



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

94 INPL 156 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

E.N.S.I.C. - NANCY

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

par

Olivier CHERY

Sujet :

**ETUDE HYDRODYNAMIQUE ET TRANSFERT DE
MATIERE DANS UN CONTACTEUR GAZ-LIQUIDE
A FILM CENTRIFUGE DANS LE CADRE DE
PROCEDES DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS
GAZEUX CONTENANT DU DIOXYDE DE SOUFRE
ET/OU DES OXYDES D'AZOTE**

Soutenu publiquement le 20 Décembre 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :



D 136 028568 1

rapporteurs

- : A. BERNIS
- : D. VANHOVE
- : P.J. DYENS
- : F. LAPICQUE
- : N. MIDOUX
- : C. ROIZARD

Membres

136 0285 681

84INPL 156N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

E.N.S.I.C. - NANCY

[M] 1994 CHERY, O.

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

par

Olivier CHERY

Sujet :

**ETUDE HYDRODYNAMIQUE ET TRANSFERT DE
MATIERE DANS UN CONTACTEUR GAZ-LIQUIDE
A FILM CENTRIFUGE DANS LE CADRE DE
PROCEDES DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS
GAZEUX CONTENANT DU DIOXYDE DE SOUFRE
ET/OU DES OXYDES D'AZOTE**

Soutenue publiquement le 20 Décembre 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

JURY :	Rapporteurs	:	A. BERNIS D. VANHOVE
	Membres	:	P.J. DYENS F. LAPICQUE N. MIDOUX C. ROIZARD

RESUME

Dans le cadre d'un programme B.R.I.T.E. de la C.C.E., nous étudions un procédé de traitement d'effluents gazeux contenant SO_2 et/ou NO_x , en teneur moyenne (0,01 à 0,2% en moles), par absorption gaz-liquide suivie de l'oxydation de ces espèces.

Le contacteur choisi est un réacteur à film centrifuge en raison de ses bonnes capacités de transfert de matière, phénomène limitant lorsqu'on veut réaliser une absorption gaz-liquide suivie de réactions chimiques très rapides voire instantanées.

Ce travail comprend deux parties distinctes :

- une contribution à la connaissance du réacteur à film centrifuge au niveau de son hydrodynamique à faible débit, du transfert de matière et de son utilisation en tant qu'absorbeur.
- une étude de la cinétique d'absorption du SO_2 par une solution aqueuse acide de cérium (IV) dans un réacteur à film tombant laminaire.

Ce réacteur à film centrifuge est constitué d'un cylindre (12×10^{-2} m de diamètre et $14,9 \times 10^{-2}$ m de hauteur) et d'un rotor muni de 24 pales régulièrement distribuées sur la périphérie. L'action centrifuge induit par la rotation de ce dernier provoque la formation d'un film de liquide à la paroi. L'arrivée et la sortie du liquide sont assurées par deux fentes verticales et diamétralement opposées, alors que celles du gaz sont effectuées par deux tubes coaxiaux, centrés et perpendiculaires à la face inférieure du réacteur. Un dispositif statique assure le mélange de la phase gazeuse. Une surpression exercée en sortie du réacteur côté liquide permet d'assurer la bonne formation du film et d'en régler l'épaisseur, du bord externe des pales du rotor (pales affleurant le film) à leur bord interne (pales noyées). Le contact gaz-liquide a ainsi lieu sur la face intérieure du film liquide.

L'étude hydrodynamique a mis en évidence l'existence de 3 régimes distincts :

- le régime homogène où le film liquide est mince et riche en fines bulles de gaz.
- le régime transitoire hétérogène où le film est plus épais et où des bulles de gaz sont présentes.
- le régime de film épais, exempt de bulles de gaz.

Deux paramètres opératoires jouent un rôle primordial dans l'obtention de ces régimes : la vitesse de rotation N du rotor (25 à 50 s^{-1}) et la contre-pression ΔP (0 à 10 000 Pa) qui représente une hauteur de surpression en sortie du réacteur corrigée des pertes de charge dans les circuits de gaz et de liquide.

Une méthode classique de DTS (traçage au KCl 1M) a permis de confirmer la conclusion de Mokrani (1991) concernant l'indépendance du volume de liquide vis à vis du débit. D'autre part, l'étude de la dispersion, par l'intermédiaire du nombre de Péclet, nous a permis de confirmer que, dans le cas de films liquides épais ou hétérogènes, le réacteur à film centrifuge se comporte comme un réacteur parfaitement agité, alors que dans le cas de films minces, il se rapproche du fonctionnement d'un réacteur piston.

Nous avons ensuite déterminé les caractéristiques de transfert de matière du réacteur à film centrifuge; elles ont été évaluées par les coefficients volumiques $k_L A$ et $k_G A$ ainsi que par l'aire interfaciale A . Les techniques suivantes ont été utilisées :

- $k_G A$ a été obtenu en réalisant l'absorption suivie d'une réaction instantanée de surface de SO_2 dilué dans l'azote dans une solution de soude.
- $k_L A$ a été déterminé par 4 méthodes différentes :
 - * absorption physique de SO_2 dilué dans une solution d'acide sulfurique,
 - * absorption physique de l'oxygène de l'air dans l'eau,
 - * absorption suivie d'une réaction chimique lente de CO_2 dilué dans une solution de carbonates, bicarbonates et d'hypochlorite de sodium,
 - * absorption suivie d'une réaction chimique lente de l'oxygène de l'air dans une solution d'hydrazine.

Les résultats de Mokrani (1991), concernant l'absorption suivie d'une réaction chimique intermédiaire de l'oxygène de l'air dans une solution de sulfites de sodium, seront également rappelés : cette méthode (droite de Danckwerts) a permis de déterminer A ainsi que $k_L A$.

Les valeurs de ces paramètres varient de 1 à $3,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $k_G A$, de $5,2 \times 10^{-7}$ à $1,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $k_L A$ et de 200 à $1200 \times 10^{-4} \text{ m}^2$; elles sont fonction de la vitesse de rotation du rotor N , de la contre-pression ΔP et des propriétés coalescentes des solutions

liquides utilisées. Les coefficients de transfert de matière et l'aire interfaciale prennent ainsi des valeurs élevées lorsque le film liquide est mince, puis on observe une décroissance de ces valeurs plus ou moins rapide suivant le type de solution employée; enfin, les valeurs se stabilisent pour les contre-pressions les plus grandes.

Les résultats obtenus pour k_L et A sont excellents par rapport à ceux d'autres réacteurs de laboratoire (réacteur parfaitement agité ou réacteur à film tombant cylindrique); en ce qui concerne les réacteurs industriels, le réacteur à film centrifuge possède des performances proches de celles d'un éjecteur venturi; d'ailleurs, comme dans ce type de réacteur, c'est le volume de liquide et non pas le volume de réacteur qui a un rôle prépondérant dans le transfert de matière.

La dernière phase de l'étude du réacteur à film centrifuge a consisté à mettre en oeuvre, dans ce contacteur gaz-liquide, l'absorption d'un mélange dilué de NO et de NO₂ (800 ppmv en général avec un débit de gaz de l'ordre de $10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) dans une solution aqueuse d'urée (le débit de liquide varie de 0,5 à $6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Il semble que le temps de séjour du liquide dans le réacteur soit inférieur au temps réactionnel moyen nécessaire à l'élimination de HNO₂ formé lors de l'absorption des polluants dans la solution d'urée. Quelques observations ont cependant été effectuées : le rendement d'élimination des polluants semble indépendant du débit de liquide et apparaît comme étant proportionnel à la concentration initiale en polluant; il semble également décroître avec l'augmentation de la quantité de NO dans le mélange (NO + NO₂) à l'entrée du réacteur. Enfin, l'élimination de NO semble plus efficace lorsqu'il se trouve en présence de NO₂ alors que c'est l'inverse pour le dioxyde d'azote.

La seconde partie de ce travail est consacrée à la détermination de la cinétique d'absorption du dioxyde de soufre dans une solution aqueuse acide de cérium (IV). Cette étude, initialement prévue dans le réacteur à film centrifuge, a été effectuée dans un réacteur à film tombant laminaire cylindrique; des essais préliminaires ont, en effet, montré le début d'une attaque des éléments métalliques du réacteur à film centrifuge par la solution très oxydante de cérium. Dans le réacteur à film tombant, le film liquide s'écoule sur la paroi extérieure d'un cylindre en verre de $5 \times 10^{-2} \text{ m}$ de diamètre, à un débit de $2,1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, pendant que la phase gazeuse passe, à contre-courant, à un débit de $2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, dans l'espace annulaire compris entre le cylindre précédent et un tube en verre d'un diamètre de $15 \times 10^{-2} \text{ m}$.

La plupart des caractéristiques de ce réacteur ont été déterminées grâce à la littérature, ce type de contacteur étant bien connu. Mais nous avons réalisé l'absorption de SO_2 dans une solution d'acide sulfurique (0,5M) pour déterminer la valeur de $k_G A$. Il semble que quelques hypothèses faites pour cette étude ne sont pas vérifiées : la phase gazeuse n'est pas parfaitement agitée et la résistance au transfert dans cette phase n'est pas négligeable. De plus, nous avons considéré que la réaction suivant l'absorption du SO_2 dans la solution de cérium était du pseudo m-ième ordre; or, d'après les bilans de matière, le logarithme du flux d'absorption n'est pas proportionnel au logarithme de la pression partielle de SO_2 en sortie du réacteur. Nous sommes donc dans l'incapacité de déterminer les paramètres cinétiques de cette réaction.

