

Modèle avec couplage direct

$$\begin{aligned} -C_{im}^i + p\bar{C}_{im} &= D_e \Delta \bar{C}_{im} - \lambda_{im} \bar{C}_{im} \\ \bar{C}_{im}|_{\partial\Omega} &= \bar{C}_m \end{aligned} \quad (II-37)$$

Modèle avec film liquide

$$\begin{aligned} -C_{im}^i + p\bar{C}_{im} &= D_e \Delta \bar{C}_{im} - \lambda_{im} \bar{C}_{im} \\ \bar{C}_{im}|_{\partial\Omega} &= \bar{C}_f \end{aligned} \quad (II-38)$$

où $\bar{C}$ est la transformée de Laplace de la concentration et p est la variable de

Laplace.

IV.3.2 Introduction de la fonction de forme

IV.3.2.1 Définition

On définit une fonction $B(x)$ par :

$$B(x) = x^2 a(z) \frac{1}{\mu(\partial\Omega)} \int_{\partial\Omega} (\nabla\psi \cdot \vec{n}) d\gamma \quad (II-39)$$

où $\frac{1}{\mu(\partial\Omega)} \int_{\partial\Omega} (\nabla\psi \cdot \vec{n}) d\gamma$ est le gradient moyen de ψ sur $\partial\Omega$, la frontière de Ω (BARKER, 1985a).

$\mu(\partial\Omega)$ désigne la surface de Ω .

$$a(z) = 1/S'(z)$$

$$x^2 = a(z)^2 (\lambda_{im} + p)/D_e$$

$$\gamma = a(z)^2 C_{im}^i(z)/D_e$$

$$\psi = \frac{\bar{C}_{im}}{\beta \bar{C}_1} + \frac{\gamma}{\beta \bar{C}_1 x^2} \quad \text{avec } \beta = 1 + \gamma/(\bar{C}_1 x^2) \text{ et } C_1, \text{ la condition à la limite des}$$

agrégats

$B(x)$ est la fonction de forme associée au problème du transfert dans la phase immobile. Cette fonction est liée aux solutions de l'équation de diffusion. Remarquons qu'elle ne fait pas référence à la géométrie du système mais à des caractéristiques intrinsèques du milieu, la surface d'échange ($1/a(z)$) et le coefficient de diffusion (x^2). Si celles-ci sont des fonctions de la profondeur, la fonction de forme dépendra de la profondeur. Cette fonction constitue ainsi une caractéristique du sol à l'échelle du profil et non pas seulement à l'échelle des agrégats.

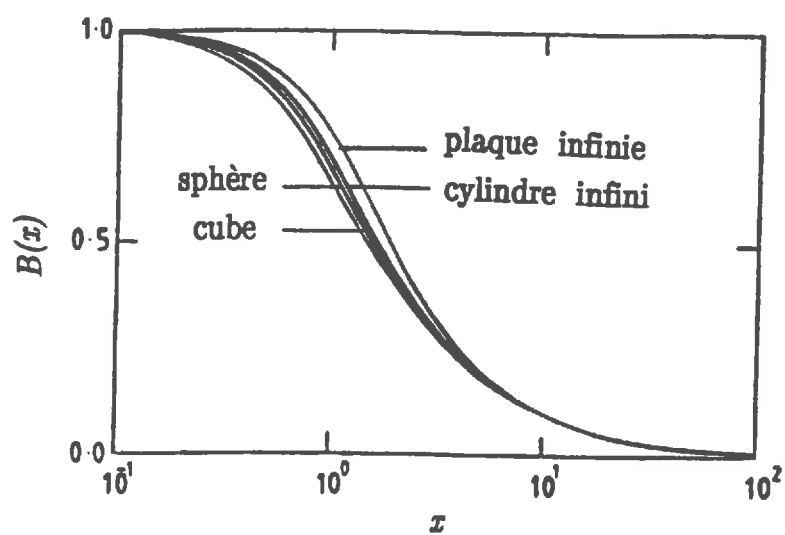


Figure 9. Quelques exemples de fonction de forme pour des géométries simples d'agrégats. (Tiré de BARKER, 1985a)

IV.3.2.2 Propriétés des Fonctions de Forme

La figure 9 donne l'allure des fonctions de forme dans l'espace de Laplace pour des géométries simples d'agrégats (cube, sphère, cylindre infini, plaque infinie). Leurs caractéristiques mises en évidence sur la figure 9, se traduisent mathématiquement par les quatre propriétés suivantes :

$$\lim_{x \rightarrow 0} B(x) = 1 \quad (II-40)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} B'(x) = 0 \quad (II-41)$$

$$\forall x \in \mathbb{R}^+ \quad B'(x) \leq 0 \quad (II-42)$$

$$x \longrightarrow \infty \quad B(x) \approx 1/x \quad (II-43)$$

La propriété (II-43) exprime que **pour des temps courts** (variable de Laplace grande), toutes les fonctions de forme sont équivalentes. Cela signifie que le flux de diffusion de soluté vers un agrégat est indépendant de sa forme pour une surface d'échange (rapport surface/volume) identique. En effet, pour des temps courts, le soluté ne diffuse dans l'agrégat que sur une très faible épaisseur. C'est donc la surface d'échange et non la géométrie de l'agrégat qui sera déterminante pour quantifier le flux de soluté.

Pour des temps longs, la surface d'échange étant la même, la forme des agrégats n'a pas d'importance puisque l'équilibre est atteint. Le soluté a complètement diffusé dans les agrégats (propriété (40)).

Aux temps intermédiaires, en revanche, le facteur forme a de l'importance. Les fonctions de forme (comme l'indique leur nom) diffèrent avec la géométrie. Ce résultat a été depuis longtemps mis en évidence en représentant sur un même graphique la masse de soluté qui a diffusée en fonction du temps adimensionnel pour différentes géométries d'agrégats (CARLSLAW et JAEGER, 1962).

Les fonctions de forme sont facilement calculables pour des domaines Ω simples. Des exemples sont donnés dans le tableau II.1. D'autres types peuvent être définis arbitrairement entre celles qui sont représentées sur la figure 9. Ainsi, on peut imaginer utiliser des fonctions de forme paramétrées. BARKER (1985a) en propose trois familles :

- (a) Toutes les fonctions du tableau qui peuvent être paramétrées par a , le rapport

Tableau II-1 : Rapports surface/volume et fonctions de forme pour quelques géométries simples.

Géométrie	a	$B(x)$
plaquette infinie	$\frac{d}{2}$	$\tanh(x)/x$
cylindre	$\frac{r}{2}$	$I_1(2x)/xI_0(2x)$
sphère	$\frac{r}{3}$	$\frac{\cotanh(3x)}{x} - \frac{1}{3x^2}$
parallélépipède	$\frac{xyz}{2(xy+yz+zx)}$	(a)
pore cylindrique	$\frac{r_2^2 - r_1^2}{2r_1}$	$\frac{1}{x} \frac{K_1(z_1) I_1(z_2) - I_1(z_1) K_1(z_2)}{I_0(z_1) K_1(z_2) + K_0(z_1) I_1(z_2)}$

où d est l'épaisseur de la plaquette, r est le rayon du cylindre ou de la sphère. I_0 et I_1 sont les fonctions de Bessel modifiées de première espèce d'ordre zéro et du premier ordre. K_0 et K_1 sont les fonctions de Kelvin modifiées de première espèce d'ordre zéro et du premier ordre. $z_i = r_i x/a$.

(a) La fonction de forme pour un parallélépipède rectangulaire est (BARKER, 1985a,b) :

$$B(x) = \frac{512}{\pi^6} \sum_1 \sum_m \sum_n [a_{1mn}/(a_{1mn} + x^2)]^{-2} m^{-2} n^{-2}$$

où la sommation est faite pour des nombres entiers impairs et :

$$a_{1mn} = a^2 \pi^2 (l^2/X^2 + m^2/Y^2 + n^2/Z^2)$$

Le cube est un cas particulier vérifiant $x=y=z=6a$

surface/volume exprimé en fonction des dimensions géométriques caractéristiques de la forme envisagée.

$$(b) \quad B_k(x) = (1+kx)/(1+kx+kx^2) \quad k > 0$$

$$(c) \quad B_{k,h}(x) = (1+kx^2)/(1+hx^2+kx^3) \quad h > k > 0 \text{ où } h \text{ et } k \text{ sont réels.}$$

IV.3.2.3 Fonction de forme et distribution de tailles d'agrégats

Le concept de fonction de forme est généralisable à un milieu formé d'un mélange d'agrégats. Considérons le cas d'un soluté non réactif. Si l'on note V_t , le volume représentatif du mélange, N , le nombre de classes, V_i le volume occupé par chaque classe et $B_i(x_i)$ la fonction de forme associée à chaque classe, la fonction de forme du mélange est donnée par la formule suivante :

$$B(x) = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{V_t} B_i(x_i) \quad (II-44)$$

La démonstration de la formule donnant la fonction de forme dans le cas d'un soluté adsorbé est développée dans l'annexe II.8.

IV.3.2.4 Fonction de forme et modèle du premier ordre

Le modèle du premier ordre introduit par COATS et SMITH (1964) et repris par van GENUCHTEN et WIERENGA (1976) peut être développé à l'aide de la même approche. Ainsi, l'introduction d'une fonction de forme réduit le système d'équations (II-6) et (II-7) avec les conditions aux limites et initiales associées à une équation différentielle ordinaire. L'obtention de ce résultat est développé en annexe II.9. La fonction de forme associée au modèle du premier ordre est définie par :

$$B(x) = \frac{\chi}{x^2 + \chi} \quad (II-45)$$

où χ est un paramètre adimensionnel du premier ordre.

La formulation par les fonctions de forme a permis à **BARKER (1985a,b)** d'étudier mathématiquement le domaine de validité du modèle du premier ordre. Il est intéressant de noter qu'aux temps courts ($x \rightarrow \infty$), la fonction de forme du modèle du premier ordre ne se comporte pas comme les fonctions de forme des modèles qui traitent, de façon plus détaillée, de l'échange entre phases. Elle est équivalente à χ/x^2 et ne vérifie donc pas la propriété (II-43). En revanche, pour des temps grands, elle vérifie la propriété (II-40). Le modèle du premier ordre ne semble pas être une bonne approximation aux temps courts alors qu'il l'est aux temps longs. Ces conclusions sont en accord avec les analyses purement expérimentales faites par **RAO et al. (1980b)** et **PARKER et VALOCCHI (1986)**.

IV.3.2.5 Fonction de forme et transfert externe

Le transfert externe peut facilement être inclus dans le formalisme mis en place. En effet, on montre facilement que la prise en compte du transfert externe se traduit par une modification de la fonction de forme (cf. annexe II.4, §4). La fonction de forme prenant en compte le transfert externe, notée $B_s(x)$, est reliée à la fonction de forme $B(x)$ par :

$$B_s(x) = \frac{B(x)}{1 + x^2 B(x)/\beta} \quad (II-46)$$

où β est le coefficient adimensionnel du transfert externe qui a été défini dans l'équation (II-29).

Cette expression est très semblable à celle développée pour le modèle du premier ordre : $B(x) = \chi/(\chi + x^2)$. Si l'on divise le numérateur et le dénominateur par χ , on a :

$$B(x) = \frac{1}{1 + x^2/\chi} \quad (II-47)$$

Par conséquent, le modèle du premier ordre peut être vu comme un modèle géométrique avec une fonction de forme identiquement égale à 1 ($D_e = \infty$) et du transfert

externe. De ce fait, le modèle du premier ordre est probablement adapté à des situations où le transfert externe contrôle le flux de soluté de la phase mobile vers la phase immobile.

Le concept de fonction de forme permet donc de réunir dans un cadre unique les divers modèles proposés jusqu'à maintenant. Il permet aussi de comparer les modèles et en particulier, de juger du degré de validité de modèles moins détaillés.

IV.3.3 Expression de $\bar{\Gamma}$ à l'aide de la fonction de forme

La fonction de forme associée au problème permet de définir de façon très générale le flux de matière à l'interface entre les régions d'eau immobile et mobile. On fait facilement apparaître la fonction de forme associée au problème dans l'expression de la transformée de Laplace du terme puits-source, $\bar{\Gamma}$.

Modèle avec couplage direct

$$\bar{\Gamma} = -(1-\epsilon_m)\epsilon_a[\bar{C}_m(\lambda_{im}+p)-C_{im}^i]B(x) \quad (II-48)$$

Modèle avec film liquide

$\bar{\Gamma}$ peut se mettre sous une forme similaire à celle du couplage direct (cf. annexe II.4), soit :

$$\bar{\Gamma} = -(1-\epsilon_m)\epsilon_a[\bar{C}_m(\lambda_{im}+p)-C_{im}^i(z)]B_s(x) \quad (II-49)$$

Nous disposons à présent de l'expression du terme puits-source pour les deux modèles proposés dans l'espace de Laplace. Quelle que soit l'option choisie (avec film liquide ou sans film liquide), l'expression du terme puits-source est la même à la fonction de forme près. Il reste alors à appliquer la transformation de Laplace à l'équation de transfert dans la phase mobile et à résoudre cette dernière. Nous allons envisager, dans un premier temps, le cas simple d'un milieu uniforme (caractéristiques du milieu constantes) qui possède une solution analytique. Nous aborderons, ensuite, la résolution numérique du problème, méthode qui s'applique au cas général.

IV.3.4 Résolution analytique du système

L'hypothèse de constance des caractéristiques du sol permet de simplifier l'expression de l'équation du transfert dans la phase mobile dans l'espace de départ. On peut diviser les deux membres de cette équation de transport par la porosité inter-agrégats, ϵ_m . Après application de la transformation de Laplace aux dérivées spatiales et aux autres termes, le système qui modélise le transfert dans la phase mobile s'exprime à l'aide des équations suivantes :

Modèle avec couplage direct

$$-C_m^i + p\bar{C}_m = D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} + \bar{\Gamma} - \lambda_m \bar{C}_m \quad (II-50)$$

$$\bar{\Gamma} = -(1-\epsilon_m)\epsilon_a[\bar{C}_m(\lambda_{im}+p)-C_{im}^i]B(x)$$

Modèle avec film liquide

$$-C_m^i + p\bar{C}_m = D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} + \bar{\Gamma} - \lambda_m \bar{C}_m \quad (II-51)$$

$$\bar{\Gamma} = -(1-\epsilon_m)\epsilon_a[\bar{C}_m(\lambda_{im}+p)-C_{im}^i(z)]B_s(x)$$

Nous constatons qu'indépendamment du modèle considéré, l'équation globale du transfert dans la phase mobile peut toujours se ramener à une équation différentielle du deuxième ordre. En remplaçant $\bar{\Gamma}$ par sa nouvelle expression dans l'équation modélisant le transfert dans la phase mobile, notre problème consiste à trouver $\bar{C}_m$ telle que :

$$D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} - \nu(z)\bar{C}_m = \mu(z) \quad (II-52)$$

Pour les deux modèles présentés, μ et ν sont données par :

Modèle avec couplage direct

$$\nu(z) = \lambda_m + p + \epsilon_a(1-\epsilon_m)(\lambda_{im}+p)B(x)/\epsilon_m$$

$$\mu(z) = -C_m^i(z) - \epsilon_a(1-\epsilon_m)C_{im}^i(z)B(x)/\epsilon_m$$

Modèle avec film liquide

$$\nu(z) = \lambda_m + p + \epsilon_a(1-\epsilon_m)(\lambda_{im}+p)B_s(x)/\epsilon_m$$

$$\mu(z) = -C_m^i(z) - \epsilon_a(1-\epsilon_m)C_{im}^i(z)B_s(x)/\epsilon_m$$

avec les conditions aux limites :

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} [-D_m(d\bar{C}_m/dz) + v_m\bar{C}_m] = v_m\bar{C}_1(p)$$

$$d\bar{C}_m/dz|_{z=L} = 0$$

Les expressions pour les fonctions ν et μ dépendent de la prise en compte ou de la non—prise en compte de l'adsorption ainsi que du type d'adsorption retenu (cinétique ou instantanée). Les expressions de ν et μ pour différentes combinaisons sont données en annexe II.5. Ayant fait précédemment l'hypothèse de constance des caractéristiques du milieu avec la profondeur, les fonctions ν et μ sont elles—mêmes indépendantes de la profondeur. Dans ces conditions, des solutions analytiques de l'équation (II—52) peuvent être obtenues.

IV.3.5 Résolution numérique du système

Il apparaît finalement que la méthode de résolution analytique ne peut s'appliquer qu'aux cas simples, milieux macroscopiquement homogènes, situations initiales et aux limites simples, etc... Or, le premier objectif de ce travail de thèse est de mettre au point un modèle numérique général permettant, en particulier, de modéliser le transfert de solutés dans des milieux dont les caractéristiques vis—à—vis du transfert, surface d'échange et fonction de forme, varient avec la variable d'espace. Dans de telles conditions, le problème ne possède plus de solutions analytiques. On doit utiliser une méthode de

résolution numérique pour l'équation différentielle résultant du traitement présenté dans les paragraphes précédents. Etant donné le cas à traiter, modélisation unidimensionnelle du transfert de solutés dans un milieu à limites simples (colonne), notre choix s'est porté sur la méthode des différences finies. La discrétisation s'effectue dans l'espace de Laplace. Les dérivées spatiales d'ordre 1 et 2 sont discrétisées avec un schéma centré sur 3 points qui donne une approximation quadratique. On aboutit au système linéaire suivant :

$$[M]\tilde{C}_m = [f] \quad (II-53)$$

où $[M]$ est une matrice tridiagonale et $[f]$, un vecteur incluant les constantes et les conditions aux limites.

Le système est résolu à l'aide de l'algorithme de **THOMAS** avec l'extrapolation de **RIDCHARSON (MARCHOUK, 1980)** (cf. Annexe II.6). Cette extrapolation permet d'améliorer sensiblement la précision du schéma. La solution numérique a été comparée à la solution analytique (dans l'espace de Laplace) pour différentes valeurs de la variable de Laplace, p . L'erreur est de plus ou moins 0.001%. Cette très grande précision est nécessaire puisqu'une petite erreur sur la variable de Laplace peut introduire des aberrations après inversion de cette transformée. Le détail des calculs est donné dans l'annexe II.6.

IV.3.6 Solution finale par inversion numérique de la transformée de Laplace

Le résultat obtenu à l'issue de la résolution analytique ou de la résolution numérique est la solution du problème dans l'espace de Laplace. Pour obtenir la solution, il faut procéder à l'inversion numérique de la transformée de Laplace. Pour cela, nous avons utilisé l'algorithme d'inversion numérique de **CRUMP (1976)**, déjà implanté sur micro-ordinateur par **ROMANET (1988)**. Cet algorithme, basé sur la décomposition en série de Fourier, a été choisi car il offre un très bon compromis entre facilité de mise en œuvre informatique et précision des résultats. **SUDICKY (1989)**, utilisant le même algorithme couplé à une méthode de résolution par les éléments finis, conclut sur l'efficacité et la robustesse de l'algorithme de Crump. Traitant un problème de transfert de soluté dans un milieu à double porosité, il a montré que les solutions obtenues par cet algorithme sont pratiquement confondues avec la solution analytique, à l'inverse d'autres méthodes numériques. Nous avons vérifié la qualité de l'inversion numérique obtenue par **CRUMP**

(1976) par comparaison avec les résultats fournis par l'algorithme de TALBOT (1979). Les résultats obtenus à l'aide de ces deux algorithmes sont très proches et d'aussi grande précision. Le principe des deux méthodes est donné dans l'annexe II.7.