En conclusion, nous pouvons noter les bonnes performances de transfert de matière du réacteur à film centrifuge par rapport à d'autres réacteurs, tout en notant l'importance des propriétés coalescentes des solutions utilisées, dans l'amélioration des résultats. Un approfondissement du rôle de la coalescence pourrait être entrepris en utilisant une gamme de solutions plus importante. Le réacteur à film centrifuge pourrait très bien être envisagé pour la mise en oeuvre de réactions photochimiques à cause de la finesse du film liquide.

L'étude de la cinétique d'absorption du SO_2 dans une solution de cérium (IV) réclame des investigations plus poussées notamment sur la caractérisation du réacteur à film tombant (DTS en phase gazeuse).

INTRODUCTION

Le dioxyde de soufre (SO₂) et les oxydes d'azote (NO_x) sont parmi les plus nuisibles des polluants atmosphériques; ils jouent un rôle très important dans l'acidification de l'environnement. Les émissions anthropiques de ces espèces proviennent principalement de la production énergétique, de sources appartenant au secteur des transports et de procédés industriels (unité de fabrication d'acide sulfurique ou nitrique par exemple). Elles contribuent, non seulement à la pollution locale et urbaine, mais aussi aux problèmes de pollution à grande échelle à cause de leur transport à longue distance dans l'atmosphère. Elles peuvent ainsi avoir des effets négatifs sur la santé humaine (problèmes pulmonaires) et sur les écosystèmes (exemples : acidification des lacs et déclin des forêts) par l'intermédiaire, par exemple, des précipitations acides.

Un exemple de l'action néfaste des NO_x et du SO₂ : les pluies acides (d'après Pigeon (1994)).

Les précipitations acides sont l'une des conséquences des rejets urbains. Les masses d'air sont, en effet, contaminées lors de leur survol urbain. L'acidité des précipitations provient de la recombinaison du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote. La dispersion des oxydes peut atteindre des échelles variables : Park (1991) estime la distance entre 1000 et 2000 km en 5 jours pour les dépôts humides en fonction des caractéristiques de la masse d'air et des champs d'action lors des rejets atmosphériques. Si le pourcentage d'humidité relative de l'air est élevé, SO₂ se recombine en acide sulfurique et NO en acide nitrique (figure A). Cependant, les effets de ces précipitations acides dépendent de facteurs locaux très variés (exemple : composition des sols et des sous-sols).

Comme le souligne Kemp (1990), l'étude des effets des précipitations acides sur la croissance des végétaux doit être abordée avec beaucoup de prudence. Le dépérissement se marque par le jaunissement, la chute des feuilles, une croissance racinaire limitée, mais la seule pollution atmosphérique ne peut en être la cause. Selon Tabeaud et Simon (1993), jusqu'à 150 hypothèses furent envisagées pour expliquer la "mort des forêts". L'importance des enjeux économiques et politiques explique que de nombreuses hypothèses, favorisant une cause plutôt qu'une autre, puissent être défendues, ce d'autant plus que ces causes sont faiblement hiérarchisées. N'oublions pas, enfin, que les précipitations acides existèrent bien avant le développement des activités humaines, même si celles-ci ont contribué à exagérer leur intensité : sans précipitations acides, pas de relief karstique possible.

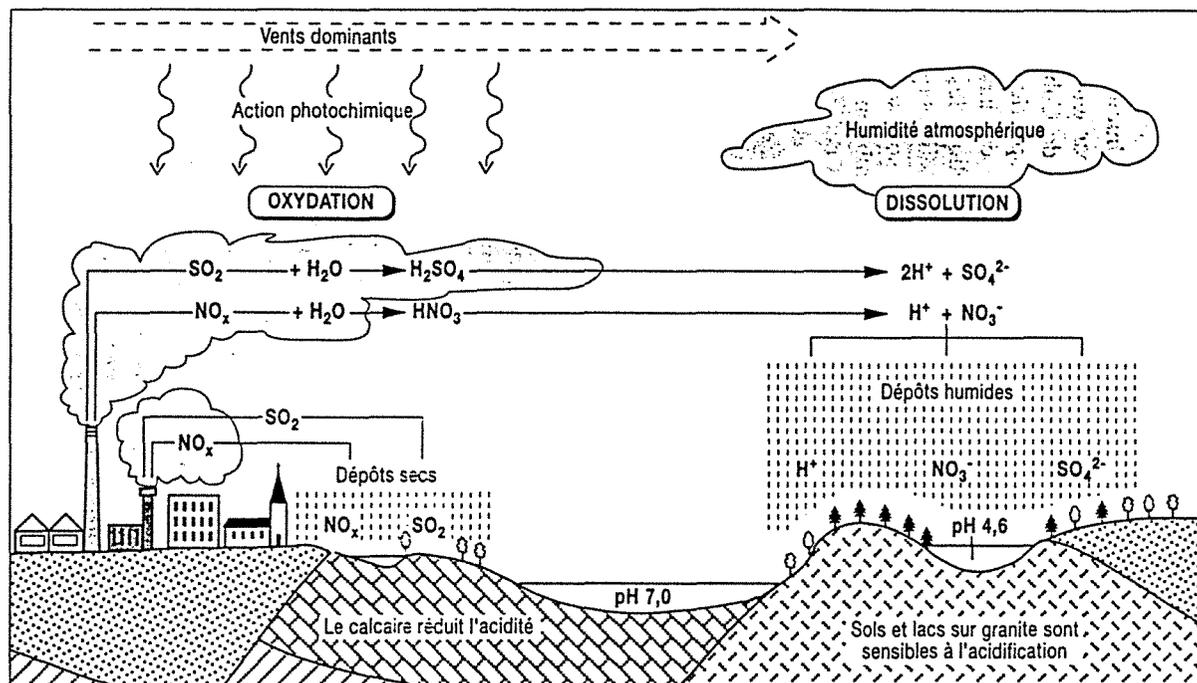


Figure A : Formation, répartition et conséquences des précipitations acides (d'après Park (1991))

Nous pourrions voir, dans le paragraphe suivant, l'évolution de l'émission anthropique des NO_x et du SO_2 au sein des pays de l'O.C.D.E..

Evolution de l'émission des NO_x et du SO_2

Un rapport de l'O.C.D.E.⁰ (1991) montre que 40 millions de tonnes de SO_x et 36 millions de tonnes de NO_x ont été émis en 1988 par les pays membres de cet organisme; ces chiffres représentent une baisse de 25 % pour les oxydes de soufre et une hausse de 12 % pour les oxydes d'azote par rapport aux émissions de 1970.

Les bons résultats obtenus pour les SO_x et plus particulièrement le SO_2 (sa concentration en milieu urbain a diminué en moyenne de 30 à 75 % dans les pays de l'O.C.D.E. entre 1975 et la fin des années 80; elle est passée, par exemple, à Paris, de 115 à 44 $\mu\text{g.m}^{-3}$, à Tokyo, de 60 à 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et à Milan de 244 à 56 $\mu\text{g.m}^{-3}$) montrent qu'au cours des deux dernières décennies, des stratégies et des technologies efficaces ont été mises au point dans les pays de l'O.C.D.E., en vue de réduire les émissions et les concentrations

⁰ Les pays membres de l'O.C.D.E. (Organisation de Coopération et de Développement Economique créée en 1961) sont les suivants : Allemagne, Australie (depuis 1971), Autriche, Belgique, Canada, Danemark, Espagne Etats-Unis, Finlande (depuis 1969), France, Grèce, Irlande, Islande, Italie, Japon (depuis 1964), Luxembourg, Norvège, Nouvelle-Zélande (depuis 1973), Pays-Bas, Portugal, Royaume-Uni, Suède, Suisse et Turquie.

des polluants atmosphériques classiques (SO₂, NO_x, mais également CO, les particules, les COV, et O₃).

Les mesures prises pour lutter contre l'augmentation des émissions de SO₂ et de NO_x ont été, notamment :

- la restriction de l'utilisation de combustibles très polluants et la limitation des teneurs en soufre des combustibles
- le traitement des gaz de combustion provenant de sources fixes, notamment de centrales électriques ainsi que de certaines grandes entreprises industrielles.

Cependant, comme nous pouvons le constater (cf. les NO_x), tous les problèmes ne sont pas résolus et l'augmentation de l'émission des NO_x depuis 1970 a provoqué une pollution photochimique qui dépasse les normes recommandées. Ce phénomène tient principalement au fait que, dans de nombreux pays, le parc de véhicules à moteur et le nombre correspondant de kilomètres parcourus ont augmenté beaucoup plus rapidement que l'adoption des mesures de lutte contre les émissions polluantes. De plus, les normes de qualité de l'air ambiant et les lignes directrices adoptées par O.M.S. pour le NO₂ ne sont pas toujours respectées dans de nombreux pays de l'O.C.D.E.. Un autre problème se pose au niveau des réglementations de lutte contre la pollution : elles ne sont pas assez rigoureuses ou ne sont pas appliquées avec suffisamment de vigueur; enfin, les politiques énergétiques et de transport ne mettent souvent pas assez l'accent sur les économies d'énergie et les mesures de remplacement susceptibles de compenser les effets de la croissance économique; cependant, malgré la subsistance de tous ces problèmes, des actions ont été entreprises au niveau international; nous pouvons en voir les grandes lignes dans ce qui suit.

Quelques grandes lignes d'action internationales dans la lutte contre la pollution atmosphérique

Au niveau des réglementations et des efforts effectués par les nations afin de s'attaquer aux problèmes de pollution atmosphérique, nous pouvons rappeler quelques lignes d'action :

1983 : 35 pays signent la convention de la C.E.E.-N.U. (C.E.E. + Amérique du Nord) sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance.

1984 : la C.E.E.-N.U. publie un protocole prévoyant la réduction de 30 % des émissions de SO₂ par rapport aux niveaux de 1980. Ce protocole ratifié par 18 pays est entré en vigueur en 1987. Les signataires remplissent leur engagement par un ensemble de moyens d'actions. Le Japon a déjà montré que les émissions de soufre peuvent être diminuées de 90 % par rapport aux niveaux observés avant contrôle.

1988 : accord sur les NO_x visant à maintenir les émissions de ces polluants au niveau de 1987 jusqu'en 1994.

1988 : accord entre 12 pays d'Europe de l'Ouest pour une réduction de 30 % des émissions de NO_x en 1998.

1993 : la C.E.E. fixe les normes de rejet des installations classées à 500 mg.Nm⁻³ pour les NO_x et 300 mg.Nm⁻³ pour les SO_x, pour les sites rejetant des débits d'air supérieurs à 50 kg.h⁻¹ (Leygonie et Fontelle, 1993).

Après avoir présenté ces quelques actions, intéressons-nous maintenant aux solutions techniques à envisager pour résoudre ces problèmes de pollution au niveau des émissions de l'industrie.

Les solutions techniques à envisager (d'après Roizard (a) 1993)

Les procédés propres

Une première solution consiste, bien entendu, à éviter les pollutions à la source en mettant au point de nouveaux procédés ou en modifiant les plus anciens pour limiter la quantité de polluants à la sortie des installations. Les industriels travaillent sur ce type de concept appelé *procédé* ou *technologie propre* (Midoux, 1993). Dans le cas des NO_x et du SO₂, il existe de nouveaux types de chaudières (par exemple, les chaudières à lit circulant) permettant de diminuer les rejets.

Le traitement des effluents gazeux pollués

La seconde solution consiste à traiter les gaz pollués; deux catégories de procédés s'offrent alors à l'industriel : les procédés par voie sèche (gaz/solide) et les procédés par voie humide (gaz/liquide).

Les procédés par voie sèche (gaz/solide)

Procédés d'adsorption sur support poreux

Ils utilisent le pouvoir adsorbant de supports poreux (charbons actifs, tamis moléculaires) pour séparer les polluants par adsorption physique ou chimique. Ce procédé est généralement mis en oeuvre dans des réacteurs à lit fixe, lit fluidisé ou lit circulant.

Procédés catalytiques

Leur principe est d'utiliser des réactions chimiques catalytiques pour réduire ou oxyder les espèces polluantes en espèces non polluantes (N_2 , CO_2 , etc...). On peut donner comme exemples, le procédé Topsoe WSA-2 pour l'élimination du SO_2 et des mélanges (SO_2+H_2S) ou (SO_2+NO_x), et le procédé DENOX de la société UHDE pour les NO_x .

Pour résumer, les principales caractéristiques des procédés par voie sèche sont les suivantes :

- les effluents chauds peuvent être traités directement; de hautes températures sont d'ailleurs requises pour certains procédés (coût énergétique).
- en général, ces procédés ne permettent pas de traiter des fumées chargées en poussières; un dépoussiérage préalable est donc nécessaire.
- dans le cas de l'utilisation de solides réactifs consommables, ces procédés sont irréversibles et cela conduit à une consommation de réactifs.
- dans le cas de procédés par adsorption, un procédé de régénération, par exemple le stripping à la vapeur, permet de réutiliser l'adsorbant.

Les procédés par voie humide (gaz/liquide)

Le principe de ces procédés consiste à mettre en contact un gaz et un liquide pour transférer les polluants gazeux dans le liquide. Il s'agit de l'absorption gaz-liquide, qui peut être accélérée par des réactions chimiques au sein du liquide. Le but de ces procédés est, dans certains cas, de récupérer des solutions liquides valorisables (solutions d'acide sulfurique ou d'acide nitrique), sinon l'effluent liquide doit être régénéré afin d'être recyclé. Cette régénération est, en général, effectuée par stripping à la vapeur ou par élévation de température (procédé STEULER pour le SO_2).

Les principales caractéristiques de ces procédés sont les suivantes :

- les hautes températures sont incompatibles avec ces procédés pour des raisons d'évaporation.
- ces procédés peuvent permettre un traitement simultané des poussières et des polluants.
- les solutions liquides résultantes peuvent conduire à des produits valorisables (solutions d'acides, engrais, etc...).
- dans le cas d'absorption physique (sans réaction chimique), la régénération du liquide permet de recycler l'espèce polluante dans le procédé.

C'est à un procédé par voie humide que nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail.

Le "procédé B.R.I.T.E."

C'est donc à cette dernière catégorie des procédés par voie humide qu'appartient le procédé global étudié par notre groupe de recherche dans le cadre d'un programme B.R.I.T.E. (Basic Research in Industrial Technologies for Europe) de la Commission de la Communauté Européenne dont le titre est : "Heterogeneous and homogeneous catalysed electrochemical gas purification for SO₂ and NO_x removal". Les partenaires de ce projet sont la SOCREMATIC S.A. (Cergy-Pontoise, France), la DEUTSCHE CARBONE AG (Frankfurt/Main, Allemagne) et la DECHEMA e.V. (Frankfurt/Main, Allemagne). Le procédé global étudié au L.S.G.C. est présenté sur la figure B. Il utilise le potentiel d'oxydation élevé du cérium (IV) : les deux polluants sont absorbés puis oxydés par le cérium (IV) qui est lui-même régénéré électrochimiquement; le procédé permet de récupérer finalement deux produits valorisables : des solutions séparées d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

Dans le cadre de ce travail, notre rôle consiste à étudier l'absorbeur présenté sur la figure B. De nombreux procédés peuvent être utilisés dans ce contexte (colonnes à bulles, à garnissages, à plateaux (voir Trambouze et al. (1984), Westerterp (1984), Encyclopédie de Mécanique des Fluides (1986))). Notre choix s'est porté sur un type assez particulier de contacteur, s'inspirant de la technologie des évaporateurs à couche mince, le réacteur à film centrifuge.

Le réacteur à film centrifuge a été choisi pour sa bonne capacité de transfert de matière car c'est le phénomène limitant dans le cas de réactions chimiques très rapides voire instantanées.

Dans le cadre du programme B.R.I.T.E., ce contacteur était destiné à absorber le SO_2 et les NO_x contenus dans des effluents gazeux en teneurs moyennes comprises entre 0,01 et 0,2 % en moles.

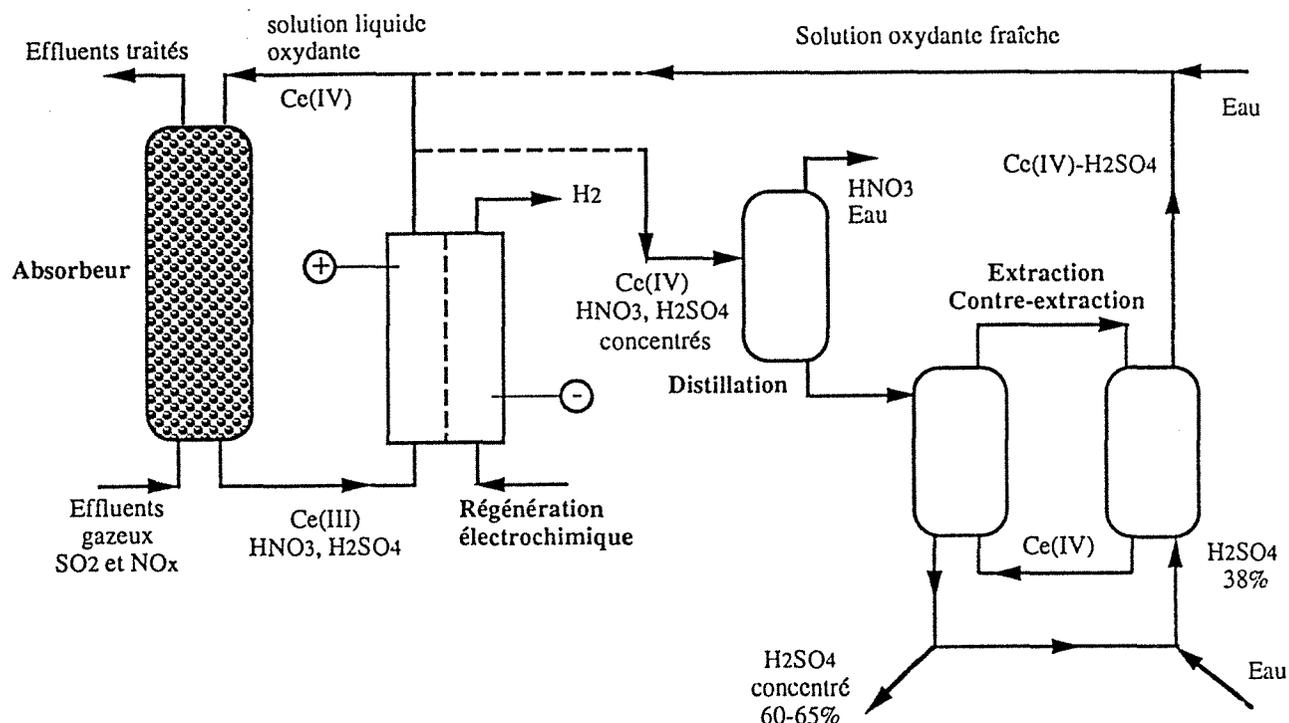


Figure B: Procédé développé au L.S.G.C. dans le cadre du programme B.R.I.T.E. (Aurousseau, 1994)