En récapitulatif, le concept de fonction de forme apparaît au niveau de la résolution du système homogène associé à l'équation de diffusion qui modélise le mouvement de soluté vers les agrégats. Il est issu des propriétés de régularité et de linéarité de l'opérateur de Laplace. Ces propriétés permettent d'exprimer sous une forme générale la solution de l'équation de diffusion sans introduire d'hypothèses sur la géométrie du domaine d'intégration. Par la suite, il a été montré que la fonction de forme est la transformée de Laplace du terme puits-source par unité de capacité de stockage de matrice poreuse et par unité de différence de concentration initiale. Grâce à l'utilisation de la transformation de Laplace et à l'introduction des fonctions de forme, le problème initial se réduit à un problème de valeurs aux limites. Il est intéressant de noter que le **modèle avec couplage direct** et le **modèle avec film liquide** aboutissent à la même équation. Les fonctions μ et ν ont la même expression à la fonction de forme près pour les modèles du couplage direct et du film liquide. De façon générale, cette approche permet de résoudre avec un seul algorithme les différents modèles possibles que ce soit vis-à-vis du couplage entre les deux phases aqueuses ou vis-à-vis de l'adsorption du soluté. La programmation sur ordinateur en est grandement simplifiée.

V L'APPROCHE DE LA CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE

L'objectif de ce chapitre est de présenter succinctement les principales caractéristiques de cette approche pour montrer, sur un exemple qui nous intéresse : la diffusion transitoire du soluté dans une phase immobile, l'identité de fond qui existe entre cette approche et l'approche développée précédemment à l'aide des fonctions de forme.

V.1 LES DEFINITIONS DE BASE

La théorie de la chromatographie linéaire repose sur l'hypothèse que les processus élémentaires qui se produisent simultanément lors du transfert peuvent être modélisés par des équations différentielles ou algébriques linéaires. La colonne de sol est alors vue comme

un système dynamique. Nous n'aborderons pas de façon exhaustive la théorie générale de la chromatographie linéaire, c'est pourquoi nous suggérons aux lecteurs de consulter les ouvrages de VILLERMAUX (1981, 1982, 1987).

V.1.1 Fonction de transfert

Soit un système dynamique linéaire, par exemple, une colonne remplie de billes de support de catalyseur où les processus physico-chimiques peuvent être modélisés par des équations linéaires. La fonction de transfert de ce système est définie comme le rapport de la transformée de Laplace du signal d'entrée sur la transformée de Laplace du signal de sortie, soit :

$$G(p) = O(p)/I(p) \quad (II-54)$$

Il est montré que toute l'information sur le système est contenue dans la réponse à une excitation de type impulsion ou échelon (VILLERMAUX, 1982). La réponse à un Dirac fait, en général, mieux ressortir les caractéristiques du système.

V.1.2 Relation fondamentale

Pour une colonne d'aggrégats à deux phases aqueuses, l'une mobile et l'autre immobile, l'hypothèse fondamentale de la chromatographie linéaire est que l'écoulement dans la phase mobile est indépendant du transfert de matière entre phases. VILLERMAUX (1987) montre que la fonction de transfert $G(p)$ de ce système s'écrit alors sous la forme :

$$G(p) = G_0[p(1+M(p))] \quad (II-55)$$

où : $G_0[]$ est la fonction de transfert de la phase mobile seule. Elle représente le comportement dynamique de la colonne dû à l'écoulement seul (dispersion hydrodynamique) (CUI, 1989).

$M(p)$ est la fonction de transfert caractérisant le transfert global de matière entre phase mobile et phase immobile. Elle s'exprime comme le rapport de la quantité de soluté

retenue dans la phase immobile sur la quantité de soluté dans la phase mobile.

p est la variable de Laplace.

(II-55) suppose que les propriétés du milieu poreux sont homogènes dans une section droite perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Si tel n'est pas le cas, l'utilisation de (II-55) à des fins d'ajustement de paramètres conduit à des résultats biaisés (CUI et al., 1990).

V.2 MODELISATION DU NON-EQUILIBRE PHYSIQUE

V.2.1 Transfert interne seul

Considérons donc le cas d'un milieu constitué d'agrégats dans lesquels il y a uniquement diffusion de soluté. Comme nous l'avons vu dans l'approche par les fonctions de forme, la complexité du problème à traiter réside dans l'estimation du flux diffusif de soluté dans les agrégats. Il résulte de la variation dans le temps du profil de concentration à l'intérieur des agrégats. VILLERMAUX (1982) montre que, pour ce système physique, la fonction de transfert $M(p)$ est de la forme suivante :

$$M(p) = \frac{\epsilon_{im}}{\epsilon_m/H(p)} \quad (II-56)$$

où ϵ_{im} est la porosité de la phase immobile, ϵ_m est la porosité de la phase mobile et $H(p)$ est la fonction de transfert qui caractérise le transfert interne. Cette dernière résulte directement de la résolution de l'équation de diffusion dans l'espace de Laplace et dépend de la forme des agrégats. Elle est identique à la fonction de forme.

V.2.2 Transfert externe et transfert interne

Examinons à présent le cas où l'on suppose l'existence d'un film liquide autour des

agrégats. La fonction de transfert tenant compte à la fois du transfert externe (transfert à travers le film liquide) et du transfert interne (transfert à l'intérieur des agrégats) est donnée par (VILLERMAUX, 1987) :

$$M(p) = \frac{\epsilon_{im}}{\epsilon_m(1/H + t_e p)} \quad (II-57)$$

$H(p)$ est la fonction de transfert caractérisant le transfert interne défini au paragraphe précédent et t_e , la constante de temps du transfert externe définie par : $t_e = \alpha l / k_e$, avec k_e (m/s), le coefficient de transfert de masse, α , le coefficient de partage égal à $\epsilon_a + \rho_{im} k$ avec ϵ_a , la porosité effective des agrégats et l , une longueur caractéristique des agrégats ($l = a/3$ pour des sphères). En l'absence d'adsorption, $t_e = \epsilon_a l / k_e$.

Il est facile de montrer l'équivalence entre $M(p)$ et $B_s(x)$, fonction de forme apparaissant lors de la prise en compte d'un film liquide. Après division des deux membres de la formule (II-57) par $H(p)$, il vient, pour des agrégats sphériques et en absence d'adsorption :

$$\frac{M(p)}{H(p)} = \frac{\epsilon_{im}}{\epsilon_m(1 + t_e p H(p))} = \frac{\epsilon_{im}}{\epsilon_m(1 + \epsilon_a a p H(p) / 3 k_e)} \quad (II-58)$$

Si on fait apparaître x , défini par $x^2 = a^2 p / 9 D_e$, la relation précédente devient :

$$\frac{M(p)}{H(p)} = \frac{\epsilon_{im}}{\epsilon_m(1 + 3 \epsilon_a D_e x^2 H(p) / a k_e)} \quad (II-59)$$

En posant $\beta = a k_e / 3 \epsilon_a D_e$

$$\frac{M(p)}{H(p)} = \frac{\epsilon_{im}}{\epsilon_m(1 + x^2 H(p) / \beta)} \quad (II-60)$$

Cette relation est bien identique, au facteur multiplicatif $\epsilon_{im} / \epsilon_m$ près, à la relation qui lie la fonction de forme du modèle du couplage direct à la fonction de forme du modèle du film liquide qui s'écrit :

$$\frac{B_s(p)}{B(p)} = \frac{1}{1 + x^2 B(x) / \beta} \quad (II-61)$$

A ce stade de l'étude, l'approche du non-équilibre physique par chromatographie linéaire est identique à notre approche par les fonctions de forme. Cependant, dans le cadre des applications de l'ingénierie chimique, on peut se contenter de l'approximation au premier ordre de ces fonctions proposée par **VILLERMAUX (1981)**. Les fonctions de transfert s'expriment simplement par :

$$H(p) = \frac{1}{1+t_i p} \quad (II-62)$$

où t_i est le temps caractéristique du transfert interne, défini par :

$$t_i = \alpha \mu l^2 / D_e \quad (II-63)$$

où α est le coefficient de partage défini par $\alpha = \epsilon_a + \rho_{im} k$, μ représente le facteur de forme de l'agrégat, égal à $a/3$ pour une sphère, et $D_e = D_0/\tau$.

Il en va de même pour tous les processus élémentaires. Le transfert interne, le transfert externe, mais également l'adsorption, sont caractérisés par des constantes de temps. L'autre propriété importante est l'additivité de ces constantes de temps lorsque l'on prend en compte de plus en plus de processus élémentaires placés en série. Ainsi, le temps global de transfert dans la phase immobile est $t_{im} = t_e + t_i$, si un film liquide est pris en compte. Si, de plus, de l'adsorption est envisagée, le temps global du transfert devient alors $t_{im} = t_e + t_d + t_a$, où t_a est la constante de temps de l'adsorption. Cette approche permet d'aborder des cas complexes de milieux à trois types de porosité : une porosité externe correspondant aux vides entre les agrégats assimilable à la porosité inter-agrégats du sol, une macroporosité interne aux agrégats, assimilable aux macropores des agrégats, une microporosité interne aux agrégats, assimilable aux micropores des agrégats. Pour ces deux derniers, plusieurs fonctionnements peuvent être envisagés : un fonctionnement en série ou en parallèle (**VILLERMAUX, 1987**). Ceci permet de décrire plus finement le système. A titre d'exemple, on peut considérer une phase mobile dans la macroporosité qui échange rapidement du soluté avec des zones immobiles facilement accessibles, lesquelles échangent plus lentement du soluté avec des zones moins accessibles (par exemple le réseau microporal des agrégats). Vis-à-vis de l'adsorption, on peut aussi considérer plusieurs types d'adsorption en série ou en parallèle (**VILLERMAUX, 1987**).

On peut se poser le problème des conditions d'applicabilité de la simplification des fonctions de transfert. Le fait de simplifier H par la formule (II-62) rend ce modèle équivalent, du point de vue du transfert interne, au modèle du premier ordre (**van GENUCHTEN et WIERENGA, 1976**). Comme nous l'avions mentionné, l'approximation

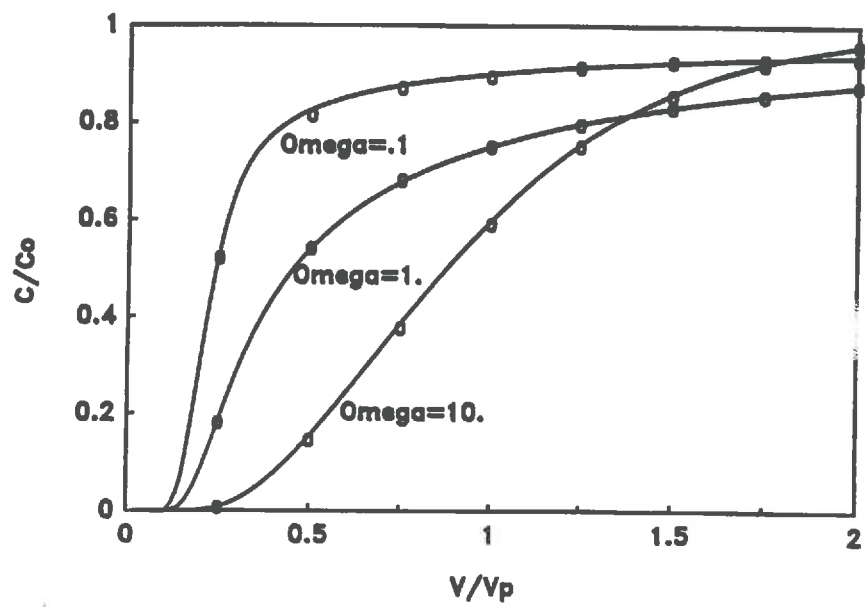


Figure 10. Comparaison du modèle avec la solution analytique de van GENUCHTEN (1985). Les ronds sont calculés avec la solution analytique. La ligne en trait plein est calculée avec notre modèle. Les paramètres utilisés sont donnés dans le texte.

est valide si le temps caractéristique de transfert interne est petit devant le temps de séjour du soluté dans la phase mobile. Ces conditions sont souvent en vigueur en ingénierie chimique. Toutefois, dans le cadre de la physique du sol, cette hypothèse peut ne pas être appropriée. En effet, la taille des agrégats dans un profil de sol peut varier de quelques mm à quelques cm (SMITH, 1980), ce qui constitue une différence notable avec les conditions en vigueur dans une colonne chromatographique. La taille des agrégats implique que, dans un tel milieu, les temps caractéristiques de diffusion puissent être très élevés (t_i croît avec le carré du rayon) par rapport au temps de convection. Par conséquent, on peut légitimement, dans certains cas, se poser la question de la validité de l'approximation au premier ordre des fonctions de transfert.

VI VERIFICATION DU MODELE

Dans ce chapitre, nous procédons à une dernière vérification de notre modèle. Dans cet objectif, nous l'avons confronté à des solutions analytiques (RASMUSON et NERETNIEKS, 1980 ; van GENUCHTEN, 1985) ainsi qu'à une solution numérique (FONG et MULKEY, 1990).

VI.1 SOLUTION ANALYTIQUE DE van GENUCHTEN (1985a)

van GENUCHTEN (1985a) a proposé une solution analytique pour une géométrie sphérique, une condition du troisième type à l'entrée et un couplage direct entre les deux phases aqueuses. Considérons le cas d'un soluté non réactif. Trois des simulations faites par l'auteur ont été choisies. Elles correspondent au jeu de paramètres adimensionnels suivant : $R=1$, $\beta=0.2$, $Pe=30$ et $\gamma_s=0.055\omega$ ($\omega=0.1, 1, 10$) où R est le facteur retard, Pe , le nombre de Péclet dynamique de colonne, $\beta=\epsilon_m/\epsilon_{tot}$ et $\gamma_s=D_e\epsilon_{tot}L/a^2q$ avec q , le flux à la surface de la colonne (m/s). Les valeurs des paramètres du modèle à fonction de forme sont choisis de façon à donner les mêmes valeurs pour les paramètres adimensionnels. Nous avons pris $L=9 \cdot 10^{-2}$ (m), $a=2 \cdot 10^{-3}$ (m), $D_e=2.8 \cdot 10^{-10}$ (m²/s), $\epsilon_{tot}=0.6$, $\epsilon_a=0.5454$ et $a_L=3 \cdot 10^{-3}$ (m). Les trois valeurs du flux q (correspondant aux trois valeurs de ω) sont de $6.8 \cdot 10^{-4}$, $6.8 \cdot 10^{-5}$ et $6.8 \cdot 10^{-6}$ (m/s). Les résultats obtenus avec la solution analytique et avec le modèle à fonction de forme sont présentés sur la figure 10. Une bonne adéquation est obtenue aux trois vitesses. De petites différences apparaissent dans le cas où $\omega=10$. Pour

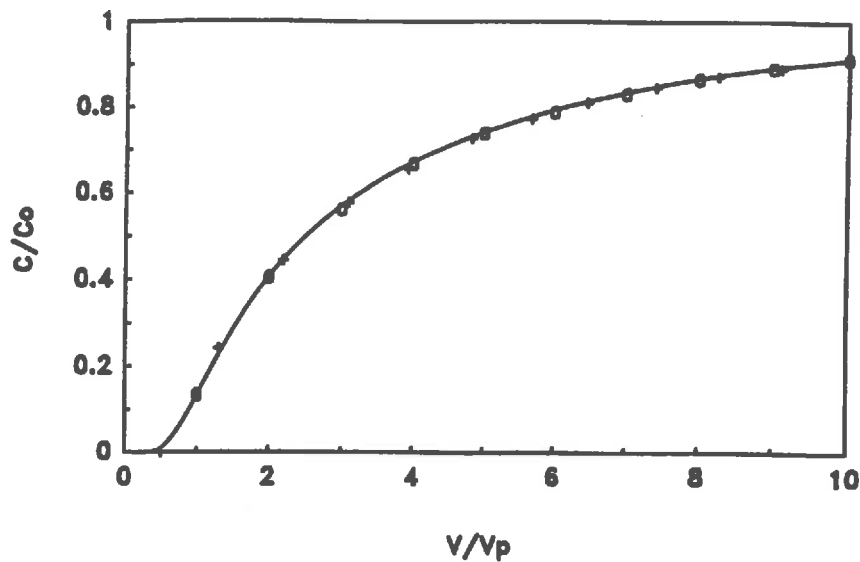


Figure 11. Comparaison du modèle avec la solution analytique de RASMUSON et NERETNIEKS (1980). La ligne en trait plein est la solution donnée par le modèle et les croix représentent la solution analytique. Les cercles correspondent à la solution par différences finies donnée par FONG et MULKEY (1990). Les paramètres utilisés sont donnés dans le texte.

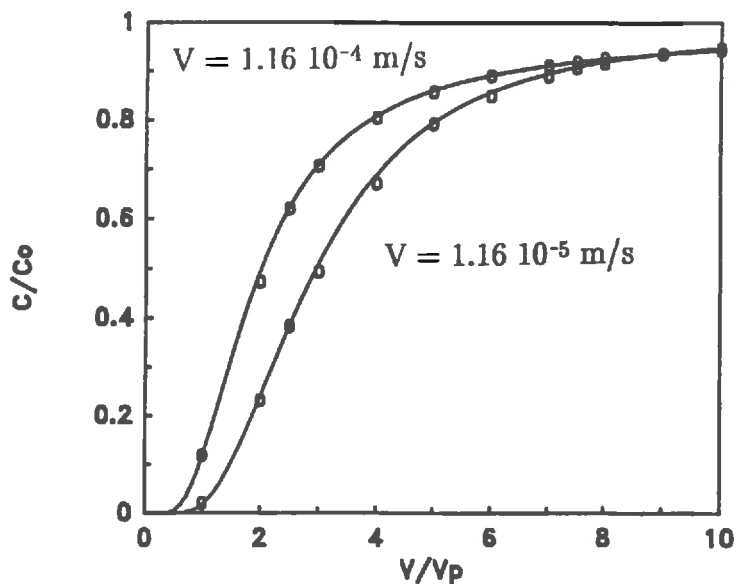


Figure 12. Comparaison du modèle avec la solution numérique par différences finies de FONG et MULKEY (1990). La ligne en trait plein et les cercles sont respectivement, la solution donnée par notre modèle et la solution numérique. Les courbes d'éluion sont présentées pour deux vitesses et une distribution de tailles d'agrégats (voir tableau II.2). Les autres paramètres sont donnés dans le texte.

cette situation, la dispersion hydrodynamique est le facteur limitant. Les écarts entre les deux solutions proviennent de la façon dont est calculée la courbe d'élution dans les deux modèles. **van GENUCHTEN (1985a)** utilise une concentration moyennée par le flux alors que nous utilisons une concentration moyennée par le volume. En ce qui concerne le temps de calcul, le modèle à fonction de forme met quelques secondes sur un 386 PC pour calculer les courbes d'élution de 100 points aux 19 nœuds du maillage de différences finies. L'évaluation de la solution analytique de **van GENUCHTEN (1985a)** nécessite environ 20 minutes de temps de calcul sur le même appareil.