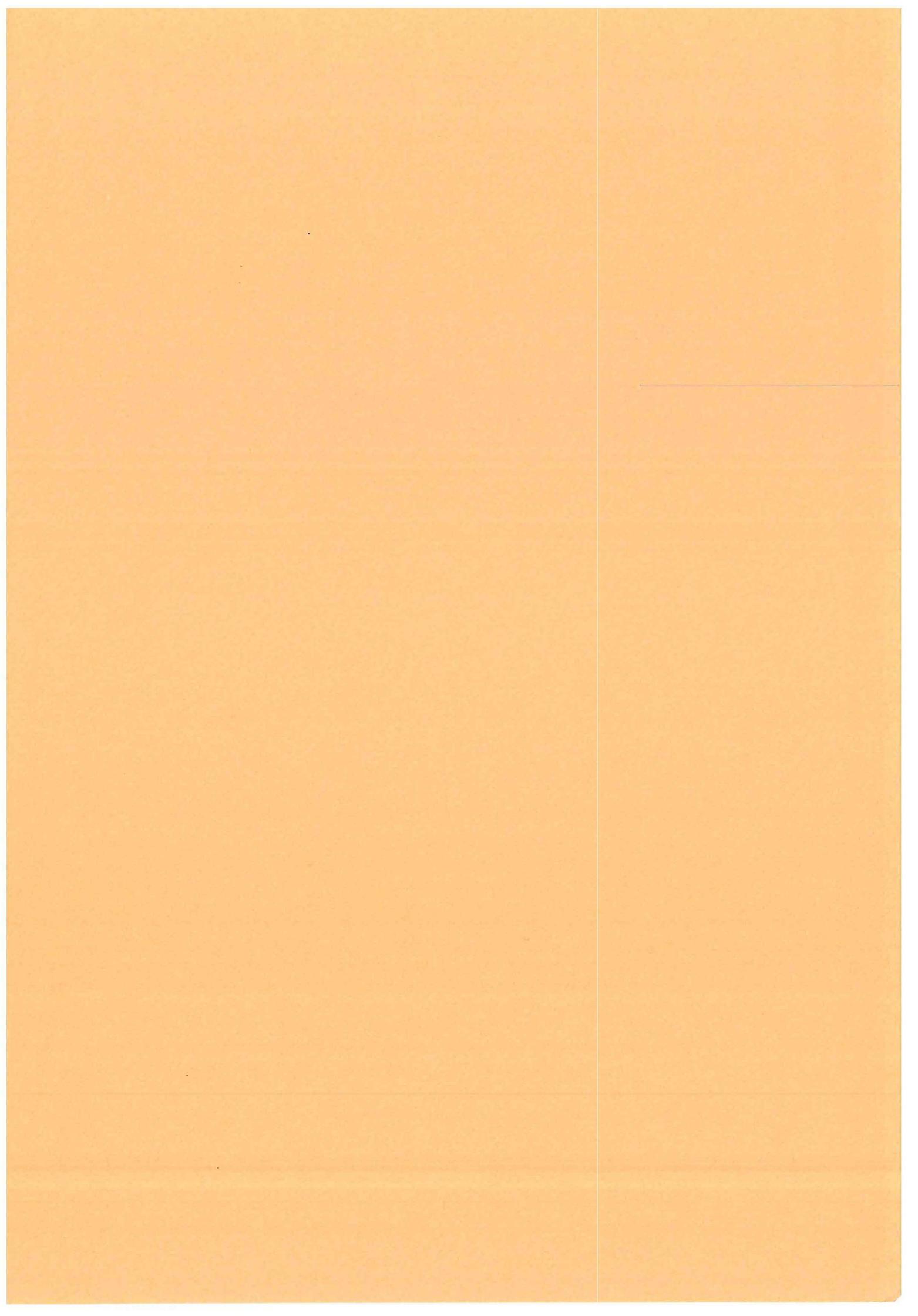
Cette étude comprend deux parties distinctes :

- une contribution à la connaissance du réacteur à film centrifuge au niveau de son hydrodynamique, du transfert de matière et de son utilisation en tant qu'absorbeur.
- une étude du régime de réaction de l'absorption du SO_2 dans une solution aqueuse acide de cérium (IV) dans un réacteur à film tombant laminaire.

La première partie de cette recherche a donc consisté à étudier le réacteur à film centrifuge. La première étape a été la caractérisation hydrodynamique du contacteur en accentuant l'étude aux faibles débits de liquide; une méthode classique de DTS (traçage salin) a été employée dans le but de mettre en évidence ses régimes de fonctionnement, son

comportement ainsi que les paramètres d'étude essentiels. La seconde étape a consisté en la détermination des caractéristiques de transfert de matière de l'absorbeur par la mesure de $k_G A$ côté gaz et $k_L A$ côté liquide. Cinq méthodes ont été utilisées pour ce dernier afin de comparer les résultats obtenus avec une gamme de techniques expérimentales relativement étendue. La troisième et dernière étape de cette étude a été une application du réacteur à film centrifuge à l'absorption d'un mélange dilué de NO et de NO₂ dans une solution aqueuse d'urée.

La seconde partie a consisté à concevoir et mettre en oeuvre un réacteur à film tombant laminaire cylindrique, afin de déterminer la cinétique de la réaction chimique suivant l'absorption du SO₂ dans une solution aqueuse acide de cérium (IV). Cette étude n'a pu être effectuée dans le premier réacteur en raison du trop fort pouvoir oxydant de la solution liquide employée (des essais préliminaires ont, en effet, montré une attaque des parois en acier inox du réacteur à film centrifuge).



PARTIE A : ETUDE DU REACTEUR A FILM CENTRIFUGE

**CHAPITRE I : DESCRIPTION DU REACTEUR A FILM
CENTRIFUGE ET DE SON COMPORTEMENT
HYDRODYNAMIQUE**

I1. INTRODUCTION9

I2. LE MONTAGE EXPERIMENTAL.....9

I21 Le réacteur9

I22. Les circuits du gaz et du liquide13

 I221. Le circuit du gaz.....13

 I221. Le circuit du liquide15

I3. DESCRIPTION DES REGIMES D'ECOULEMENT16

I4. ETUDE HYDRODYNAMIQUE (DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR)19

I41. Technique expérimentale19

I42. Traitement des données21

I43. Résultats et interprétation22

 I431. Influence des paramètres opératoires sur le volume occupé par la phase liquide dans le réacteur22

 I432. Influence des paramètres opératoires sur le nombre de Peclet32

 I433. Influence du circuit liquide de la "technique à l'hydrazine"34

I5. CONCLUSION.....38

**CHAPITRE II : DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DE
TRANSFERT DE MATIERE DU REACTEUR A FILM
CENTRIFUGE**

II1. INTRODUCTION40

II2. ELEMENTS DE THEORIE SUR LE TRANSFERT DE MATIERE	42
II21. Absorption physique	42
II22. Absorption en présence d'une réaction chimique irréversible	44
II221. Le régime de réaction lente	46
II222. Le régime de réaction intermédiaire	48
II223. Le régime de réaction instantané	50
II3. LE COEFFICIENT SPECIFIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE	
COTE GAZ : $k_G A$	53
II31. Conditions opératoires	53
II32. Expression du flux expérimental	53
II33. Réactions mises en oeuvre	54
II34. Grandeurs physico-chimiques	54
II35. Validation des résultats	56
II36. Résultats expérimentaux	57
II4. LE COEFFICIENT SPECIFIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE	
COTE LIQUIDE : $k_L A$	62
II41. Absorption physique du SO_2 dans H_2SO_4	62
II411. Conditions opératoires	62
II412. Expression du flux expérimental	62
II413. Grandeurs physico-chimiques	63
II414. Résultats expérimentaux	63
II42. Absorption physique de O_2 dans H_2O	66
II421. Conditions opératoires	66
II422. Expression du flux expérimental	66
II423. Grandeurs physico-chimiques	68
II424. Résultats expérimentaux	68
II43. Absorption de CO_2 dilué dans N_2 dans une solution aqueuse	
de K_2CO_3-$KHCO_3$ et $NaClO$	71
II431. Conditions opératoires	71
II432. Expression du flux expérimental	71
II433. Réactions mises en oeuvre	73
II434. Grandeurs physico-chimiques	74
II435. Validation des résultats	75
II436. Résultats expérimentaux	75

II44. Absorption d'oxygène dans une solution aqueuse d'hydrazine	78
II441. Choix de la technique	78
II442. Réactions mises en oeuvre	79
II443. Conditions opératoires	80
II444. Expression du flux expérimental	82
II445. Validation des résultats	83
II446. Résultats expérimentaux	84
II45. Oxydation des sulfites	85
II451. Conditions opératoires	85
II452. Réactions mises en oeuvre	86
II453. Expression du flux expérimental	86
II454. Grandeurs physico-chimiques	87
II455. Validation des résultats	87
II456. Résultats expérimentaux	87
II46. Comparaison des différentes techniques utilisées pour déterminer	
k_{LA}	91
II461. Synthèse et commentaires des résultats	91
II462. Essais de corrélations	96
II5. CONCLUSION	99

CHAPITRE III : ETUDE DE L'ABSORPTION DE NO_x DANS UNE SOLUTION AQUEUSE D'UREE

III1. INTRODUCTION.....	103
III2. PRESENTATION DES PROCESSUS MIS EN JEU	103
III3. ETUDE EXPERIMENTALE.....	105
III31. Conditions opératoires et bilans de matière.....	105
III32. Résultats et discussions	106
III321. Influence du débit de liquide sur le flux d'absorption	106
III322. Efficacité d'épuration en fonction de la teneur d'entrée	108
III323. Influence du rapport (NO/NO _x) sur l'efficacité d'épuration -	
Rôle du pH.....	109

III324. Influence de O ₂ sur l'épuration des NO _x	113
III325. Estimation de l'accélération due à la réaction	115
III4. CONCLUSION.....	116

PARTIE B : **DETERMINATION DE LA CINETIQUE**
D'ABSORPTION DU SO₂ DANS UNE SOLUTION
AQUEUSE DE CERIUUM (IV) A L'AIDE D'UN
REACTEUR A FILM TOMBANT LAMINAIRE

I. INTRODUCTION.....	119
II. PRINCIPE DU REACTEUR A FILM TOMBANT LAMINAIRE.....	119
III. APPLICATION DU REACTEUR A FILM TOMBANT LAMINAIRE A L'ETUDE DE LA CINETIQUE D'ABSORPTION DU SO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE DE Ce (IV)	121
III.1. Description de l'installation expérimentale.....	121
III.2. Réactions mises en jeu.....	124
III.3. Rappels théoriques	124
III.4. Hypothèses de travail	125
III.5. Les paramètres hydrodynamiques.....	126
III51. Vérification des régimes d'écoulement.....	126
III511. Phase liquide.....	126
III512. Phase gazeuse	127
III52. Epaisseur du film laminaire.....	128
III.6. Les paramètres de transfert de matière	130
III61. L'aire interfaciale : A	130
III62. Le temps de contact : θ_c	130
III63. Le coefficient de transfert côté liquide : k_L	130
III64. Le coefficient de transfert côté gaz : k_G	131
III65. Récapitulatif	133
III.7. Détermination de la cinétique de la réaction	134
III71. Résultats expérimentaux.....	135

III72. Validation des résultats	136
IV. CONCLUSION	137
CONCLUSION GENERALE	138
NOMENCLATURE.....	140
BIBLIOGRAPHIE	145
ANNEXES.....	A1
<u>PARTIE A</u>	
CHAPITRE I	
AI.1 : Pertes de charge des fluides dans les canalisations.....	A1
AI.2 : Résultats des expériences de DTS.....	A3
CHAPITRE II	
AII.1 : Résultats de l'absorption de SO₂ dans NaOH.....	A8
AII.2 : Dosage du SO₂ dissous par iodométrie.....	A35
AII.3 : Solubilité de SO₂ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.....	A37
AII.4 : Résultats de l'absorption de SO₂ dans H₂SO₄.....	A41
AII.5 : Résultats de l'absorption de O₂ dans H₂O.....	A43
AII.6 : Influence des débits de gaz et de liquide sur les valeurs de k_LA à 25 s⁻¹ dans le cas de l'absorption de O₂ dans H₂O.....	A46
AII.7 : Détermination de la concentration de bicarbonate provenant de l'absorption de CO₂ dans un solution aqueuse de K₂CO₃, KHCO₃ catalysé par NaClO.....	A47
AII.8 : Détermination de la solubilité du CO₂ dans un solution aqueuse de K₂CO₃ et KHCO₃.....	A52
AII.9 : Résultats de l'absorption de CO₂ dans un solution aqueuse de K₂CO₃, KHCO₃ catalysée par NaClO.....	A55
AII.10 : Résultats de l'absorption de O₂ dans une solution d'hydrazine.....	A57
AII.11 : Résultats de l'absorption de O₂ dans une solution de sulfites.....	A58
AII.12 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions utilisées.....	A59

AII.13 : Calcul des nombres de Weber et de Schmidt.....A63

CHAPITRE III

**AIII.1 : Résultats de l'absorption d'un mélange de NO₂ et de NO dans
une solution aqueuse d'urée.....A64**

PARTIE A

**ETUDE DU REACTEUR
A FILM CENTRIFUGE**

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU REACTEUR A FILM CENTRIFUGE ET DE SON COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE

I1. INTRODUCTION	9
I2. LE MONTAGE EXPERIMENTAL	9
I21. Le réacteur	9
I22. Les circuits du gaz et du liquide.....	13
I221. Le circuit du gaz	13
I222. Le circuit du liquide.....	14
I3. DESCRIPTION DES REGIMES D'ECOULEMENT	16
I4. ETUDE HYDRODYNAMIQUE (DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR).....	19
I41. Technique expérimentale.....	19
I42. Traitement des données	21
I43. Résultats et interprétation	22
I431. Influence des paramètres opératoires sur le volume occupé par la phase liquide dans le réacteur	22
I432. Influence des paramètres opératoires sur le nombre de Peclet	32
I433. Influence du circuit liquide de la "technique à l'hydrazine"	34
I5. CONCLUSION	38

I1. INTRODUCTION

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du réacteur et de l'installation expérimentale dans son ensemble. La seconde concerne l'hydrodynamique du réacteur qui a fait en partie l'objet de la thèse de F. Mokrani (1991) : régimes d'écoulement, distributions de temps de séjour du liquide. Nous en rappellerons les principaux résultats nécessaires à la compréhension de ce texte. De plus, au cours de notre travail, nous avons utilisé des débits de liquide plus faibles que ceux de F. Mokrani (1991), il a donc été nécessaire de faire des mesures complémentaires de DTS à ces débits afin de compléter les résultats précédents.

I2. LE MONTAGE EXPERIMENTAL

L'installation dans son ensemble est schématisée sur la figure I.1. Elle est composée de trois éléments principaux : le réacteur, le circuit gaz et le circuit liquide. Commençons par nous intéresser au réacteur à film centrifuge.

I21. Le réacteur

Le réacteur, schématisé sur la figure I.2, est constitué d'un cylindre en altuglas (0,127 m de diamètre intérieur, 0,16 m de diamètre extérieur et 0,149 m de hauteur) ouvert aux phases gazeuse et liquide. Ce matériau a été choisi afin de pouvoir visualiser les différents types de film et leur formation. Le cylindre est muni d'un trou de vidange à sa base pour permettre de vider le réacteur en fin de manipulation.

Ce réacteur est inspiré de celui décrit originellement par Manor et Schmitz en 1984, mais comporte quelques modifications.

L'ensemble rotor-stator est logé à l'intérieur de ce cylindre. Le rotor, en acier inoxydable, est muni de 24 pales, d'une hauteur de 0,056 m, régulièrement distribuées sur la périphérie et faisant un angle de 20° par rapport à la tangente (cf figure I.3). Un module contenant les joints (garnitures mécaniques) et faisant partie du rotor permet de le fixer et de le centrer sur le réacteur. Le refroidissement du système est assurée par un débit d'eau constant. Le rotor est actionné par un moteur asynchrone (Leroy Sommer "LS FMV 1003", alim. 380-415 V, 50 Hz, puissance nominale 13 kW, moment nominal 20 Nm) relié à un modulateur de fréquence permettant les variations de vitesse (de 25 à 50 s^{-1}).