VI.2 SOLUTION ANALYTIQUE DE RASMUSON et NERENIEKS (1980)

RASMUSON et NERETNIEKS (1980) ont donné une solution analytique dans la situation où le transfert externe est pris en compte. Le cas considéré pour la comparaison est issu de l'article de **FONG et MULKEY (1990)**. Les paramètres utilisés par les auteurs sont : $L=0.3$ (m), $a=4.325 \cdot 10^{-3}$ (m), $\epsilon_m=0.375$, la porosité des agrégats, $\epsilon_a=0.2$, la masse volumique humide des agrégats, $\rho_a=2.24$ (kg/m³), $D_e=2 \cdot 10^{-10}$ (m²/s), $v_m=3 \cdot 10^{-9}$ (m/s) et $D_m=3 \cdot 10^{-12}$ (m²/s). L'adsorption est supposée instantanée et obéir à la fonction de partage linéaire avec la constante d'équilibre $k_a=1.1 \cdot 10^{-3}$ (m³/kg). Le coefficient de transfert externe k_e calculé à l'aide de la corrélation de **WILSON et GEANKOPLIS (1966)** est égal à $6.528 \cdot 10^{-7}$ (m/s). A l'exception de k_e , tous ces paramètres sont utilisés directement dans le modèle. En utilisant l'équation (II-30), β est calculé à partir de k_e . Il est égal à 226. Cette valeur indique que le transfert externe n'est pas limitant. D'après la figure 11, la courbe d'élution calculée à l'aide du modèle à fonction de forme est en parfait accord avec la solution analytique. A titre de comparaison, la solution numérique proposée par **FONG et MULKEY (1990)** a été tracée sur le même graphique. Les trois résolutions sont très voisines. Pour traiter ce cas, le modèle à fonction de forme a nécessité 1 mn et 20 s pour évaluer la courbe d'élution à chaque nœud. Le maillage est constitué de 61 nœuds et chaque courbe d'élution est déterminée à l'aide de 100 points.

VI.3 SOLUTION NUMERIQUE DE FONG ET MULKEY (1990)

Nous considérons, cette fois, la solution numérique de **FONG et MULKEY (1990)**

N° de la classe i	rayon a_i (10^{-3} m)	pourcentage en volume p_i
1	0.05	8.5
2	0.3	11.5
3	0.75	10.
4	1.75	22.
5	3.75	21.
6	7.5	27.

Tableau II-2 : Caractéristiques de la distribution utilisée par FONG et MULKEY (1990)

utilisée pour traiter des cas où le milieu présente une distribution de tailles d'agrégats. Excepté la taille des agrégats, tous les paramètres sont identiques à ceux du cas présenté précédemment. Nous ne considérons, ici, que la distribution de tailles la plus étalée. Ses caractéristiques sont données dans le tableau II-2. Le modèle à fonction de forme est testé pour deux vitesses, $v_m = 1.16 \cdot 10^{-4}$ (m/s) et $v_m = 1.16 \cdot 10^{-5}$ (m/s). Leurs coefficients de dispersion hydrodynamique respectifs sont calculés par la formule $D_m = 3.67 v_m^{1.09}$ (KLOTZ et al., 1980). Les courbes d'élution issues des deux modèles et correspondant aux deux vitesses sont présentées sur la figure 12. L'adéquation entre les deux solutions est satisfaisante. Des écarts apparaissent dans la partie de la courbe où la concentration varie brutalement. La courbe calculée avec le modèle à fonction de forme n'est pas modifiée lorsque l'on fait varier les paramètres de l'algorithme de CRUMP (1976). D'autre part, l'erreur sur le bilan de masse est inférieure à 0.1% avec notre modèle. Diverses hypothèses peuvent expliquer ces différences entre solutions. Les points correspondant à la solution numérique de FONG et MULKEY (1990) ont été relevés sur leur graphique avec plus ou moins de précision. Ils peuvent être entachés d'une petite erreur. La solution numérique proposée par ces auteurs est peut être approximative aux fortes variations de concentration. Comme pour l'exemple précédent, l'exécution du modèle à fonction de forme est faite sur un maillage de 61 nœuds et chaque courbe est définie à l'aide de 100 points. Quelle que soit la distribution de tailles d'agrégats considérée, le temps de calcul n'augmente que de 10% par rapport au cas d'un rayon unique. En particulier, FONG et MULKEY (1990) ont proposé l'utilisation de rayons multiples pour éviter des problèmes à l'exécution lorsque la distribution est constituée en majorité de petits agrégats. Dans le cadre de notre modèle, il n'y a pas lieu et il n'est pas nécessaire de procéder de la sorte.

Ces quelques comparaisons semblent montrer l'efficacité, la précision et la rapidité de la résolution numérique du modèle à fonction de forme. Les problèmes numériques classiques comme la rigidité du système ou l'existence d'oscillations parasites induites par le schéma d'intégration ne se manifestent pas dans notre approche. Nous allons, à présent, aborder l'analyse de sensibilité du modèle à fonction de forme.

VII ANALYSE DE SENSIBILITE DU MODELE A FONCTION DE FORME

Tout comme les modèles récents de transfert de solutés (CRITTENDEN et al., 1986

; NICLOUD et SCHWEICH, 1989), le modèle à fonction de forme fait intervenir trois processus importants dans le transfert : la dispersion hydrodynamique, le transfert interne (ce que nous avons appelé diffusion) et le transfert externe ou encore du transfert de masse à travers un film d'eau immobile entourant les agrégats. Lorsque le soluté réagit avec le milieu poreux, l'adsorption intervient comme un facteur supplémentaire d'étalement du soluté. Sur ce type de modèle, une étude de sensibilité peut être envisagée. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les contributions relatives des trois mécanismes précédents et d'analyser leur influence sur l'étalement du signal en sortie de la colonne. L'approche de CRITTENDEN et al.(1986) semble une méthode d'analyse adéquate de notre modèle pour plusieurs raisons. Notre modèle est identique au sien. Les conditions expérimentales d'utilisation du modèle sont très voisines. Les critères sont donc directement applicables à notre cas. Enfin, la simplicité de cette méthode et l'utilisation qui en été faite par ROBERTS et al. (1987) nous ont incités à suivre sa démarche.

VII.1 NOMBRES ADIMENSIONNELS

Chaque mécanisme physique ou physico-chimique peut être caractérisé par un nombre adimensionnel. Celui-ci représente le rapport de la vitesse de transfert par convection sur la vitesse de transfert par le mécanisme considéré. Les plus employés sont le nombre de Péclet dynamique de colonne, Pe , relatif à la dispersion hydrodynamique, le module de diffusion, E_{IMT} , relatif au transfert interne et le nombre de Stanton, St , relatif au transfert externe.

Leurs expressions respectives sont les suivantes :

$$Pe = v_m L / D_m \quad (II-64)$$

$$E_{\text{IMT}} = L D_e D_G / v_m a^2 \quad (II-65)$$

où a est le rayon des agrégats. D_e est le coefficient de diffusion effectif, égal à D_0/τ . D_G est le rapport de la masse de soluté adsorbée ou en phase liquide dans les agrégats sur la masse de soluté à l'extérieur des agrégats, rapport estimé à l'équilibre avec la concentration en soluté de l'apport, C_0 :

$$D_G = (1 - \epsilon_m) (\epsilon_a C_0 + \rho_{\text{im}} S_{\text{im}}) / \epsilon_m C_0 \quad (II-66)$$

où ρ_{im} est la densité des agrégats et S_{im} est la masse de soluté adsorbé par unité de

masse de sol en équilibre avec la concentration d'apport, C_0 .

$$St = (1 - \epsilon_m) k_{\text{EMT}} L / \epsilon_a v_m a \quad (\text{II-67})$$

où le coefficient de transfert externe $k_{\text{EMT}} = 4\pi k_e$, k_e étant le coefficient de transfert externe défini par **VILLERMAUX (1981)**.

Au nombre de Stanton est également relié le nombre de Sherwood, relatif au transfert externe, par l'expression suivante :

$$Sh = \frac{k_e d}{D_0} = St \left[\frac{a^2 \epsilon_a v_m}{4\pi D_0 (1 - \epsilon_m) L} \right] \quad (\text{II-68})$$

Ces nombres constituent une première estimation de l'importance de contribution des différents phénomènes responsables du transfert. Si l'on introduit ces nombres dans les équations du transfert dans le cas d'un soluté non adsorbé, on obtient les équations adimensionnelles suivantes :

$$\frac{1}{D_g + 1} \frac{\partial C_m}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_m}{\partial Z} - 3St[C_m - C_{im}] \quad (\text{II-69})$$

$$\frac{E_{\text{IMT}}}{a^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_{im}}{\partial R} \right] = \frac{D_g}{D_g + 1} \frac{\partial C_{im}}{\partial T} \quad (\text{II-70})$$

$$\begin{aligned} \text{où} \quad T &= t v_m / L (1 + D_g) \\ Z &= z / L \\ R &= r / a \end{aligned}$$

VII.2 RAPPELS SUR LES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS

En l'absence d'adsorption, les contributions de la dispersion hydrodynamique, du transfert interne et du transfert externe à l'étalement du signal, s'écrivent respectivement, pour des agrégats sphériques (**CRITTENDEN et al., 1986 ; ROBERTS et al., 1987**) :

$$S_{\text{HD}} = D_m / v_m L \quad (\text{II-71})$$

$$S_{\text{IMT}} = [15(1 + 1/D_g)^2 E_{\text{IMT}}]^{-1} \quad (\text{II-72})$$

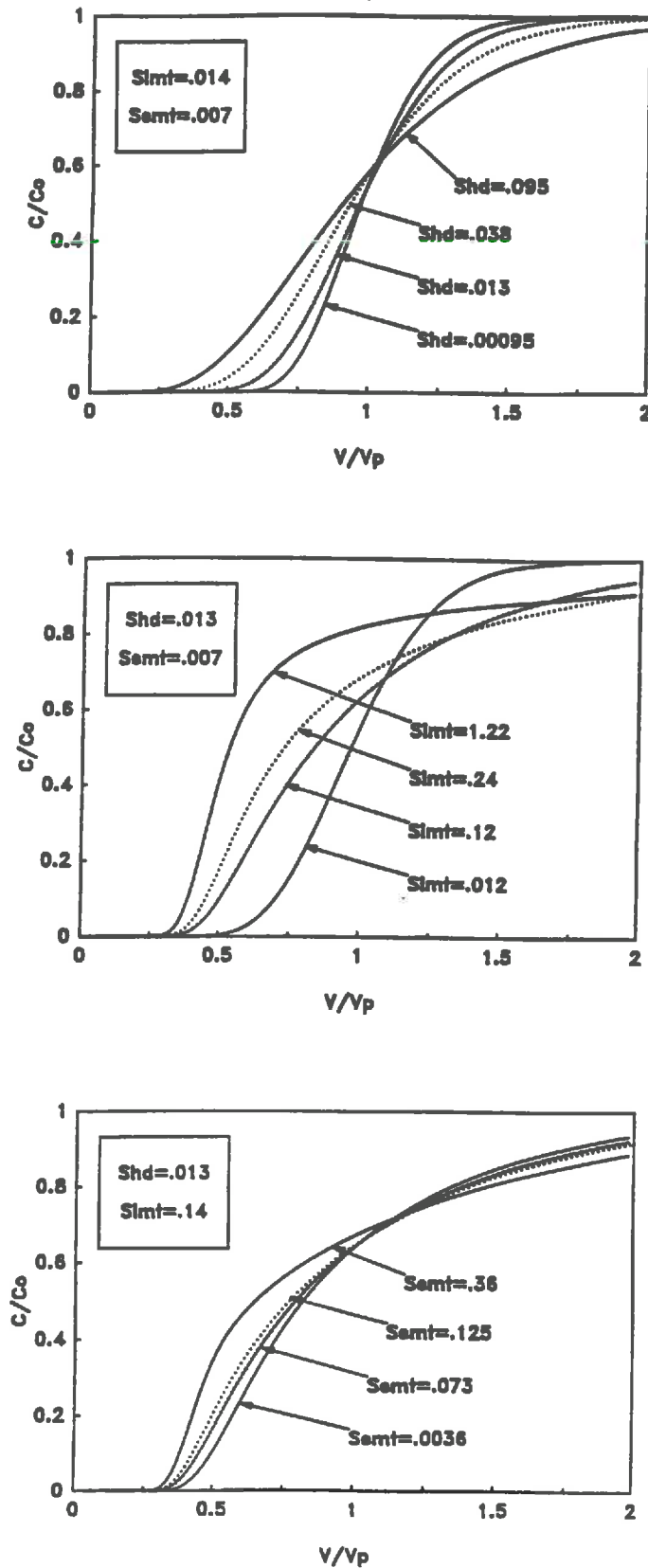


Figure 13. (A) : Analyse de sensibilité montrant l'influence de la variation de la contribution de la dispersion hydrodynamique (S_{HD}) en gardant les deux autres contributions constantes ($S_{IMT} = 0.14$ et $S_{EMT} = 0.007$). (B) : Analyse de sensibilité montrant l'influence de la variation de la contribution du transfert interne (S_{IMT}) en gardant les deux autres contributions constantes ($S_{HD} = 0.013$ et $S_{EMT} = 0.007$). (C) : Analyse de sensibilité montrant l'influence de la variation de la contribution du transfert externe (S_{EMT}) en gardant les deux autres contributions constantes ($S_{IMT} = 0.14$ et $S_{HD} = 0.013$).

avec $D_G = (1 - \epsilon_m) \epsilon_a / \epsilon_m$ et $E_{\text{IMT}} = LD_e D_G / v_m a^2$

$$S_{\text{EMT}} = [3(1 + 1/D_G)^2 St]^{-1} \quad (\text{II-73})$$

avec $St = 12\pi\beta\epsilon_m(1 - \epsilon_m)LD_e / \epsilon_a v_m a^2$

L'égalité entre S_{HD} , S_{IMT} et S_{EMT} signifie que chacun des trois mécanismes (dispersion hydrodynamique, transfert interne et transfert externe) contribue de façon identique à l'étalement du signal c'est-à-dire au moment centré d'ordre 2 de la courbe d'élution (VALOCCHI, 1985 ; CRITTENDEN et al., 1986).

VII.3 EFFET DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS

Pour étudier l'influence de ces trois mécanismes, nous avons fait varier, à tour de rôle, une des trois composantes de deux ordres de grandeur en conservant les deux autres constantes. Les résultats sont représentés sur les figures 13A, 13B et 13C. Les simulations correspondent à un apport de type impulsion. Les paramètres d'entrée du modèle sont choisis dans une gamme de variation réaliste. Ils proviennent en partie, des données de nos expériences et de celles de NKEDI-KIZZA (1982). Cela explique la différence d'ordre de grandeur entre les trois contributions.

La figure 13A illustre les courbes obtenues en faisant varier la contribution de la dispersion hydrodynamique de 0.00095 à 0.095, S_{IMT} et S_{EMT} valant respectivement 0.014 et 0.007. Les courbes présentent une symétrie bien marquée. Leur forme est similaire à celles obtenues sur des milieux homogènes. L'augmentation de la contribution de la dispersion hydrodynamique entraîne l'effet bien connu d'étalement de la courbe d'élution. Il est important de noter que, même aux fortes valeurs, la courbe reste symétrique. D'après la formule (II-71), une augmentation de S_{HD} est obtenue soit par une augmentation du coefficient de dispersion soit par une diminution de la vitesse ou de la longueur de la colonne. Le sens de variation de ces facteurs revient toujours à privilégier la dispersion au profit de la convection. Il faut remarquer que le modèle est peu sensible à une augmentation de S_{HD} tant que l'une des deux autres contributions a une valeur supérieure à S_{HD} . Dès qu'elle devient supérieure aux deux autres ($S_{\text{HD}} > 0.014$), l'étalement de la courbe est plus important.

La figure 13B correspond au cas où l'on fait varier la contribution de transfert interne, S_{IMT} , de 0.012 à 1.22, alors que S_{HD} et S_{EMT} valent respectivement 0.013 et 0.007. La forme des courbes est très différente des précédentes. Au fur et à mesure que S_{IMT} augmente, l'asymétrie des courbes s'accuse. Celles-ci sont caractérisées par une forte pente suivie d'un plateau qui traduit l'approche progressive de l'équilibre de concentration entre la phase mobile et la phase immobile. L'explication est à rechercher à partir de l'expression mathématique de S_{IMT} . Lorsque D_{G} est constant, une augmentation de S_{IMT} est équivalente à un accroissement de a^2/D_{e} ou à une diminution de L/v_{m} . a^2/D_{e} est précisément égal à $15t_{\text{i}}$ (VILLERMAUX, 1987). L/v_{m} est le temps de séjour moyen dans la phase mobile. On peut alors exprimer le module de diffusion de la façon suivante :

$$E_{\text{IMT}} = D_{\text{G}} \frac{t_0}{15t_{\text{i}}}, \quad (\text{II-74})$$

en définissant t_0 et t_{i} comme les temps caractéristiques de convection et de diffusion.

L'augmentation de S_{IMT} est obtenue pour une diminution de E_{IMT} donc pour une diminution du rapport t_0/t_{i} . Lorsque t_{i} est très grand devant t_0 , la diffusion devient le facteur limitant du transfert. En début d'élution, une faible quantité de soluté diffuse dans les agrégats. On assiste à une sortie précoce car la majeure partie du soluté est entraînée et dispersée par l'écoulement. En revanche, l'approche de l'équilibre est très progressive en raison du non-équilibre de la phase immobile. La courbe présente, de ce fait, une longue queue. Les conclusions de LIN et MA (1989) confortent les remarques précédentes. Ces auteurs notent que, suite à un apport de type impulsion, le pic de soluté devient de plus en plus symétrique avec l'augmentation du coefficient de diffusion effectif. Inversement, lorsque ce dernier diminue, une traînée des courbes apparaît progressivement. Sur le graphique, l'importance du déséquilibre physique entre les deux phases est représentée par l'écart entre les courbes et le point (1, 0.5). Ainsi, plus l'écart est grand, plus le gradient de concentration entre les deux phases est important. Comparativement à S_{HD} , le modèle à fonction de forme semble être très sensible à une variation de S_{IMT} . Dès que S_{IMT} est dix fois plus grand que S_{HD} et S_{EMT} , les courbes deviennent asymétriques et sont décalées vers la gauche. Pour les valeurs les plus élevées, la courbe se décale vers la gauche.

La figure 13C présente les courbes obtenues en faisant varier la contribution du transfert externe de 0.0036 à 0.36, S_{HD} et S_{IMT} étant égales à 0.013 et 0.14. L'augmentation de S_{EMT} conduit à des courbes asymétriques. Comme pour la figure 13A, on observe que tant que S_{EMT} est inférieure aux deux autres contributions, la courbe est très peu sensible à sa variation. Si D_{G} reste constant, une augmentation de S_{EMT} équivaut à une diminution

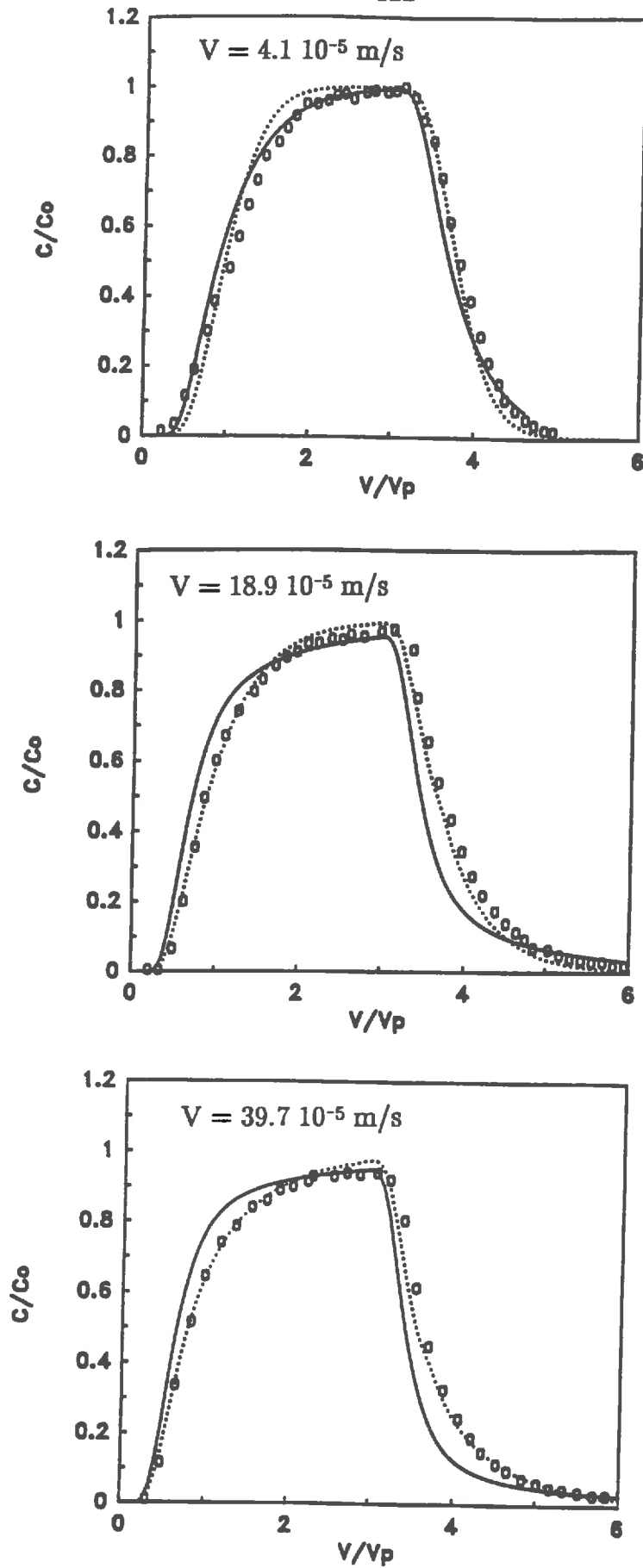


Figure 14. Courbes d'élution prédites et courbes observées pour le tritium à trois vitesses différentes. Les courbes représentées à l'aide de pointillés sont simulées avec le modèle à fonction de forme en utilisant un facteur de tortuosité de 2. Celles représentées en trait plein sont simulées avec un facteur de tortuosité de 10. Les cercles sont les données expérimentales de NKEDI-KIZZA et al. (1982).

du nombre de Stanton. Toujours en référence à **VILLERMAUX (1987)**, le nombre de Stanton peut s'écrire :

$$St = \frac{4\pi(1-\epsilon_m)}{3} \frac{t_0}{t_e} \quad (II-75)$$

où t_e est le temps caractéristique de transfert externe défini par $t_e = \epsilon_a a / 3k_e$, pour un agrégat sphérique.