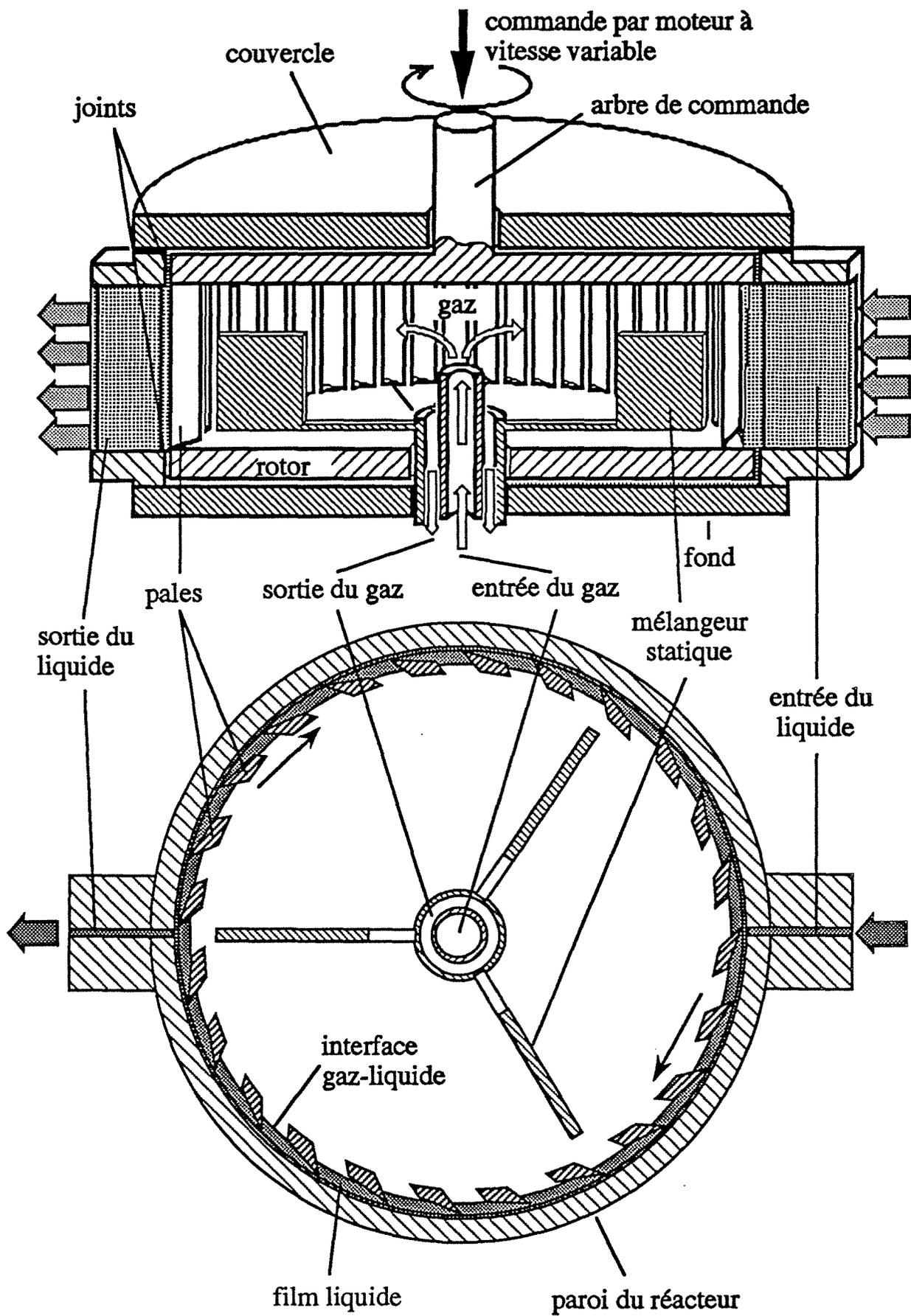


Fig. I.2 : coupes de côté et de dessus du réacteur.

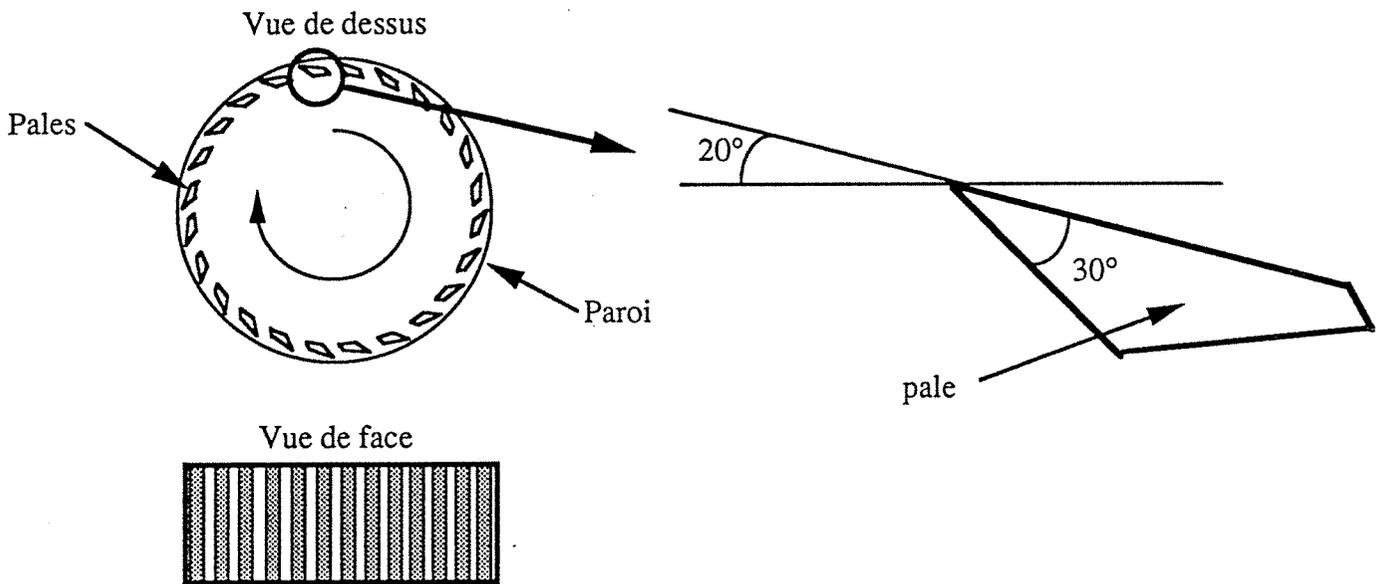


Fig. I.3 : orientation des pales par rapport à la tangente.

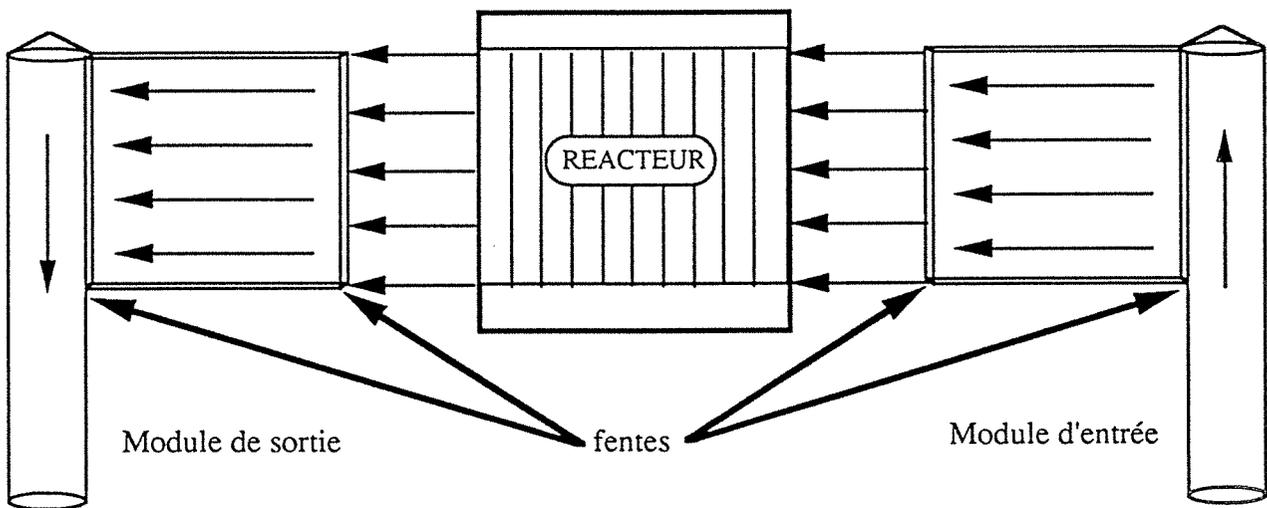


Fig. I.4 : les modules d'entrée et de sortie de la phase liquide .

Distribution du liquide

L'uniformité sur l'axe vertical des vitesses d'entrée du liquide est assurée par un distributeur appelé "module" (figure I.4). Ce module est constitué d'un cylindre (0,012 m de diamètre et 0,081 m de hauteur) se terminant par un cône et d'un parallélépipède (0,059 m de longueur, 0,001 m de profondeur et 0,056 m de hauteur). Deux fentes, l'une située dans le cylindre et l'autre dans le réacteur, assurent la liaison, d'une part, entre le cylindre et le parallélépipède et, d'autre part, entre cette partie et le réacteur. De cette façon, le flux de liquide arrivant dans le cylindre est contraint de passer d'une grande section à une petite permettant ainsi une bonne distribution. Le parallélépipède complète l'homogénéisation des lignes de courant. Un module semblable, diamétralement opposé, permet l'évacuation de la phase liquide.

Distribution du gaz

L'entrée du mélange gazeux s'effectue par un tube cylindrique centré (0,004 m de diamètre) et perpendiculaire à la face inférieure du réacteur. Un mélangeur statique, constitué de trois pales disposées régulièrement, assure le mélangeage de la phase gazeuse à l'intérieur du réacteur. La sortie du mélange gazeux est réalisée grâce à un tube coaxial au premier, de diamètre plus grand (figure I.5).

I22. Les circuits du gaz et du liquide

(Les chiffres placés entre parenthèses se rapportent à la figure I.1)

I221. Le circuit du gaz

L'alimentation en gaz est réalisée à partir de bouteilles. Les gaz passent tout d'abord en circuits séparés dans le même échangeur de chaleur à contre-courant d'eau (10) réglée par un bain thermostaté afin d'assurer une bonne homogénéisation de température. Leurs débits sont réglés par des débitmètres massiques (13). Au nombre de 4, ils sont commandés à l'aide d'un boîtier de contrôle sur lequel on affiche le débit de consigne. Les débitmètres étalonnés pour l'azote, le SO₂ et NO₂ ont été employés indifféremment pour les gaz précités ou pour de l'air ou du CO₂. Il suffit de tenir compte des rapports de capacités calorifiques et de masses pour connaître le débit d'un gaz traversant un débitmètre massique étalonné pour un autre gaz. Une purge à l'azote est bien entendu effectuée après chaque utilisation des débitmètres afin d'éviter les problèmes de pollution des appareils par des gaz corrosifs. Les gaz arrivent ensuite dans une colonne à garnissage en acier inoxydable (14) (diamètre intérieur : 0,03 m; hauteur : 0,3 m) remplie d'anneaux Raschig (0,005 m de diamètre extérieur et 0,01 m de longueur) en téflon qui permet un bon mélangeage de la phase gazeuse. Les conduites sont chacune équipées d'un clapet anti-retour (12) afin d'éviter les retours de gaz vers les débitmètres massiques.

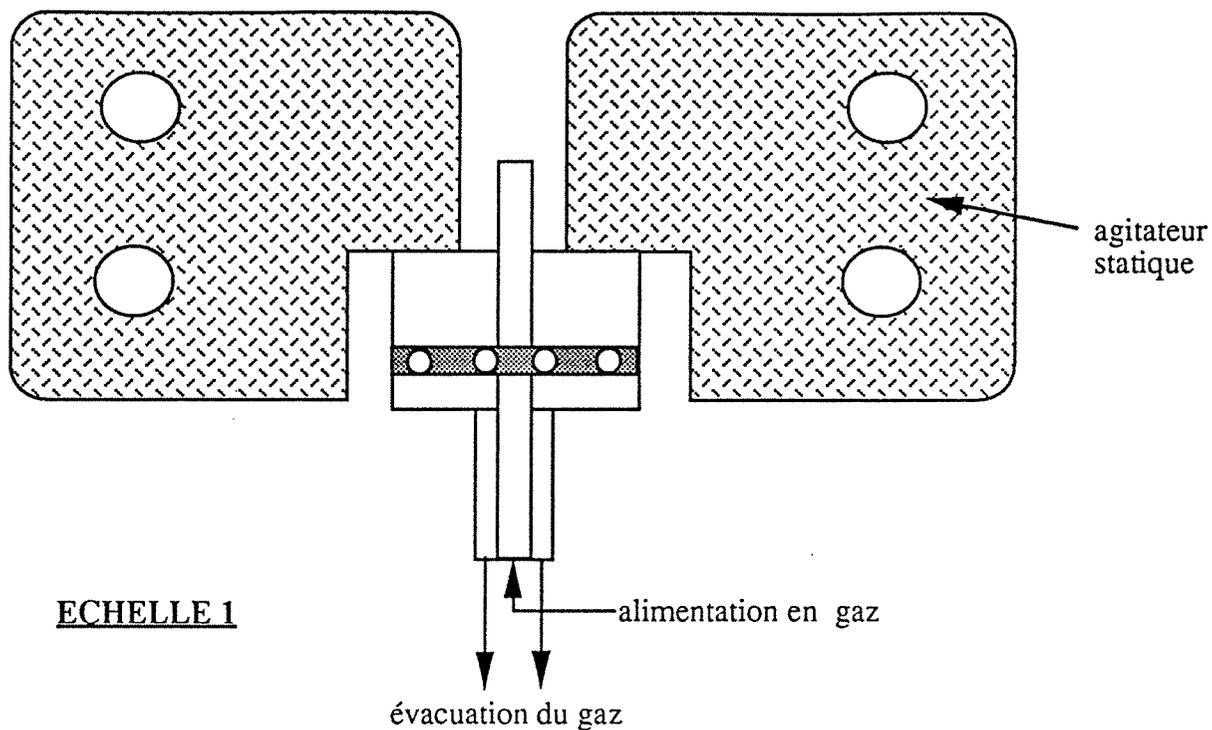


Fig. I.5 : les dispositifs d'entrée et de sortie du gaz et l'agitateur statique.

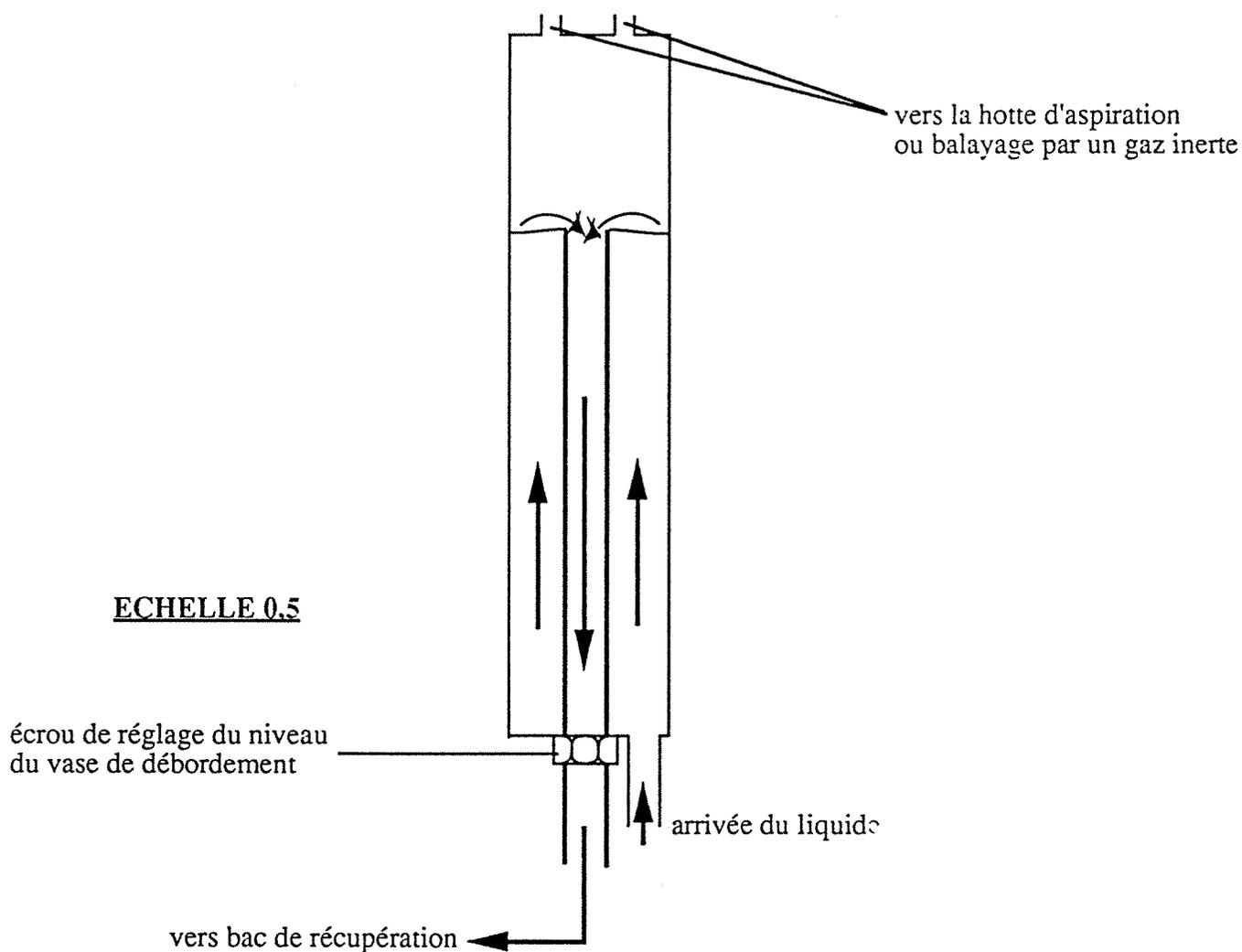


Fig. I.6 : le vase de débordement en sortie de réacteur pour la phase liquide (contre-pression).

I222. Le circuit du liquide

La solution liquide est stockée dans un bac en acier (5) d'une capacité de $6,4 \times 10^{-2} \text{ m}^3$; elle est maintenue sous une pression d'azote constante, égale à $1,5 \times 10^5 \text{ Pa}$ absolu. Cette pression de gaz inerte permet d'assurer l'écoulement régulier du liquide à travers les accidents de conduites et les canalisations du circuit. Une petite pompe à aubes permet d'assurer un mélangeage du liquide dans la cuve par soutirage de celui-ci par le fond et déversement en haut du récipient.

Une fois le liquide pressurisé, la vanne située au bas de la cuve est ouverte; le débit de liquide est fixé à l'aide de 2 rotamètres (6) placés en parallèle, permettant un débit maximum de $6 \times 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}$, puis le liquide passe dans une canalisation en PVC plongeant dans un bain thermostaté (11) avant d'atteindre le réacteur. La force centrifuge engendrée par la rotation du rotor plaque le liquide contre la paroi du réacteur; un film liquide est alors créé entre le rotor et la paroi du réacteur. En sortie de ce dernier, se trouve un vase de débordement (figure I.6) constitué de deux cylindres (9) : le liquide arrive par le bas du cylindre extérieur et se déverse dans le cylindre intérieur, réglable en hauteur. Ce dispositif assure une surpression en sortie du réacteur qui permet la formation et le réglage de l'épaisseur des films liquides à la paroi du contacteur.

La solution liquide est finalement collectée à la sortie de ce système, puis rejetée à l'égout après neutralisation éventuelle.

Les paramètres opératoires de cette installation sont les suivants :

- vitesse de rotation du rotor : de 25 à 50 s^{-1}
- débit volumique de liquide, Q_L : de 0 à $6 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$
- débit volumique de gaz, Q_G : de 0 à $3 \times 10^{-4} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$
- contre-pression, ΔP : de 0 à 10^4 Pa .

La différence de pression ΔP , appelée contre-pression, représente l'écart entre la surpression en sortie du liquide ($P_{\text{atm}} + \rho_L g \Delta H$) et la pression de gaz à l'intérieur du réacteur (P_G) à laquelle sont retranchées les pertes de charge de chacun des fluides dans les canalisations (annexe AI.1); ΔH est la hauteur entre le bas des pales et le niveau de liquide en sortie dans le vase de débordement (figure I.9).