Accroître S_{EMT} revient à prendre un temps de transfert externe grand devant le temps de séjour moyen dans la colonne. Comme pour la contribution du transfert interne, une augmentation de S_{EMT} induit les mêmes tendances mais à une échelle beaucoup plus petite. Cette fois, le facteur limitant est le transfert de masse à travers le film liquide. Lorsque le soluté s'adsorbe fortement, D_g est alors très élevé d'après l'équation (II-66). Dans ces conditions, la contribution du transfert externe peut devenir prépondérante.

Cette étude met en évidence des résultats intéressants, déjà connus. En l'absence d'adsorption, il semble que la contribution dominante à la dispersion du signal soit la diffusion interne. La figure 13B montre l'impact, sur la courbe d'élution, de la prédominance de S_{IMT} sur S_{HD} et S_{EMT} . La dispersion hydrodynamique ne semble prédominante qu'aux faibles vitesses. Avec les hypothèses prises, la contribution du transfert externe (résistance) est dominée par ces deux dernières.

Pour illustrer les conclusions de cette étude, nous avons analysé quelques sorties du modèle sur des expériences de la littérature. Les figures 14A,B,C présentent les courbes expérimentales obtenues par **NKEDI-KIZZA et al. (1982)** et les courbes calculées à l'aide du modèle à fonction de forme. Les paramètres d'entrée du modèle sont ceux qui ont été donnés par les auteurs. Seul le facteur de tortuosité est inconnu. Deux valeurs ont été considérées, 2 et 10 (**ROBERTS et al., 1987**). Aux vitesses de $1.89 \cdot 10^{-4}$ m/s et $3.97 \cdot 10^{-4}$ m/s, les ajustements obtenus avec un facteur de tortuosité de 2 reproduisent le mieux les points expérimentaux. En revanche, à la vitesse de $4.2 \cdot 10^{-5}$ m/s, c'est le facteur de tortuosité de 10 qui conduit au meilleur ajustement. D'après l'étude de sensibilité, il faut considérer ce changement apparent du facteur de tortuosité du milieu en relation avec les valeurs des différentes contributions. Lorsqu'on choisit un facteur de tortuosité de 2, S_{HD} est légèrement prédominante sur S_{IMT} et prédominante sur S_{EMT} . Le passage à un facteur de tortuosité de 10 permet d'augmenter S_{IMT} qui devient alors prédominante sur S_{HD} . Cependant, cette valeur du facteur de tortuosité n'est pas très réaliste. Elle traduit certainement une inadéquation du modèle ou des paramètres. A cette vitesse, on peut

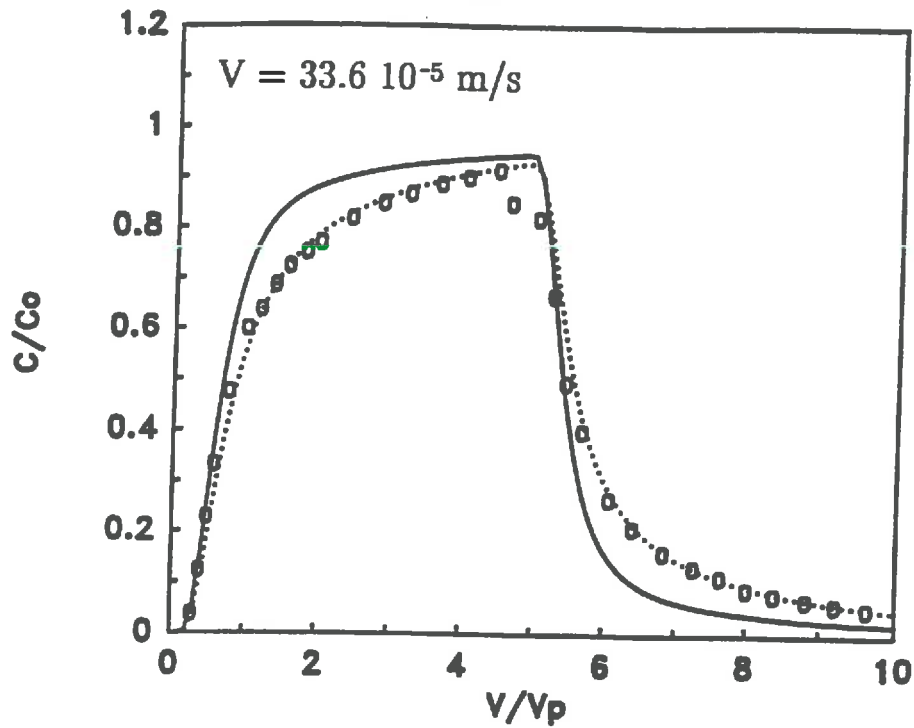


Figure 15. Courbes d'élution prédites et courbe observée pour le chlore à la vitesse de $33.6 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. La courbe représentée à l'aide de pointillés est simulée avec le modèle à fonction de forme en utilisant un facteur de tortuosité de 2. Celle représentée en trait plein est simulée avec un facteur de tortuosité de 10. Les cercles sont les données expérimentales de NKEDI-KIZZA et al. (1982).

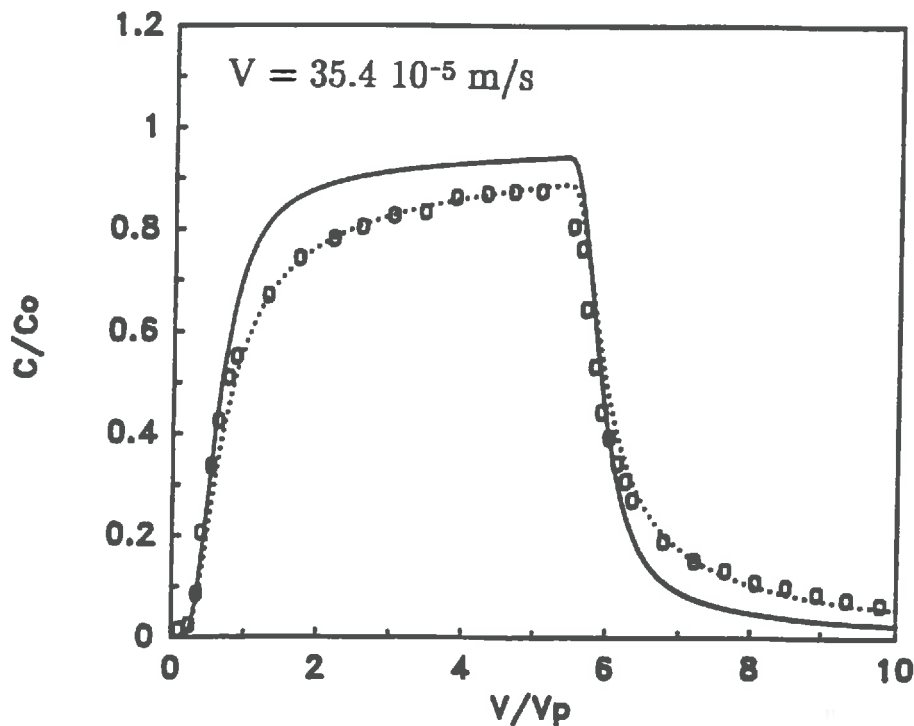


Figure 16. Courbes d'élution prédites et courbe observée pour le calcium à la vitesse de $35.4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. La courbe représentée à l'aide de pointillés est simulée avec le modèle à fonction de forme en utilisant un facteur de tortuosité de 2. Celle représentée en trait plein est simulée avec un facteur de tortuosité de 10. Les cercles sont les données expérimentales de NKEDI-KIZZA et al. (1982).

penser à une mauvaise estimation de la dispersivité avec la corrélation de **PFANNKUCH** (1963), **FRIED et COMBARNOUS** (1971). Nous avons ajusté la dispersivité en conservant la valeur de 2 pour le facteur de tortuosité. L'ajustement obtenu n'est pas amélioré. L'ajustement du paramètre du transfert externe, β , donne un bon ajustement. S_{EMT} , égale à 0.043, est du même ordre de grandeur que S_{HD} . Etant donnée la valeur de S_{EMT} , il ne peut s'agir de transfert externe tel qu'il est classiquement défini. Les figures 15 et 16 illustrent les bonnes adéquations entre les sorties du modèle et les courbes expérimentales pour deux solutés réactifs, le chlore-36 et le calcium-45, de constante d'adsorption respective $0.44 \cdot 10^{-3}$ et $1.37 \cdot 10^{-3}$ (m^3/kg).

CHAPITRE III

TENTATIVE DE VALIDATION DU MODELE

Dans le précédent chapitre, nous avons présenté un modèle de transfert prenant en compte les mécanismes de convection—dispersion dans une phase mobile, de diffusion (ou transfert interne) dans une phase immobile avec la possibilité d'inclure du transfert externe et de l'adsorption linéaire. Ce chapitre est consacré à la tentative de validation du modèle à fonction de forme sur des expériences de transfert en colonne. Celles-ci ont été faites à différentes vitesses d'écoulement de façon à juger des capacités du modèle dans les conditions variées abordées lors de l'analyse de sensibilité (transfert interne limitant ou dispersion hydrodynamique limitante). La validation du modèle signifie qu'aucun paramètre d'entrée n'est ajusté. En particulier, il a été nécessaire de choisir un milieu poreux formé d'agrégats de géométrie simple, sphérique dans notre cas, de façon à connaître leur fonction de forme ainsi que leur rapport surface/volume. De ce fait, le modèle n'est pas utilisé avec toutes ses capacités. Ne faire aucune hypothèse sur la géométrie des agrégats aurait nécessité l'ajustement de la fonction de forme.

Dans une première étape, il s'agit de déterminer, **indépendamment des expériences de validation**, la porosité effective dans la diffusion, le coefficient de diffusion et le coefficient de dispersion hydrodynamique.

Dans une deuxième étape, les sorties du modèles sont confrontées aux courbes expérimentales.

I DETERMINATION DE LA POROSITE EFFECTIVE ET DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

L'espèce chimique retenue pour les expérimentations est l'ion calcium, Ca^{++} , apporté sous forme de chlorure de calcium. Ce choix est lié essentiellement au fait que le calcium est facilement et précisément dosé par absorption atomique de flamme. Les premières expériences de diffusion ont montré que la porosité intéressant le phénomène de diffusion n'était pas la porosité totale du milieu. Nous avons donc, préalablement aux expériences de détermination du coefficient de diffusion effectif, mesuré la porosité effective à l'aide d'expériences à l'équilibre. Des mesures en régime transitoire de diffusion ont servi à déterminer le coefficient de diffusion effectif par ajustement avec un modèle de diffusion dans une particule sphérique. En réalité, le coefficient de diffusion ainsi déterminé est la résultante de la diffusion interne (transfert interne) et de la diffusion à travers le film liquide (transfert externe). Des expériences effectuées à trois vitesses intersticielles

différentes ont permis de mettre en évidence l'influence du transfert externe. Ces résultats expérimentaux nous ont également permis de tester les diverses corrélations qui le quantifient.

I.1 CARACTERISTIQUES DU MILIEU POREUX

I.1.1 Le milieu poreux

Le milieu poreux utilisé est de la sphéralite SPH540 fabriquée par la société Rhône-Poulenc. Il s'agit, plus précisément, d'une silice poreuse utilisée comme support de catalyseur en ingénierie chimique. Elle se présente sous la forme de particules sphériques dont le diamètre varie de $4 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ m. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1. La masse volumique apparente du milieu poreux sec, ρ_d , a été déterminée par la méthode dite de "densité au pétrole" (MONNIER et al., 1973). Une valeur de 962 kg/m^3 , moyenne de 10 répétitions, a été trouvée. On s'est, par ailleurs, assuré que les billes de silice ne changeaient pas de volume lors de leur humectation. La porosité interne des billes a été mesurée de deux façons différentes.

- 1) La porosité totale des agrégats peut être déterminée à l'aide de la formule :

$$\epsilon = 1 - \rho_d / \rho_s \quad (III-1,$$

où ρ_d est la masse volumique apparente sèche (déterminée par densité au pétrole) et ρ_s est la masse volumique de solide (déterminée par pycnométrie à eau). Cette méthode pose problème pour la détermination de ρ_s . A la suite de nombreux problèmes expérimentaux, elle n'a pas été retenue.

- 2) La porosité totale des agrégats peut aussi être estimée au moyen de la formule suivante :

$$\epsilon = H_p / \rho_d \quad (III-2,$$

H_p est l'humidité pondérale à saturation. Celle-ci est facilement accessible en saturant sous vide les billes de silice pendant 72 h puis, en les séchant à l'étuve à 105°C pendant 24 h. Les temps requis pour atteindre la saturation et pour sécher complètement les billes ont été déterminés préalablement. Une humidité pondérale de $0.586 \text{ kg d'eau/kg}$ de milieu poreux sec a été trouvée. C'est la moyenne de 14 répétitions. La porosité

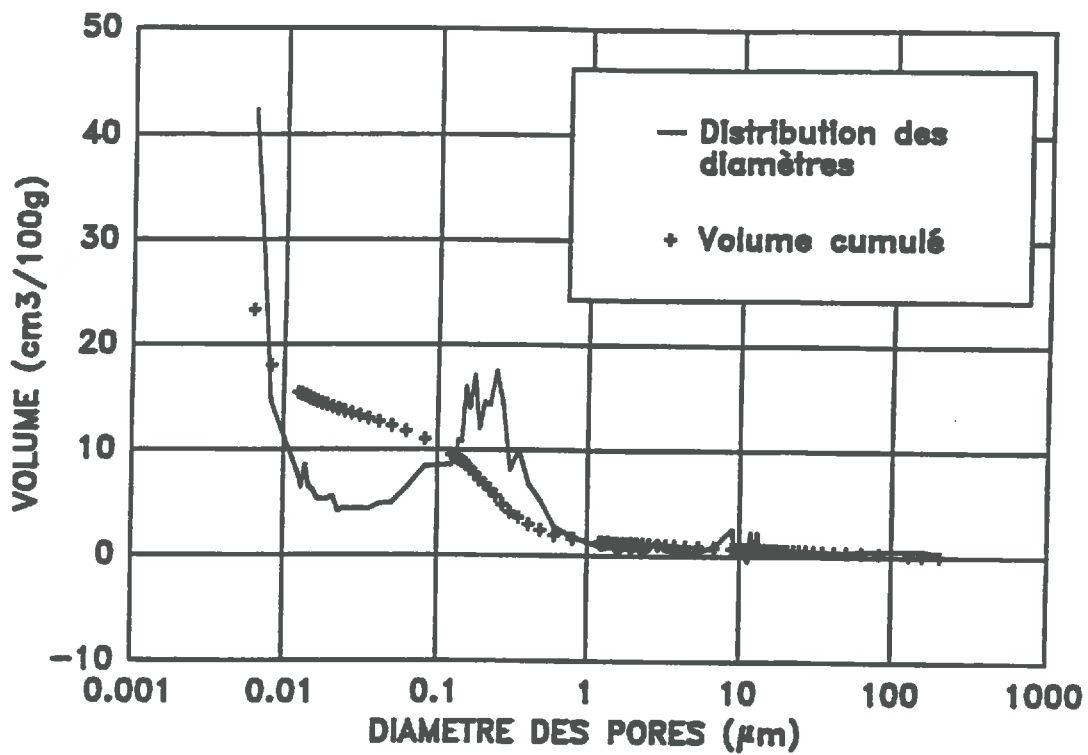


Figure 1 : Courbe de porosimétrie au mercure de la sphérolite SPH540. Les principales caractéristiques du matériau sont données dans le tableau III-1.

Forme	sphérique
Diamètre moyen (m)	$4.5 \cdot 10^{-3}$
Surface interne (m ² /kg)	$277 \cdot 10^3$
Masse volumique apparente sèche (kg/m ³)	962.
Humidité pondérale (kg/kg)	0.586
Porosité (★) (m ³ /m ³)	0.609
Porosité (Porosimètre au mercure)	0.58

★ : déduite de l'humidité pondérale

Tableau III–1 : Principales caractéristiques de la sphérolite SPH540.

correspondante est de $0.609 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

3) Enfin, la porosité a été estimée par porosimétrie au mercure. La répartition des tailles de pores mesurée par Rhône-Poulenc ainsi qu'au laboratoire est illustrée par la figure 1. Sous hypothèse de validité de cette méthode, la courbe porosimétrique indique l'existence de deux porosités très fines. On peut définir une "macroporosité" dont le diamètre des pores varie de $2 \cdot 10^{-8}$ à 10^{-7} m et une "microporosité" dont le diamètre des pores est inférieur à $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$. Cette microporosité représente à elle seule 75% en volume de la porosité totale qui est de 60%.

I.1.2 Préparation des sphères

De façon à se placer, pour toutes les expériences, dans des conditions initiales identiques et standardisées, le protocole suivant a été mis au point pour la préparation des billes de silice.

Les sphères poreuses utilisées sont, dans une première phase, saturées en eau. La saturation est effectuée sous vide pour éviter qu'il y ait emprisonnement d'air dans la porosité. Cette phase dure de 2 à 3 jours, temps au bout duquel il n'y a plus de variation de la teneur en eau pondérale. L'humidité pondérale des billes qui a été déterminée aboutit à une porosité interne de 61%, très proche de la porosité déterminée par intrusion de mercure (cf. tableau III-1). La saturation est donc supposée être parfaite. Les billes poreuses sont ensuite traitées chimiquement. Elles subissent une pré-saturation par une solution décimolaire en chlorure de calcium. Elles sont finalement lessivées avec une solution de chlorure de calcium de 5 mol/m^3 qui est la concentration initiale des expériences d'apport en colonne et des expériences de détermination du coefficient de diffusion. Dans toutes les expériences de détermination ou de validation, les solutions sont toujours préalablement dégazées pour éviter l'introduction d'air dans les billes.

I.1.3 Détermination de la porosité effective à l'équilibre

Les réacteurs sont des boîtes de Pétri d'une capacité de 40 cm^3 . Le principe de la méthode est représenté sur la figure 2. On met en contact une masse M_0 (15 g) de solide de concentration dans la phase liquide C_{ini} connue (5 mol/m^3) avec un volume V_b (15 cm^3)

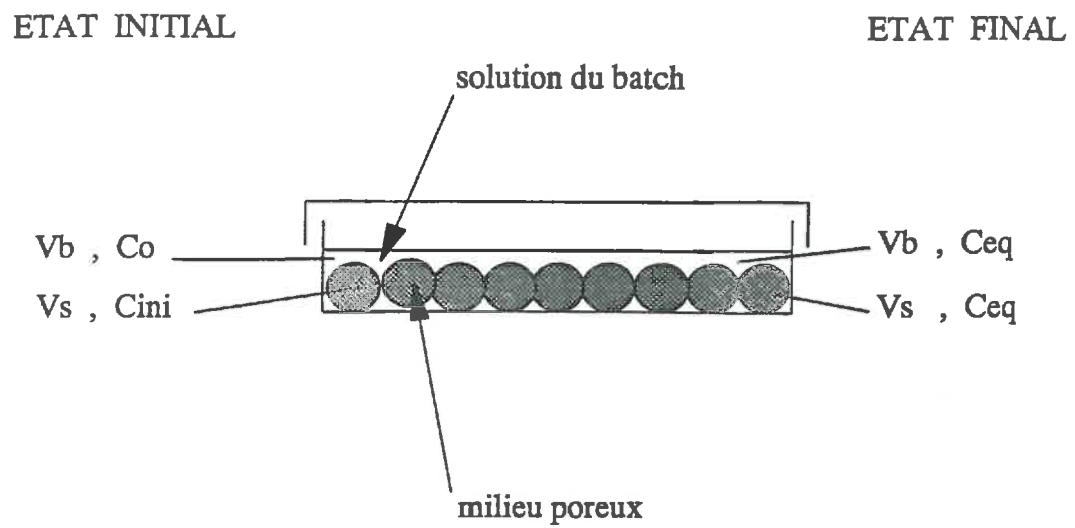


Figure 2 : Schéma du dispositif utilisé dans la détermination de la porosité effective dans la diffusion.

de solution à concentration C_0 (20 mol/m³), elle aussi, connue. On laisse le système s'équilibrer quelques heures. Des essais préliminaires ont consisté à mesurer le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre de concentration entre la solution externe et le liquide de saturation des billes. Au bout de 3 heures, il n'y a plus de cinétique de diffusion. Les coefficients de diffusion déterminés ultérieurement confirment la validité de ce choix. La solution du batch est alors récupérée. Le calcium est dosé par absorption atomique de flamme. Pour pouvoir détecter une variation de concentration suffisante, nous avons travaillé avec un maximum de billes poreuses disposées en monocouche et avec le minimum de solution (juste de quoi recouvrir les billes). Par un simple calcul de conservation de la masse, on détermine la porosité effective dans la diffusion. Ainsi, à l'équilibre, on a :

$$C_0 V_b + C_{ini} V_s = C_{eq}(V_b + V_s) \quad (III-3)$$

où C_0 et C_{eq} sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre de la solution externe, C_{ini} est la concentration initiale des billes. V_b et V_s sont, respectivement, le volume de solution du batch et le volume poral des sphères, occupé par le soluté. Connaissant la masse de sphères saturées utilisée dans les expériences, M_w , et leur masse volumique apparente humide, ρ_w , on peut calculer une porosité effective dans la diffusion à l'aide de la formule :

$$\phi = V_b \left[\frac{C_0}{C_{eq}} - 1 \right] \frac{\rho_w}{M_w} \quad (III-4)$$

Ce protocole a été répété sur une vingtaine d'échantillons. On a également fait varier les conditions expérimentales. Pour quelques expériences, le rapport du poids de billes sur le volume de solution a été modifié. Ces expérimentations montrent que les valeurs de porosité trouvées sont indépendantes du rapport du volume du batch sur le volume de billes utilisé. De même, une expérience où l'on inverse les concentrations initiales des sphères et du batch montre que le phénomène de diffusion est réversible.

Les résultats obtenus indiquent que la porosité effective dans la diffusion est de 40% alors que la porosité totale mesurée est d'environ 60%. Ils sont très reproductibles. En utilisant la courbe de porosimétrie déterminée par Rhône-Poulenc, on s'aperçoit qu'une porosité de 40% correspond à un diamètre de pore d'environ $2.5 \cdot 10^{-8}$ m. Cette limite correspondrait à la borne de la microporosité que nous nous sommes fixée. On pourrait donc supposer que seule la "macroporosité" est effective dans les expériences de diffusion.

En réalité, il est difficile de connaître le ou les mécanismes responsables de ce résultat. Nous observons que l'ion calcium est exclu d'une partie de la porosité. Nous avons réalisé des expériences complémentaires consistant à mesurer la porosité effective lorsque la concentration de la solution externe est de 100 mol/m³, 500 mol/m³ et 1000 mol/m³. Pour ces trois concentrations, la porosité effective est sensiblement constante et égale à 50%. Il semble donc qu'augmenter la concentration permette d'utiliser une plus grande partie de la porosité. Toutefois, même aux fortes concentrations, une partie de la porosité reste non accessible au calcium. Indirectement, ces expériences nous indiquent que l'adsorption, même si elle existe, est certainement faible et masquée par l'effet d'exclusion. D'autres résultats confirmeront cette hypothèse (§I.3.2).

I.2 MESURE DE LA CINETIQUE DE DIFFUSION

La cinétique de diffusion a été mesurée à deux vitesses d'écoulement ainsi qu'en statique de façon à mettre en évidence l'influence du transfert externe.

I.2.1 Protocole de la mesure sans écoulement

Le dispositif de l'expérience est similaire à celui décrit dans le paragraphe précédent (§I.1.3). Des billes saturées (15 g) et de concentration initiale C_{ini} (5 mol/m³) sont mises en contact avec 15 cm³ de solution à la concentration C_0 (20 mol/m³). Le rapport du volume du batch sur le volume poral des billes est de 3.8. L'objectif est alors de suivre la variation de la concentration de la solution externe au cours du temps. Les temps retenus correspondent au début de la cinétique de diffusion (de 1 à 20 mn), lorsque la concentration chute très rapidement. Les résultats sont ensuite analysés avec les modèles décrits dans les paragraphes suivants.

La méthode mise en œuvre est destructive puisque le prélèvement d'un volume, aussi petit soit-il, induit une variation du volume du batch et donc un changement des conditions à la limite des sphères poreuses. Pour éviter ces problèmes, on utilise autant de réacteurs que de points expérimentaux. Tous les réacteurs sont identiques. Ils contiennent tous le même poids de sphères saturées et le même volume de solution du batch. Enfin, chaque point expérimental de la cinétique suivie est déterminé à l'aide de trois répétitions (moyenne de la concentration des 3 réacteurs à un temps donné). Une dizaine de points

sont ainsi obtenus.

I.2.2 Protocole de la mesure avec écoulement

Le dispositif expérimental qui a été mis au point pour réaliser ces expériences a été suggéré par SCHWEICH (1986). Il est l'équivalent de la technique du lit mince utilisée pour étudier la cinétique d'échange d'ions (NICLOUD, 1987). Il est schématisé sur la figure 3. Il se compose d'une cellule de faibles dimensions (2.35 cm de diamètre, 3.4 cm de longueur), remplie de milieu poreux à étudier. La cellule est fermée à ses deux extrémités par un lit de billes de verre. Cette caractéristique ainsi qu'un système d'apport par quatre points doivent assurer une bonne répartition du soluté dans la section d'entrée de la cellule. La cellule est reliée, d'une part, à une pompe péristaltique, d'autre part, à un bécher. Au temps $t=0$, on introduit un volume déterminé de solution dans le bécher. Ce volume parcourt à une vitesse d'écoulement fixée ce système semi-fermé. Au bout d'un temps t , la pompe est arrêtée, la solution est entièrement recueillie et dosée. De la même façon qu'en statique, la méthode est destructive. Chaque point est obtenu grâce à 3 répétitions. L'expérience complète comprend la mesure de la cinétique de diffusion à 8 ou 9 temps.

Les vitesses interstitielles de circulation réalisées sont de 0.0035 m/s et 0.0131 m/s. Le volume de solution utilisé est de 20 cm³ pour un poids de billes de 13 g. Le rapport du volume de la solution du batch sur le volume poral des billes qui en résulte est de 5.9.

I.2.3 Analyse par trois modèles de diffusion

I.2.3.1 Modèle de diffusion dans un agrégat sphérique

Le premier modèle utilisé est celui proposé par RAO et al (1982). Le système physique constitué par le réacteur est modélisé par le système d'équations suivant :

L'équation de diffusion dans les sphères poreuses s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial C_s(r,t)}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 C_s(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s(r,t)}{\partial r} \right] \quad (III-5)$$

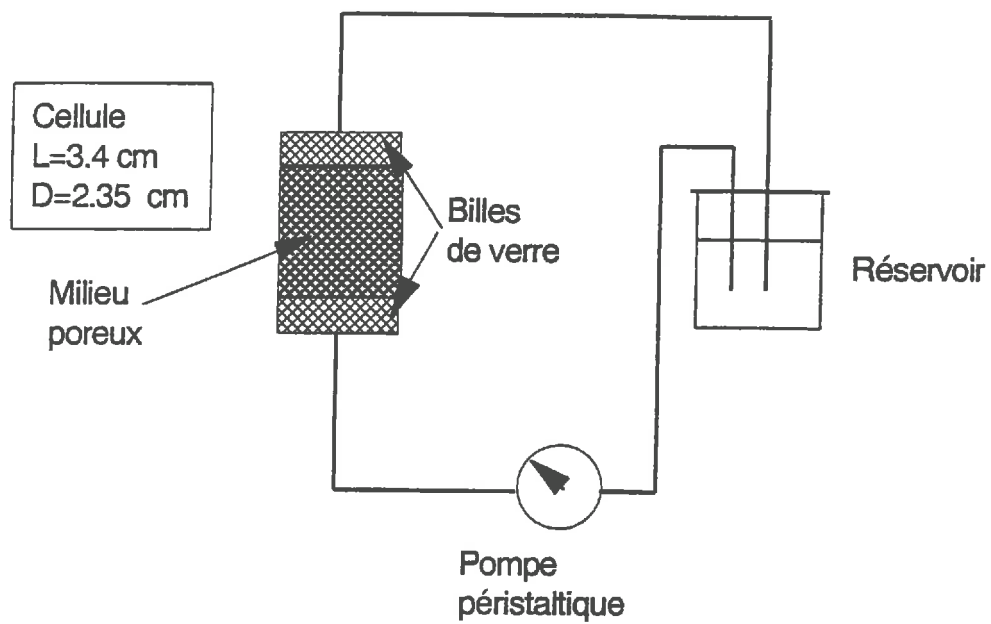


Figure 3 : Schéma du dispositif de mesure de la cinétique de diffusion avec écoulement.

$C_s(r,t)$ étant la concentration en soluté dans la sphère à la coordonnée radiale r au temps t (mol/m³) et D_e étant le coefficient de diffusion effectif (m²/s).

On note a , le rayon de la sphère. La concentration moyenne dans une sphère, $\bar{C}_s$ est donnée par la formule suivante :

$$\bar{C}_s(t) = \frac{3}{a^3} \int_0^a r^2 C_s(r,t) dr \quad (III-6)$$

L'équation de conservation de la masse dans le réacteur relie la concentration du batch, C_b , à la concentration moyenne dans les sphères, $\bar{C}_s$, par :

$$C_b(t) = C_b(0) - \bar{C}_s(t) \frac{V_s}{V_b} \quad (III-7)$$

où V_s représente le volume poral des sphères (déterminé par la mesure précédente §I.1.2) et V_b est le volume de solution du batch.

Les conditions initiales et aux limites pertinentes par rapport aux expérimentations sont :

$$\begin{aligned} C_s |_{t=0} &= 0 \\ C_b |_{t=0} &= C_0 \\ C_s |_{r=a} &= C_b \\ \frac{\partial C_s}{\partial r} |_{r=0} &= 0 \end{aligned} \quad (III-8)$$

Remarquons que l'équilibre en concentration entre la solution du batch et les sphères poreuses s'exprime par la relation simple suivante :

$$C_{eq} = \frac{C_0 V_b}{V_s + V_b} = \frac{C_0}{1 + \alpha} \quad (III-9)$$

où α est le rapport du volume du batch sur le volume poral du milieu, soit V_b/V_s . Le système d'équations est résolu par différences finies. Le détail des calculs est donné

dans l'annexe III.1.

Dans l'équation (III-5), le coefficient de diffusion effectif n'est pas connu. En revanche, grâce aux expériences en batch, les valeurs de la concentration dans le batch sont connues à différents temps. Le programme précédent a donc été couplé avec un code d'identification de paramètres. Connaissant la variation de la concentration du batch avec le temps, les caractéristiques du milieu et les conditions expérimentales suivies, ce modèle ajuste le coefficient de diffusion effectif en utilisant une méthode d'optimisation par les moindres carrés. La fonction minimisée est :

$$\sum_{k=1}^N |C_b(t_k) - \hat{C}_b(t_k)|^2 \quad (III-10)$$

où N est le nombre de points de mesure, t_k , le temps de mesure et $\hat{C}_b(t_k)$, les concentrations mesurées aux temps t_k . La minimisation utilise un algorithme présenté par MARQUARDT (1963).

1.2.3.2 Modèle simplifié

Un modèle plus simple est souvent utilisé (NICOUD, 1987). Pour une géométrie sphérique, l'équation de diffusion (modèle précédent) est approchée par une cinétique du premier ordre (équation différentielle ordinaire) qui s'écrit :

$$\frac{d\bar{C}_s}{dt} = \frac{1}{t_i} (\bar{C}_s - C_b) \quad (III-11)$$

où $\bar{C}_s$ est la concentration moyenne dans les sphères, C_b est la concentration dans le batch et t_i est le temps caractéristique de diffusion, défini par la formule :

$$t_i = \frac{a^2}{15D_e} \quad (III-12)$$

La concentration dans le batch est toujours donnée par l'équation (III-7)

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned} C(0) &= 0 \\ C(\infty) &= C_{eq} = C_0[V_b/(V_b + V_s)] = C_0/(1+\alpha) \end{aligned} \quad (III-13)$$

La concentration moyenne dans les sphères, solution de l'équation (III-11) est donnée par la relation :

$$\bar{C}_s = C_{eq} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{1}{t_i} \left[\frac{V_b + V_s}{V_s} \right] t \right] \right\} = C_{eq} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{1}{t_i} [1 + \alpha] t \right] \right\} \quad (III-14)$$

Il est aussi intéressant de définir le taux de saturation, F , défini comme la concentration dans les sphères rapportée à la concentration à l'équilibre. Celui-ci est alors donné par la relation suivante :

$$F = \frac{\bar{C}_s}{C_{eq}} = 1 - \exp \left[- \frac{1}{t_i} \left[\frac{V_b + V_s}{V_s} \right] t \right] \quad (III-15)$$

La connaissance de F permet alors de calculer la concentration dans le batch. Ce modèle est couplé au code d'identification de paramètres pour déterminer t_i . On minimise le même critère d'ajustement que dans le cas précédent.

1.2.3.3 Solution approchée de l'équation de diffusion

Enfin, nous avons également utilisé une solution approchée de l'équation de diffusion qui exprime le taux de saturation des billes poreuses de la façon suivante (VERMEULEN et HIESTER, 1953) :

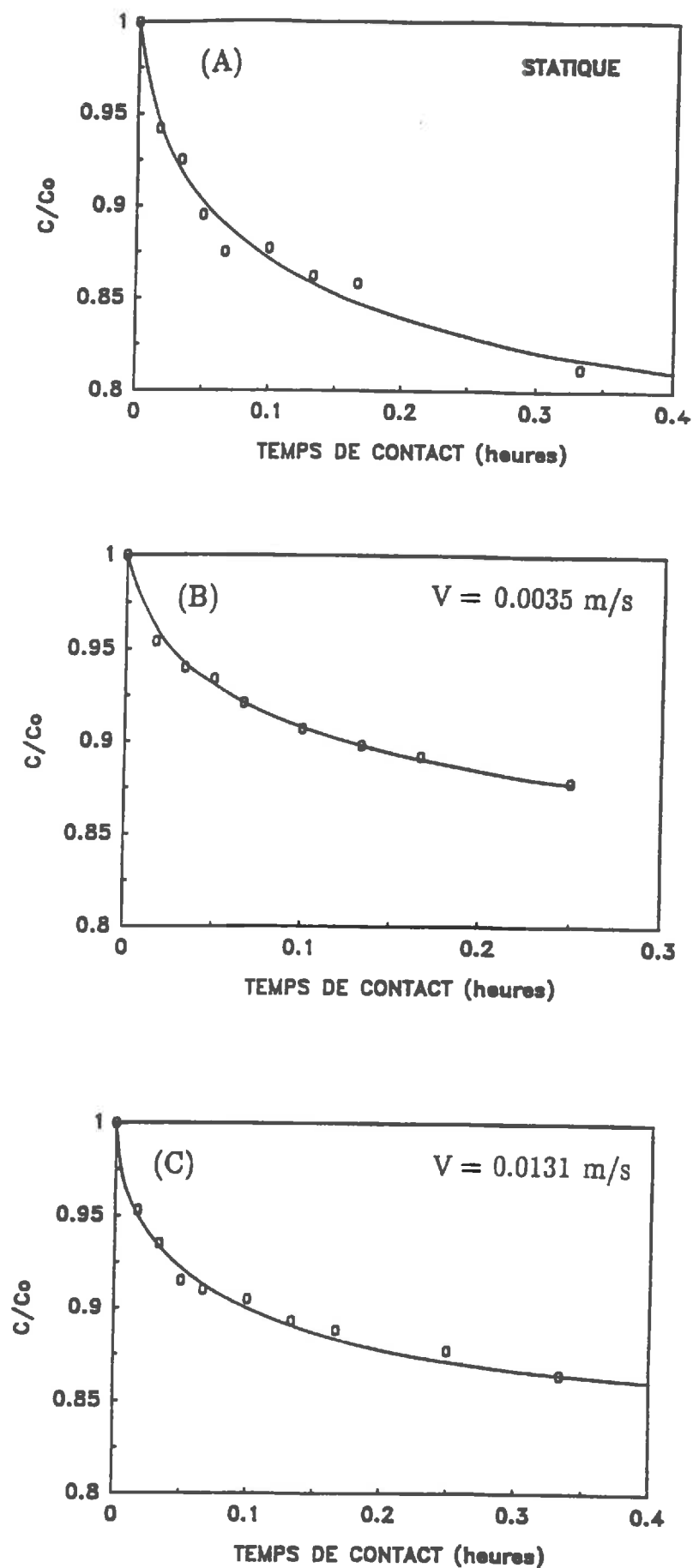


Figure 4 : Concentration de la solution externe du batch en fonction du temps de contact, (A) : en statique ($\alpha=3.8$), (B) : à la vitesse de 0.0035 m/s ($\alpha=5.9$) et (C) : à la vitesse de 0.0131 m/s ($\alpha=5.9$). Les cercles représentent les points expérimentaux. La courbe en trait plein est issue de l'ajustement de D_e avec le modèle de diffusion dans des agrégats sphériques.

$$F = \sqrt{1 - \exp(-15t\pi^2/t_i)} \quad (III-16)$$

Les résultats expérimentaux exprimés sous forme du taux de saturation des billes poreuses sont utilisés pour estimer t_i .

1.3 RESULTATS DE L'AJUSTEMENT DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

1.3.1 Résultats qualitatifs

Les figures 4A,B,C présentent les ajustements obtenus avec le modèle de diffusion dans une particule sphérique pour, respectivement, l'expérience en statique, l'expérience à la vitesse intersticielle de 0.0035 m/s et l'expérience de 0.0131 m/s. Nous constatons, pour ces trois vitesses, une très bonne adéquation entre le modèle et les données expérimentales. La reproductibilité des courbes expérimentales a été vérifiée en répétant les expériences. Comme nous l'avons mentionné, les conditions expérimentales de l'expérience en statique sont différentes de celles des expériences de diffusion en écoulement ($V_b/V_s = \alpha$ différents). Ceci explique les différences de concentration à l'équilibre.

Une première façon de comparer les expériences aux différentes vitesses est de tracer sur le même graphique les points expérimentaux et les courbes ajustées pour les vitesses intersticielles de 0.0035 m/s et 0.0131 m/s et la courbe simulée avec le coefficient de diffusion effectif ajusté pour l'expérience en statique correspondant à la même valeur de α (figure 5). Alors que l'équilibre est le même pour les trois courbes, nous constatons que l'augmentation de la vitesse d'écoulement induit une cinétique de diffusion plus rapide. Cela signifie que la vitesse de transfert par diffusion du soluté du batch vers les sphères poreuses augmente avec la vitesse d'écoulement. Apparemment, passer d'une vitesse intersticielle nulle à la vitesse intersticielle de 0.0035 m/s induit peu de changement. En revanche, on observe, aux faibles temps de contact, une diffusion beaucoup plus rapide à la vitesse intersticielle de 0.0131 m/s qu'à la vitesse intersticielle de 0.0035 m/s.

Les résultats expérimentaux peuvent être représentés par l'évolution, avec le temps de contact, du taux de saturation des sphères en soluté. Cette transformation permet de réduire les résultats obtenus avec différents rapport V_b/V_s . Connaissant $C_b(t)$, V_s , V_b et C_{eq} , F s'obtient à l'aide de la relation suivante :

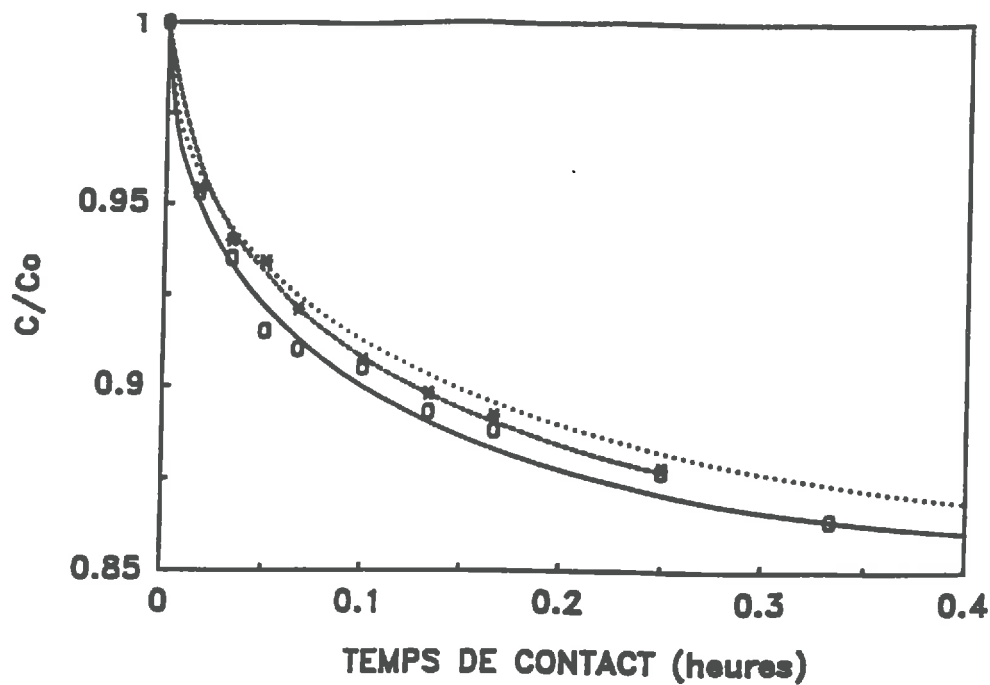


Figure 5 : Graphique comparatif de la cinétique de diffusion en statique (pointillés), à la vitesse de 0.0035 m/s (tirets) et à la vitesse de 0.0131 m/s (trait plein). La cinétique de diffusion en statique est simulée pour un α de 5.9. Les croix et les cercles sont, respectivement, les points expérimentaux correspondant aux vitesses de 0.0035 m/s et de 0.0131 m/s.

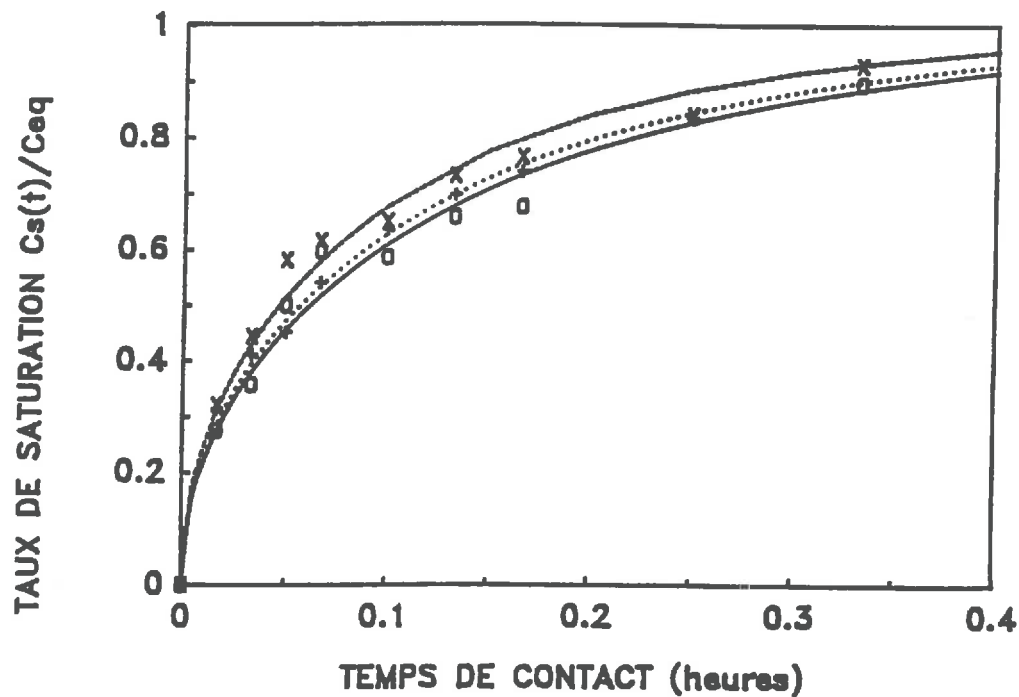


Figure 6 : Graphique comparatif du taux de saturation des billes, F , en fonction du temps de contact : en statique (pointillés) ; à la vitesse de 0.0035 m/s (tirets) ; à la vitesse de 0.0131 m/s (trait plein). L'évolution du taux de saturation cinétique de diffusion en statique est simulée pour un α de 5.9 en statique. Les croix et les cercles sont, respectivement, les points expérimentaux déduits correspondant aux vitesses de 0.0035 m/s et de 0.0131 m/s.

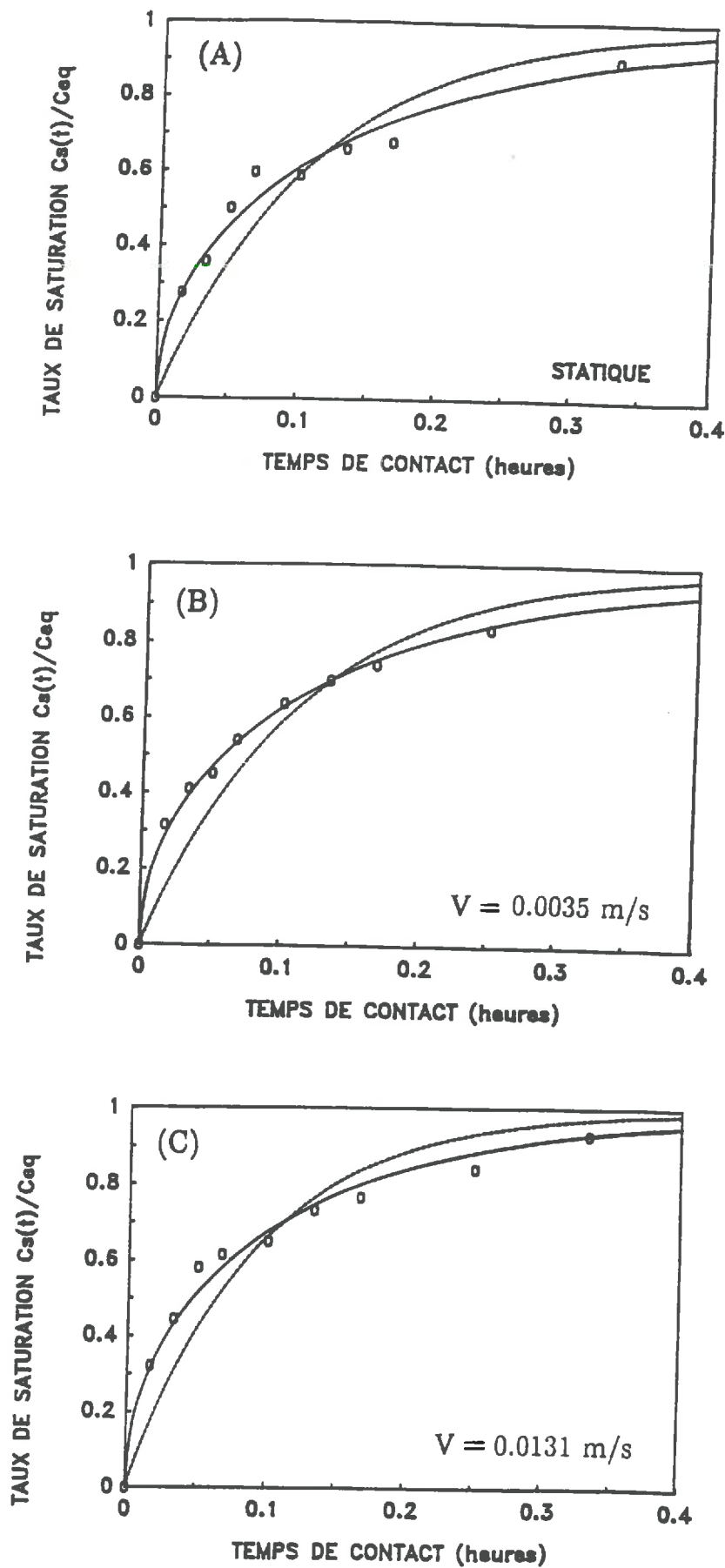


Figure 7 : Taux de saturation des billes, F , en fonction du temps de contact : (A) : en statique ; (B) : à la vitesse de 0.0035 m/s ; (C) : à la vitesse de 0.0131 m/s . Les cercles correspondent aux points expérimentaux. Les courbes en tirets et en trait plein sont issues, respectivement, de l'ajustement du t_i avec le modèle simplifié (équation III-15) et la solution approchée de l'équation de diffusion (équation III-16).

	Solution numérique		Solution approchée	
	D_e (m ² /s)	$\tau = D_0/D_e$ (-)	D_e (m ² /s)	τ (-)
Statique <i>Intervalle de confiance</i>	5.59 10 ⁻¹⁰ [4.83 10 ⁻¹⁰ , 6.36 10 ⁻¹⁰]	2.1 [1.9,2.5]	6.65 10 ⁻¹⁰ [5.86 10 ⁻¹⁰ , 7.69 10 ⁻¹⁰]	1.8 [1.5,2]
V = 0.0035 m/s <i>Intervalle de confiance</i>	6.66 10 ⁻¹⁰ [6.14 10 ⁻¹⁰ , 7.18 10 ⁻¹⁰]	1.8 [1.65,1.9]	7.2 10 ⁻¹⁰ [6.84 10 ⁻¹⁰ , 7.61 10 ⁻¹⁰]	1.65 [1.56,1.7]
V = 0.0131 m/s <i>Intervalle de confiance</i>	8.24 10 ⁻¹⁰ [7.37 10 ⁻¹⁰ , 9.12 10 ⁻¹⁰]	1.4 [1.3,1.6]	8.79 10 ⁻¹⁰ [7.97 10 ⁻¹⁰ , 9.79 10 ⁻¹⁰]	1.35 [1.2,1.5]

$$D_0 = 1.188 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$$

Tableau III-2 : Coefficient de diffusion ajustés et intervalles de confiance obtenus avec la solution numérique et la solution approchée de l'équation de diffusion. Les tortuosités ainsi que leur intervalle de confiance en sont déduits.

$$F(t) = \frac{1}{C_{eq}} \frac{V_b}{V_s} (1 - C_b(t)) \quad (III-17)$$

Les résultats exprimés en fonction du taux de saturation sont reportés sur la figure 6. De la même façon, on observe que les courbes se classent avec la vitesse. Avec ce type de représentation, nous pouvons examiner la validité du modèle simplifié en ajustant, non pas le coefficient de diffusion effectif, mais le temps caractéristique de diffusion t_i . Les figures 7A,B,C illustrent les ajustements obtenus. Apparemment, assimiler la diffusion à une cinétique du premier ordre ne conduit pas à un bon ajustement avec les courbes de saturation expérimentales. La non-validité de cette approximation est probablement due ici à l'importance du temps caractéristique de diffusion (de l'ordre de 612 secondes). En particulier, le diamètre des sphères est suffisamment important pour que l'hypothèse de base du modèle, posant l'uniformité de concentration dans les sphères, ne soit pas vérifiée.

1.3.2 Valeurs du coefficient de diffusion effectif

Le tableau III.2 résume les résultats de tous les ajustements. Il donne les valeurs du coefficient de diffusion effectif ajusté pour les expérimentations en statique et aux deux vitesses avec le modèle de diffusion. Les valeurs du facteur de tortuosité associées sont indiquées. Les temps de diffusion interne ajustés avec la solution approchée de l'équation de diffusion figurent aussi avec le coefficient de diffusion et les facteurs de tortuosités qui en sont déduits. La solution approchée (équation III-16) donne des résultats assez proches du modèle détaillé. L'ensemble des ajustements indique une croissance du coefficient de diffusion effectif avec la vitesse et en conséquence, une diminution du facteur de tortuosité du milieu avec la vitesse. Théoriquement, le facteur de tortuosité et le coefficient de diffusion sont des constantes relatives au milieu et au soluté. Leur variation avec la vitesse traduirait la variation du transfert externe entre les différentes expériences. En effet, dans l'expérience en statique réalisée en réacteur fermé, les sphères poreuses sont recouvertes d'un film d'eau qui constitue un frein à la diffusion. Lorsque la solution est mise en écoulement dans la cellule, l'eau autour des sphères est progressivement mise en mouvement avec l'augmentation de la vitesse. La vitesse de transfert à travers ce film s'en trouve par conséquent accélérée. Apparemment, le passage de la vitesse intersticielle nulle à la vitesse intersticielle de 0.0035 m/s n'induit pas une forte augmentation du coefficient de diffusion. En revanche, à la vitesse intersticielle de 0.0131 m/s, le coefficient de diffusion augmente de 50% par rapport à sa valeur en statique. Le facteur de tortuosité

passé de 2.1 à 1.4.

Des expériences en statique ont été réalisées en changeant la concentration de la solution externe. Pour des valeurs de concentration de 100 mol/m³, 500 mol/m³ et 1000 mol/m³, les coefficients de diffusion ajustés sont très proches de la valeur trouvée dans les conditions précédentes.

La valeur du facteur de tortuosité correspondant à la vitesse intersticielle de 0.0131 m/s (1.4) conforte que si adsorption il y a, celle-ci est très négligeable. Supposons de l'adsorption instantanée avec une fonction de partage linéaire et une constante d'adsorption k_a . Nous pouvons définir un facteur retard, R par $R=1+\rho k_a/\epsilon$ où ρ est la masse volumique apparente du milieu poreux sec. Le coefficient de diffusion effectif est, dans ce cas, donné par :

$$D_e = \frac{D_0}{\tau} \frac{1}{R} \quad (III-18)$$

où τ est le facteur de tortuosité du milieu poreux, D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire en phase liquide

Par conséquent, le coefficient de diffusion effectif en présence d'adsorption est plus petit que le coefficient sans adsorption et également plus petit que le coefficient de diffusion moléculaire. Il semble donc que les facteurs de tortuosité de 1.4 à 2.1 que nous avons trouvés, laissent penser qu'il n'y a pas d'adsorption ou que si celle-ci existe, elle est certainement très faible. Ce résultat peut être également expliqué par le fait que le phénomène d'exclusion peut masquer l'adsorption. Tout se passerait alors comme si k_a était négatif.

Nous comparons, maintenant, ces résultats à ce que peuvent nous donner les corrélations pour le transfert externe. Supposons que le coefficient de diffusion ajusté à la vitesse intersticielle de 0.0131 m/s corresponde à un transfert externe négligeable. Il représente alors le coefficient de diffusion vrai. A la vitesse intersticielle de 0.0035 m/s, l'additivité des temps caractéristiques de transfert permet d'écrire :

$$\frac{a^2}{15(D_e)_{0.35}} = \frac{a^2}{15(D_e)_{1.3}} + \frac{\epsilon_a a}{3k_e} \quad (III-19)$$

Le premier membre de l'égalité représente le temps de transfert global mesuré à la vitesse intersticielle de 0.0035 m/s. Le premier terme du deuxième membre de l'égalité correspond au temps de transfert par diffusion dans les sphères poreuses. Le deuxième terme du deuxième membre de l'égalité correspond au temps de transfert externe. Grâce à cette équation, nous trouvons, pour la vitesse intersticielle de 0.0035 m/s, un coefficient de

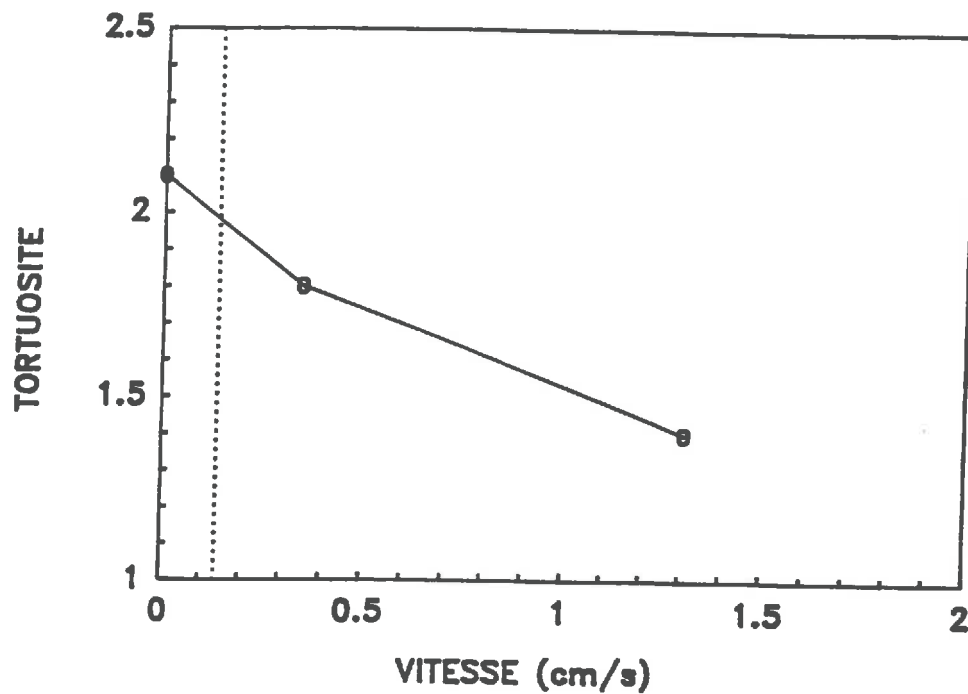


Figure 8 : Facteur de tortuosité déduit de l'ajustement de D_e avec le modèle de diffusion dans un agrégat sphérique en fonction de la vitesse d'écoulement. Les cercles correspondent aux mesures faites en statique et aux vitesses de 0.35 cm/s et de 1.31 cm/s. La ligne pointillée représente la vitesse maximale des expériences de validation en colonne du modèle à fonction de forme.

transfert externe de $7.65 \cdot 10^{-5}$ m/s, ce qui correspond à un film d'épaisseur $1.55 \cdot 10^{-4}$ m. Nous pouvons également le calculer à l'aide de deux corrélations classiques : la corrélation de **WILSON et GEANKOPLIS (1966)** et la corrélation de **RANZ et LEVENSPIEL PFEFFER**. Elles s'écrivent, respectivement :

$$k_e = 1.09\nu(Re.Sc)^{-2/3} \quad (III-20,$$

$$Sh = \frac{d}{\delta} = \frac{d}{D_0} k_e = 2 + 1.8Re^{2/3}Sc^{1/3} \quad (III-21,$$

où Sh est le nombre de Sherwood, d est le diamètre des agrégats, δ est l'épaisseur du film liquide, $Re=qd/\nu$ est le nombre de Reynolds, $Sc=\nu/D_0$ est le nombre de Schmidt et q est le flux surfacique de la colonne.

La relation (III-20) donne une valeur de k_e de $1.2 \cdot 10^{-5}$ m/s, soit une épaisseur de $7 \cdot 10^{-5}$ m pour le film liquide à l'origine du transfert externe. La relation (III-21) donne une valeur de k_e de $1.625 \cdot 10^{-5}$ m/s, soit un film d'épaisseur $3 \cdot 10^{-5}$ m. Ces résultats sont deux fois plus élevés que nos résultats expérimentaux. Mais l'imprécision sur la détermination expérimentale de k_e est telle que l'on ne peut pas conclure sur la validité des valeurs de ce paramètre fournies par les corrélations.

Toutes les expériences en colonne pour la validation du modèle de transport ont été conduites à des vitesses interstitielles inférieures à $1.4 \cdot 10^{-3}$ m/s. D'après la figure 8, il n'y a pas de changement notable du coefficient de diffusion effectif en dessous de $1.4 \cdot 10^{-3}$ m/s (pointillés). Le coefficient de diffusion effectif du calcium et relatif au milieu poreux ainsi qu'aux conditions expérimentales choisies ($C_0 = 20$ mol/m³, $C_{ini} = 5$ mol/m³) peut être estimé à $5.59 \cdot 10^{-10}$ m²/s ce qui correspond à une tortuosité de 2.1.

II DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION

Le coefficient de dispersion hydrodynamique, D_m , apparaissant dans l'équation (II-15), a été déterminé indépendamment à l'aide d'expériences d'élution sur massif de billes de verre. En réalité, c'est la dispersivité du milieu qui a été déterminée pour toutes les conditions expérimentales relatives aux expériences de validation (6 vitesses en apport et 5 vitesses en lessivage). Le coefficient de dispersion hydrodynamique est, par définition, égal au produit de la dispersivité par la vitesse. Dans ce paragraphe, nous allons aborder successivement le principe de ces expériences, les différents traitements subis par les

données brutes et les résultats ainsi obtenus.

II.1 PRINCIPE DES EXPERIENCES DE DETERMINATION

L'objectif de ces expériences est de mesurer isolément la dispersivité du milieu en l'absence de diffusion de soluté dans les particules. Les différentes techniques utilisées ont chacune leurs inconvénients. Une méthode presque idéale est la méthode d'imprégnation proposée par CUI (1989) (cf. §I.5.2.2). Nous avons choisi une méthode moins lourde. Il s'agit de mesurer la dispersivité d'un garnissage non poreux "équivalent". Cette technique présente dans notre cas des avantages que nous avons déjà mentionnés.

Le milieu poreux est constitué de billes sphériques de répartition granulométrique étroite. Il n'est donc pas difficile de trouver un milieu non poreux de même géométrie et de granulométrie similaire. En ce qui concerne la géométrie du lit, le remplissage de la colonne conduit avec ce type de garnissage à un milieu assez homogène et qui est assez facilement reproductible si l'on dispose d'un matériau de géométrie et de granulométrie identiques.

II.2 MATERIELS ET METHODES

II.2.1 Le milieu

Le milieu non poreux provient d'un mélange de 2 lots de billes de verre blanc durci. La distribution de tailles d'agrégats entre $4 \cdot 10^{-3}$ m et $5 \cdot 10^{-3}$ m n'est pas connue pour le milieu poreux. Nous avons supposé qu'elle était normale. Pour constituer le milieu poreux "équivalent", nous avons mélangé, à poids égal, un lot de billes de granulométrie comprise entre $3.75 \cdot 10^{-3}$ m et $4.25 \cdot 10^{-3}$ m avec un lot de billes de granulométrie comprise entre $4.75 \cdot 10^{-3}$ m et $5.25 \cdot 10^{-3}$ m. Le tout a été alors tamisé entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ m. La masse volumique apparente des billes de verre a été mesurée. Elle est de 251.1 kg/m^3 (écart type : 0.005).

Avant leur utilisation, les billes de verre ont été lessivées à grande eau pour éliminer un éventuel produit de traitement. Nous avons laissé un échantillon de ce milieu en contact avec de l'eau permutée pendant 12 heures. La mesure de la concentration de l'eau

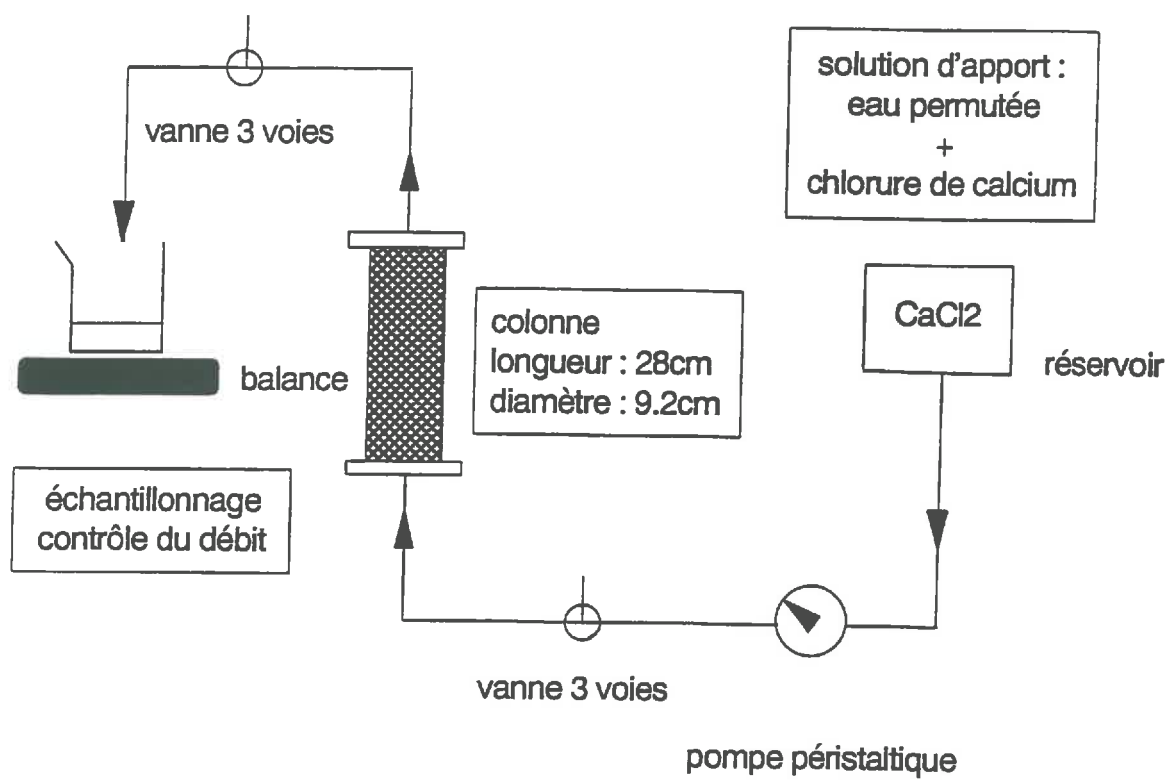


Figure 9 : Schéma du dispositif expérimental en colonne.

a révélé l'absence d'interaction entre les billes et la solution. En particulier, celles-ci ne relâchent pas de calcium, ce que l'on aurait pu craindre.

II.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est de conception classique. Il est représenté sur la figure 9. Il est constitué de trois éléments principaux : une colonne, un réservoir et des prises de mesure et de contrôle.

II.2.2.1 La colonne

La colonne comporte un corps cylindrique en plexiglass de 30 cm de long et de 9.1 cm de diamètre et deux embouts. L'assemblage de ces trois éléments est rendu étanche par deux joints toriques. Les deux embouts sont identiques. Ils présentent une cavité conique dans laquelle sont percés 8 orifices destinés à apporter ou collecter la solution. La position des orifices et le dessin de la cavité ont été prévus de façon que le flux à l'entrée de la colonne soit le plus homogène possible. En plus de ce dispositif d'apport, les extrémités du corps de la colonne sont fermées par une grille-amont et une grille-aval en acier inoxydable. Ces deux grilles délimitent le massif. Avec ce dispositif d'apport, on peut espérer avoir une répartition relativement uniforme des vitesses du liquide dans une section de la colonne. Ceci a été vérifié lors de la visualisation du transfert à l'aide d'un traceur coloré (cf. §II.3.2). A la sortie du dispositif, les 8 orifices assurent un bon échantillonnage de l'effluent. Le volume mort total qui occupe l'espace entre la grille et la vanne trois voies aux deux extrémités de la colonne représente moins de 2% du volume poral de la colonne.

II.2.2.2 Les circuits de fluide et la mesure

Les réservoirs utilisés pour stocker les solutions sont des récipients en verre ou en plastique d'une contenance allant de 2 à 20 litres selon l'expérience. La colonne, solidaire d'un support, est maintenue verticale. L'alimentation du fluide est assurée du bas vers le

haut de la colonne ou inversement par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Pour empêcher la désaturation de la colonne ainsi que pour effectuer des pesées de la colonne deux vannes trois voies situées de part et d'autre de la colonne permettent d'isoler cette dernière. Les solutions de chlorure de calcium injectées sont initialement désionisées dégazées et préparées au moins 12 heures à l'avance. Toutes les phases liquides sont à la température de 25°C qui est la température du laboratoire. Une balance sert à vérifier la constance du débit pendant la durée d'une expérience. La tuyauterie symbolisée par des traits est réalisée en tube tygon de diamètre intérieur de 2.7 mm. Pour la détermination de la courbe d'élution, on prélève manuellement, à différents temps, 1 à 2 cm³ d'effluent. Le calcium est ensuite dosé par absorption atomique de flamme.

II.2.2.3. Remplissage de la colonne

Le remplissage doit répondre à deux exigences :

- 1) Eviter la présence d'air dans la colonne
- 2) Eviter des anomalies de remplissage : écoulements préférentiels, etc...

Il a été réalisé de la façon suivante. La phase solide est mise en place sous eau par petite quantité. Le tassement et la mise en place sont obtenus en frappant régulièrement les parois de la colonne. De cette façon, on peut observer visuellement que l'agencement des billes est régulier et compact. Lorsque la colonne est aux trois quarts pleine, celle-ci est mise sous vide de façon à éliminer l'air éventuellement piégé. La fin du remplissage sous eau consiste en une suite d'ajustements de façon à mettre le maximum de billes jusqu'à la grille tout en assurant une bonne étanchéité avec l'embout. Les irrégularités de remplissage ne sont détectables qu'a posteriori avec des expériences de traçage chimique ou coloré.

II.2.3 Déroulement des expériences

Avant de commencer les expériences de traçage, la colonne a été abondamment lessivée à l'eau désionisée pour éliminer d'éventuelles impuretés contenues dans les billes. Une expérience de transfert de soluté réalisée en colonne se décompose en deux phases :

- 1) La colonne est mise à la condition initiale désirée
- 2) Le soluté est apporté sous la forme d'un échelon de concentration.

II.2.3.1 Réalisation de l'état initial

Pour obtenir l'état initial désiré, on fait passer à travers la colonne, à un débit assez faible, environ 2 litres de solution à la concentration voulue.

Des expériences en apport et en lessivage ont été réalisées. Pour les expériences d'apport, la concentration initiale du fluide contenu dans la colonne est d'environ 5 mol/m³ (0.2 kg/m³ de Ca⁺⁺) alors que la concentration du fluide d'apport est de 20 mol/m³ (0.8 kg/m³ de Ca⁺⁺). Pour les expériences de lessivage, les conditions sont inversées. La symétrie de ces deux types d'expérience est très instructive sur la linéarité ou non—linéarité des mécanismes de transport.

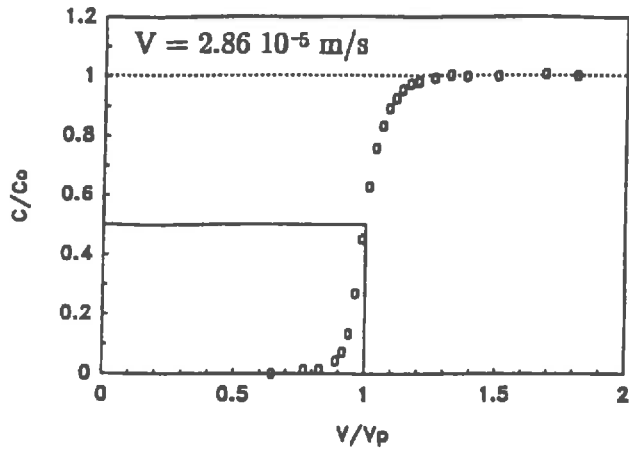
II.2.3.2 Injection d'un échelon

Le début de l'échelon correspond à l'ouverture de la vanne d'entrée de la colonne. Le temps final de l'expérience coïncide avec l'arrêt de l'apport. La réponse indicielle de la colonne est corrigée pour tenir compte des volumes morts situés entre les vannes et les grilles. Le temps mis par la solution d'apport pour remplacer ces volumes est retranché des temps expérimentaux.

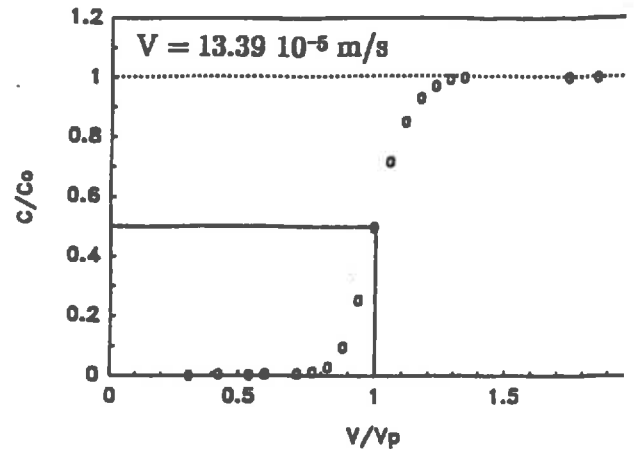
II.2.2.3 Démontage de la colonne

La porosité interparticulaire correspond, ici, à la porosité totale de la colonne. Elle a été évaluée grossièrement, au moment du remplissage de la colonne, par détermination du volume apparent des billes. Ce volume est déterminé à partir de la masse de billes introduites et de leur masse volumique apparente. Lors du démontage, elle est obtenue avec précision par pesée de la colonne et des billes au moyen de la relation suivante :

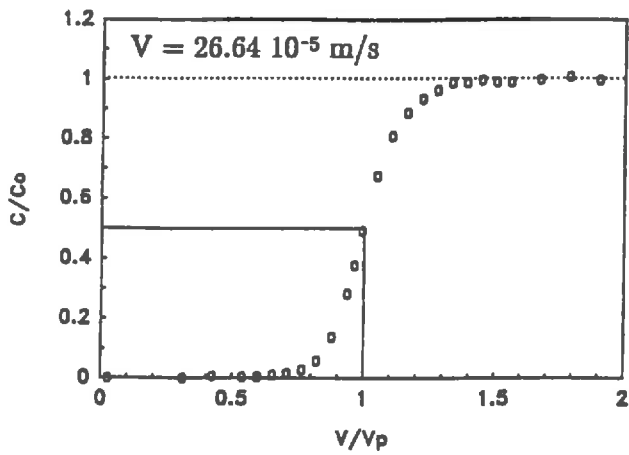
(A)



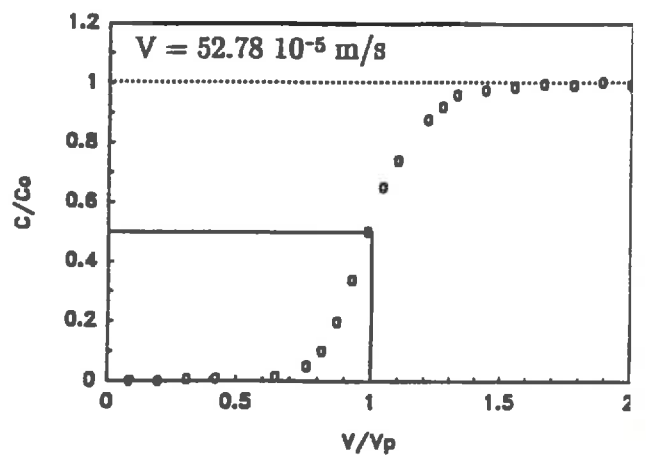
(B)



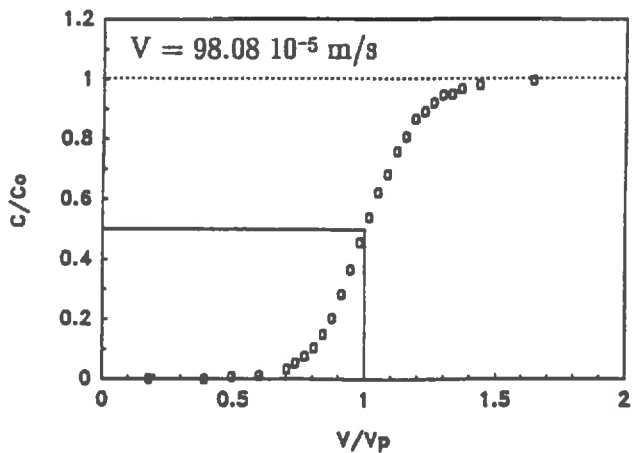
(C)



(D)



(E)



(F)

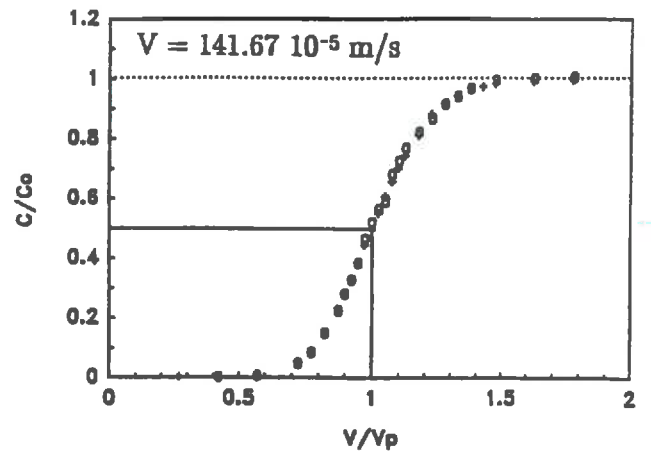


Figure 10 : Courbes d'élution expérimentales obtenues sur massif de billes de verre en condition d'*apport* (une solution de CaCl_2 (20 mol/m^3) poussée du bas vers le haut une solution de CaCl_2 (5 mol/m^3)). La concentration relative de l'effluent est représentée en fonction du volume injecté relatif au volume poral total de la colonne. Les vitesses utilisées sont de (A) : $2.86 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $13.39 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $26.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $52.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (E) : $98.08 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (F) : $141.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

$$\epsilon_m = 1 - \frac{V_b}{V_1} = 1 - \frac{M_b/\rho_b}{V_1} \quad (III-22)$$

où V_1 est le volume du lit, volume de colonne compris entre les deux grilles
 V_b est le volume apparent de billes de verre
 M_b est la masse de billes de verre introduites dans la colonne
 ρ_b est la masse volumique des billes.

Il semble que l'empilement des billes de verre soit représentatif de l'empilement obtenu avec les billes poreuses puisque la porosité interparticulaire mesurée pour le milieu non poreux (36.2%) est proche de celle mesurée pour le milieu poreux (38%).

II.3 LES RESULTATS

II.3.1 Analyse qualitative des courbes expérimentales

Toutes les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau III-3

Expériences en apport : sur les figures 10A,B,C,D,E,F ont été représentées les courbes d'élution obtenues en condition d'apport, dans une gamme de nombres de Péclet moléculaire allant de 107 à 5313. Comme on peut s'y attendre pour ce type de milieu, les courbes sont gaussiennes (elles peuvent être décrites par une équation de convection-dispersion). Elles sont symétriques et passent à proximité du point (1, 0.5). Après remplacement de deux fois le volume de la porosité de la colonne, l'équilibre de la concentration entre la phase mobile et la phase immobile est atteint (la concentration relative est égale à 1). Nous observons qu'une augmentation de la vitesse induit l'étalement de la courbe de dispersion. Ces courbes sont reproductibles. La figure 9F illustre la répétition d'une expérience à la vitesse de $141.67 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les points sont pratiquement superposés.

Expériences en lessivage : Sur les figures 11A,B,C,D,E, les courbes d'élution obtenues en apport sont indiquées pour juger des différences. Les courbes de lessivage ont été transformées en courbes d'apport pour faciliter la comparaison. On se serait attendu à

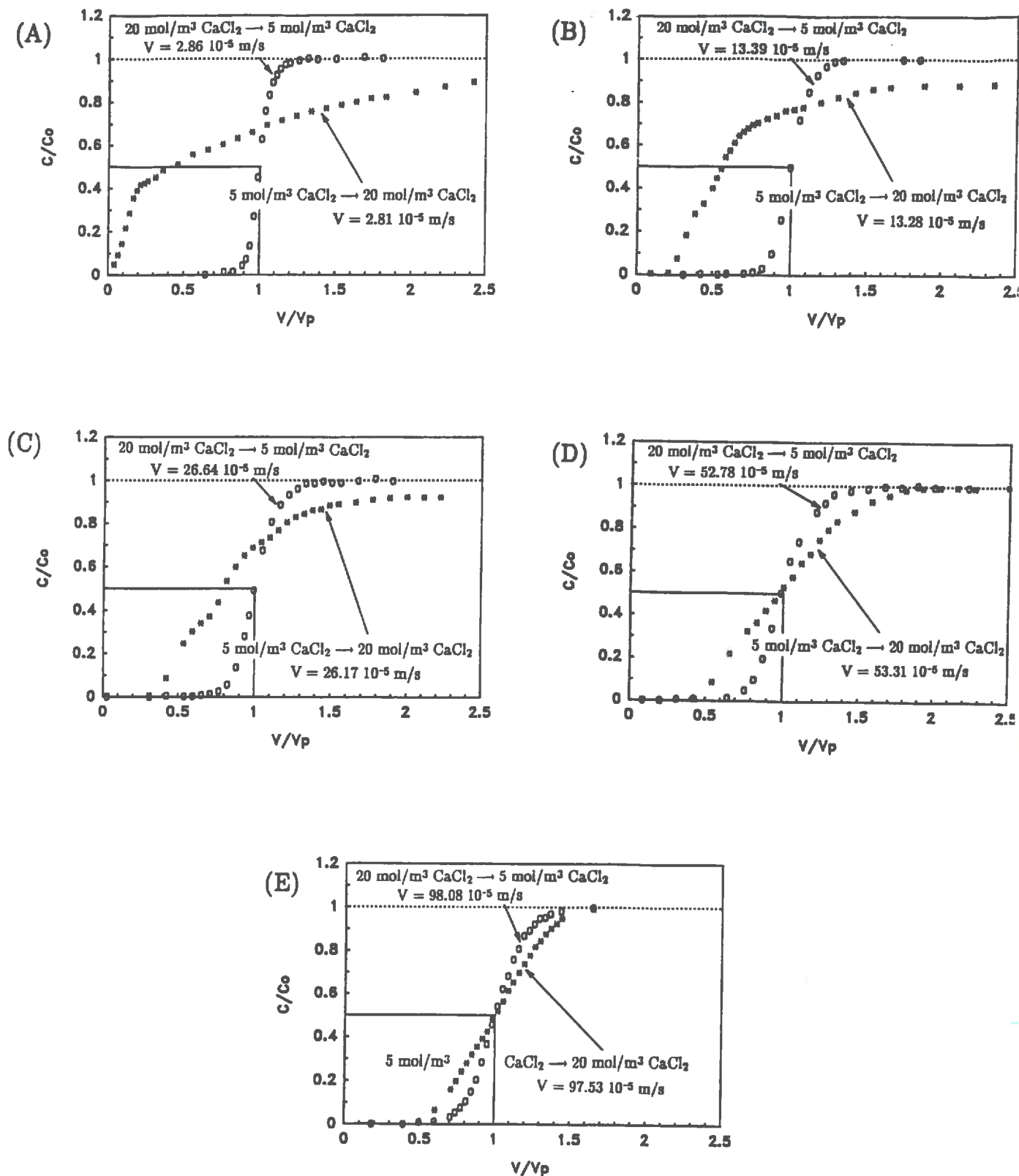


Figure 11 : Courbes d'élution expérimentales obtenues sur massif de billes de verre en condition de *lessivage* ($\star$) (une solution de CaCl_2 (5 mol/m^3) pousse du bas vers le haut une solution de CaCl_2 (20 mol/m^3)) aux vitesses de : (A) : $2.81 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $13.28 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $26.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $53.31 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (E) : $97.53 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. A titre de comparaison, les courbes expérimentales obtenues en condition d'*apport* ($\circ$) sont également représentées.

obtenir des courbes totalement symétriques des courbes correspondant aux conditions d'apport. Les vitesses intersticielles sont presque identiques (cf. tableau III.3) et les deux types d'expériences sont conçus de façon symétrique. Il n'en est rien. Les courbes d'élution obtenues en condition de lessivage sont beaucoup plus étalées que celles obtenues en condition d'apport (figures 11A,B,C,D,E). D'autres caractéristiques sont très visibles sur les courbes.

1) Les courbes de lessivage présentent une sortie plus précoce que les courbes d'élution en apport. Pour les vitesses inférieures à $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s, les courbes passent systématiquement à gauche du point (1, 0.5). A partir d'une vitesse de $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s, les courbes passent à proximité du point (1, 0.5).

2) Au fur et à mesure que la vitesse diminue, il apparaît une queue d'élution de plus en plus longue. La figure 11A ($v_m = 2.86 \cdot 10^{-5}$ m/s) illustre le cas extrême. A partir d'une vitesse de $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s, cette queue d'élution disparaît.

Ces résultats expérimentaux mettent en évidence un changement des propriétés dispersives du milieu entre le lessivage et l'apport. D'une part, le milieu est beaucoup plus dispersif en lessivage qu'en apport. D'autre part, la dispersion devient anormale en lessivage pour une vitesse inférieure à $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s. Plusieurs mécanismes permettent d'expliquer ces observations.

Il pourrait s'agir d'adsorption non linéaire. Ce mécanisme induit des fronts comprimés en condition d'apport et dispersés en condition de lessivage ou l'inverse, selon la concavité de la fonction de partage. Or, d'après les résultats en conditions d'apport, il n'y a pas d'adsorption de calcium sur les billes de verre. De plus, la non-interférence entre les billes et la solution a été vérifiée.

En fait, c'est l'existence de contrastes de densité et de viscosité entre la solution qui déplace et la solution déplacée qui est à l'origine de ces résultats. Le contraste de densité est de 1.0022 et pourrait sembler a priori trop faible pour engendrer ce type de comportement. Ce contraste a été estimé d'après la masse de calcium contenue dans chaque solution, en supposant le volume des solutions constant. En condition d'apport, la solution saline la plus concentrée pousse la solution saline la moins concentrée de façon ascendante. Dans cette configuration, le déplacement reste stable. En revanche, lorsque la solution la moins concentrée déplace la solution la plus concentrée en écoulement ascendant, on se situe dans une configuration d'écoulement instable. **BIGGAR et NIELSEN (1964)** avaient déjà mis en évidence le même phénomène sur des billes de verre de $3.9 \cdot 10^{-4}$ m de diamètre en présence d'un contraste de densité de 1.0034. En écoulement ascendant, ils ont observé que lorsque le fluide le moins dense déplace le fluide le plus dense, la courbe d'élution traduit l'instabilité de l'écoulement. Elle présente un étalement plus important et une asymétrie bien marquée (figure 12). Par la suite, **KRUPP et**

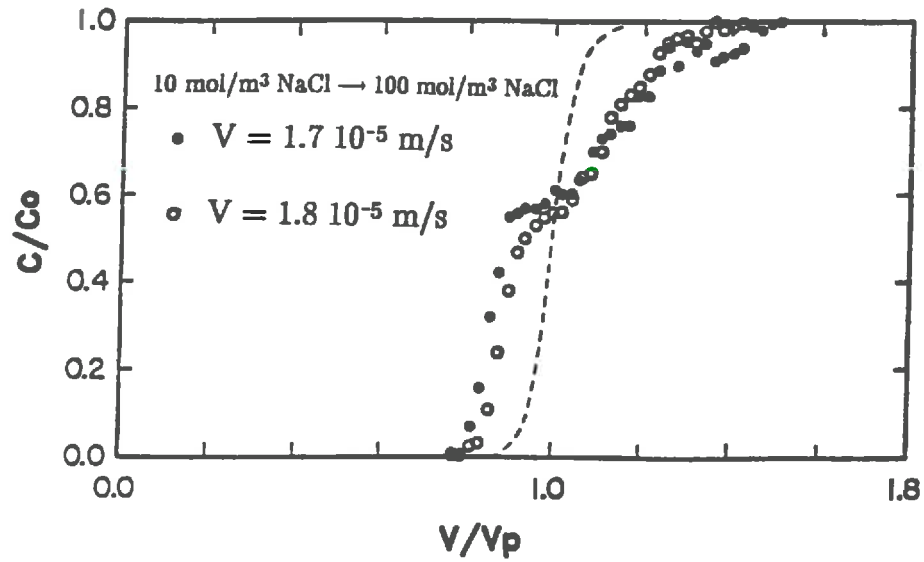


Figure 12 : Courbes d'élution du ^{36}Cl à 2 vitesses d'écoulement. Une solution de NaCl (10 mol/m^3) pousse verticalement du bas vers le haut une solution de NaCl (100 mol/m^3). Les tirets représentent la courbe d'élution obtenue en condition stable. (Tiré de BIGGAR et NIELSEN, 1964).

<i>Apport</i> Vitesse (10^{-5} m/s)	2.86	13.39	26.64	52.78	98.08	141.67
<i>Lessivage</i> Vitesse (10^{-5} m/s)	2.81	13.28	26.17	53.31	97.53	—

$L=0.279 \text{ m}$; $\epsilon_m=0.362 \text{ m}^3/\text{m}^3$; $a=2.25 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; *apport* : $C_{\text{ini}}=5 \text{ mol/m}^3$; $C_0=20 \text{ mol/m}^3$;
lessivage : $C_{\text{ini}}=20 \text{ mol/m}^3$, $C_0=5 \text{ mol/m}^3$.

Tableau III–3 : Résumé des conditions expérimentales des expériences d'élution sur massif de billes de verre en condition d'*apport* et en condition de *lessivage*.

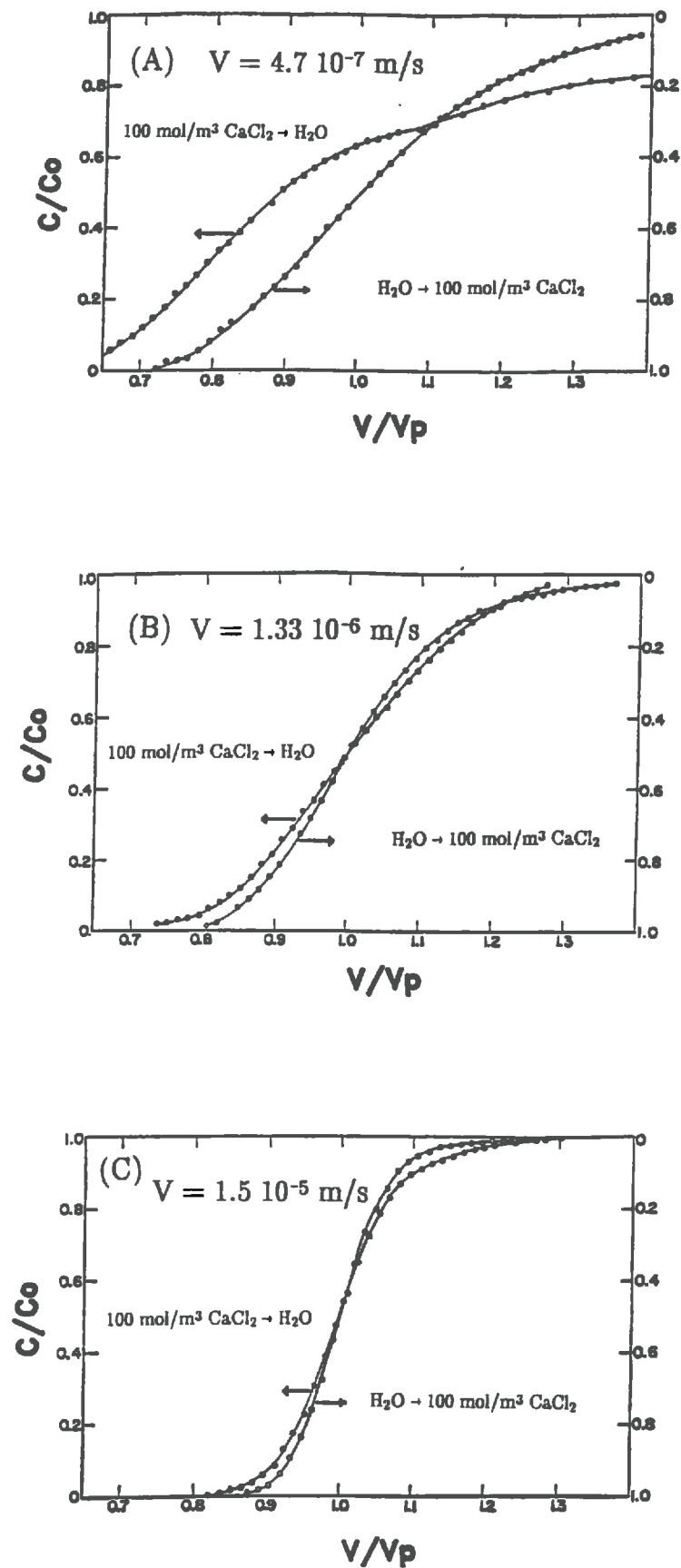


Figure 13 : Courbes d'élution obtenues avec du CaCl₂ (100 mol/m³) et de l'eau distillée en écoulement vertical et descendant à 3 vitesses. Les solutions déplaçantes et déplacées sont indiquées sur la figure. (Tiré de KRUPP et ELRICK, 1969).

ELRICH (1969) ont réalisé des expériences identiques aux nôtres sur des billes de verre de 10^{-4} m avec un contraste de densité de 1.0049. Les figures 13A,B,C illustrent les courbes expérimentales à trois vitesses. Les ronds pleins correspondent à la courbe de lessivage (du chlorure de calcium pousse de l'eau distillée en écoulement descendant). Les cercles représentent la courbe en apport (de l'eau distillée pousse du chlorure de calcium en écoulement descendant). Au fur et à mesure que la vitesse diminue, la courbe d'élution en lessivage (condition instable) s'étale et devient très asymétrique. Comme pour nos résultats, l'augmentation de la vitesse a un effet stabilisateur sur le front. A vitesse élevée, le faible temps de séjour ne permet pas aux digitations de se développer suffisamment. Les figures 11E et 13C illustrent l'effet peu marqué des instabilités à vitesse élevée. A la différence de nos résultats, les résultats de **KRUPP et ELRICH (1969)** montrent un étalement de la courbe d'élution en apport avec la diminution de la vitesse. Cette tendance n'est pas contradictoire avec celle que nous avons observée. Il faut replacer chaque résultat en examinant le régime de dispersion auquel il appartient. Les expériences de **KRUPP et ELRICH (1969)** correspondent à des nombres de Péclet moléculaire allant de 0.0038 ($v_m = 4.58 \cdot 10^{-7}$ m/s) à 1.27 ($v_m = 1.51 \cdot 10^{-5}$ m/s). Cet intervalle est situé sur les domaines I et II définis par **PFANNKUCH (1963)** pour lesquels la diffusion moléculaire domine la dispersion. Dans ces deux domaines, la dispersivité croît lorsque la vitesse diminue. Nos résultats appartiennent plutôt au domaine III et IV, domaine où la dispersion diminue lorsque la vitesse décroît. Ceci sera examiné plus en détail.

BIGGAR et NIELSEN (1964) remarquent qu'il est possible d'ajuster un coefficient de dispersion sur les courbes obtenues en condition d'écoulement stable. En revanche, les courbes obtenues en condition d'instabilité comme celles des figures 11A,B,C ne peuvent plus être décrites par le modèle de l'équation de convection–dispersion. A ce propos, beaucoup d'études ont permis de définir des critères de stabilité de l'interface (**CHENG et SLATTERY, 1986 ; BUES et al., 1987 ; BUES et AACHIB, 1991**). N'ayant pas mesuré le contraste de viscosités, nous n'avons pas pu utiliser ces critères. Toutefois, il n'existe pas à notre connaissance de travaux discutant la validité du modèle convectif–dispersif en présence de contrastes de densités et/ou de viscosités induisant des instabilités.

II.3.2 Utilisation d'un traceur coloré

Nous avons conçu une expérience de visualisation de l'écoulement pour :

- 1) vérifier l'uniformité de l'injection par le dispositif d'apport.
- 2) mettre en évidence la présence d'instabilités dues aux contrastes de densité et/ou



Photo 1 : Zone de mélange observée sur une colonne remplie de billes de verre en configuration d'écoulement stable. La solution la plus dense, de couleur ambre, déplace de façon ascendante la solution la moins dense, incolore.



Photo 2 : Zone de mélange observée en configuration d'écoulement instable. La solution la plus dense, de couleur ambre, déplace de façon descendante la solution la moins dense, incolore.