I3. DESCRIPTION DES REGIMES D'ECOULEMENT

Selon les valeurs prises par les paramètres opératoires, en particulier la contre-pression et la vitesse de rotation, les pales du rotor sont susceptibles ou non de pénétrer dans le film liquide. Cela conduit à une multitude de comportements hydrodynamiques et, par conséquent, à différents régimes d'écoulement. Ces régimes ont été observés visuellement à l'aide d'un stroboscope. Deux comportements ont, dans un premier temps, été distingués : entraînement et non-entraînement de gaz dans le film liquide comme on peut le voir sur la figure I.7. Quand il existe un espace entre la surface liquide et la première arête de la pale, des bulles de gaz sont entraînées dans le liquide par cisaillement; par contre, lorsque les pales sont immergées jusqu'à cette arête, l'entraînement de gaz est impossible. Finalement, trois régimes d'écoulement ont été mis en évidence (figure I.8) :

* **1er cas** : le film liquide est mince; son épaisseur est inférieure à la distance entre les pales et la face interne du réacteur. Les bulles de gaz semblent avoir une distribution de taille uniforme (diamètre inférieur à 5×10^{-4} m), excepté dans les zones proches des rainures des modules d'entrée et de sortie, où les phénomènes de turbulence sont prépondérants. Ce cas correspond à un domaine appelé : "domaine homogène".

* **2ème cas** : les pales pénètrent partiellement dans le film qui est composé de liquide et de bulles de gaz irrégulières. De plus, on observe une distribution de taille de bulles non uniforme, quelques "grosses" bulles (ordre de grandeur : 10^{-3} m qui est également la distance entre le rotor et la face interne du réacteur) apparaissent avant d'éclater. Le domaine d'écoulement correspondant est appelé "domaine hétérogène"; sa limite inférieure est le domaine homogène et sa limite supérieure le cas où le liquide atteint la première arête des pales du rotor. Le domaine hétérogène représente le régime de transition entre un film liquide très riche en bulles de distribution de taille homogène et un film liquide sans entraînement de gaz et, par conséquent, exempt de bulles. Ceci explique les différents comportements que l'on peut observer sur la figure I.8.

* **3ème cas** : les pales sont partiellement, jusqu'à totalement, immergées dans le film liquide qui ne contient pas de bulles de gaz.

Pour une vitesse de rotation donnée, à mesure que l'on augmente la contre-pression, le film s'épaissit du domaine homogène au régime épais. De plus, la vitesse de rotation ne modifie pas les régimes d'écoulement; son augmentation provoque uniquement un élargissement de la plage opératoire de ΔP .

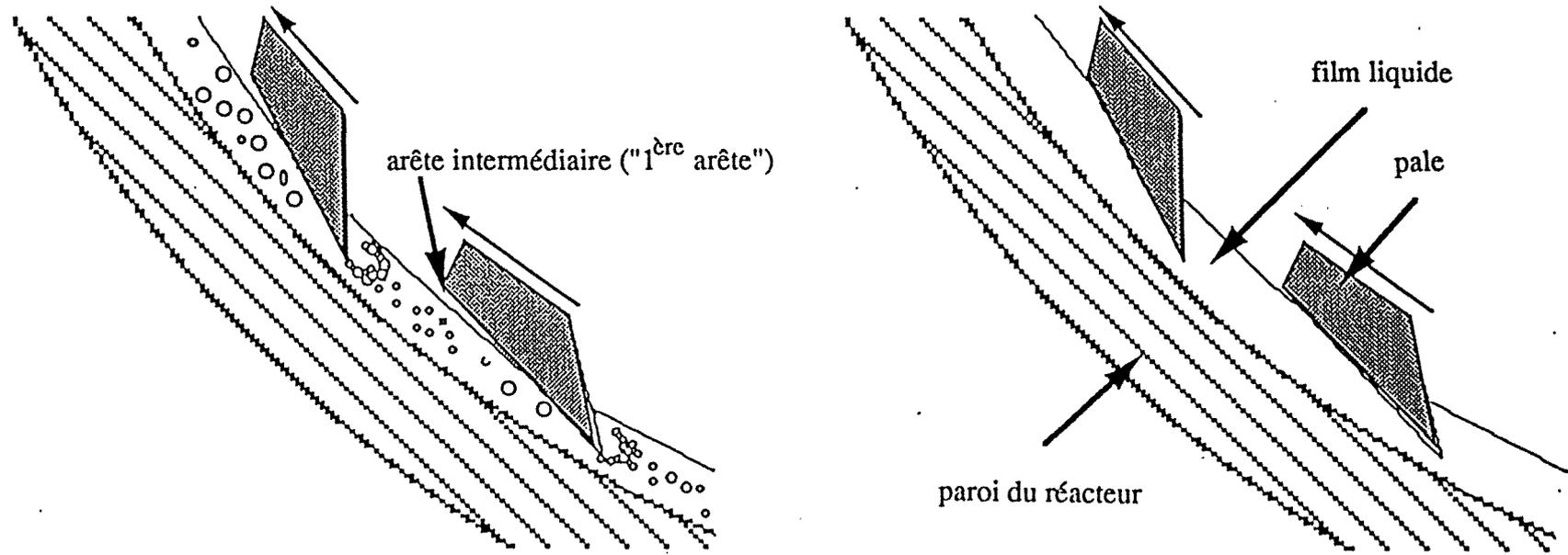


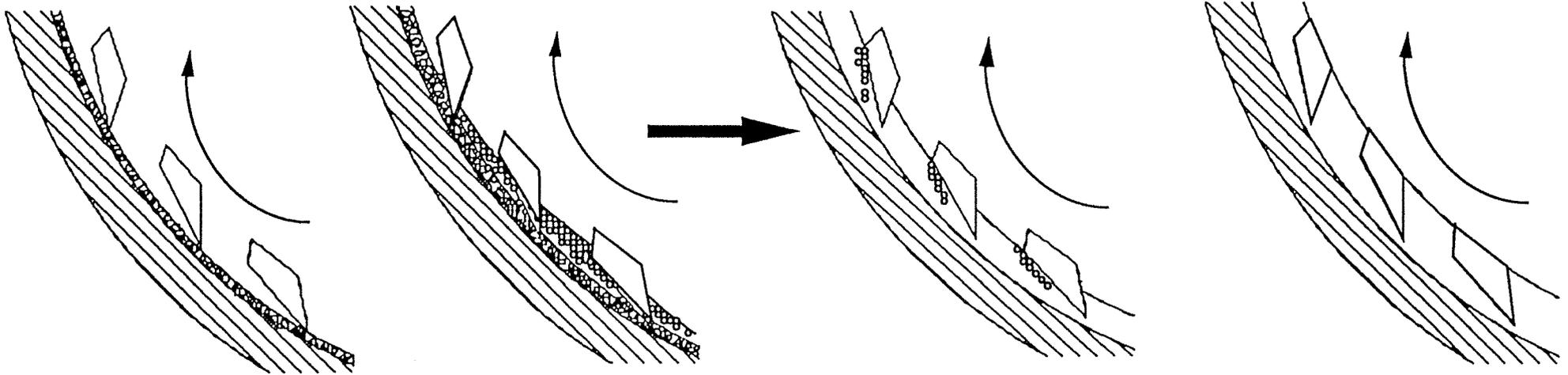
Fig. I.7 : les 2 types d'écoulement : avec ou sans entraînement de bulles

**régime mince
et homogène**

régime hétérogène

régime épais

pulsé $\xrightarrow{\text{à}}$ transition bulles-sans bulles



18

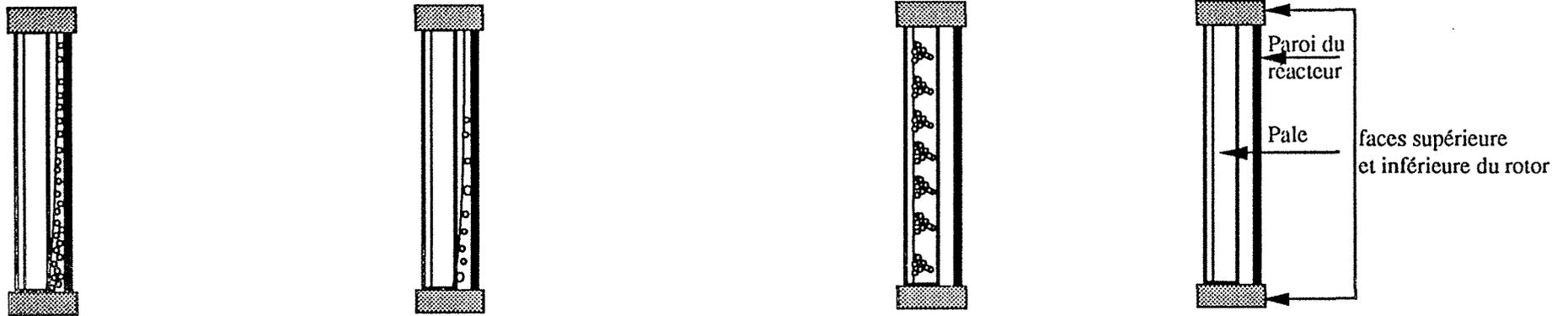


Fig. I.8 : les régimes d'écoulement.

Nous avons observé que les plages de ΔP correspondant à chacun des domaines n'étaient pas identiques et qu'elles variaient également suivant le caractère plus ou moins coalescent des solutions employées. De plus, lorsque les liquides étaient fortement moussants, nous avons remarqué que les films avaient tendance à changer de domaines d'écoulement, toutes conditions étant égales par ailleurs. En effet, le domaine hétérogène occupe une plage de ΔP beaucoup plus large que les deux autres domaines. Parfois, lorsque les pertes de charge des circuits gaz et liquide ne peuvent pas être compensées par la contre-pression, il est impossible d'observer le domaine homogène.

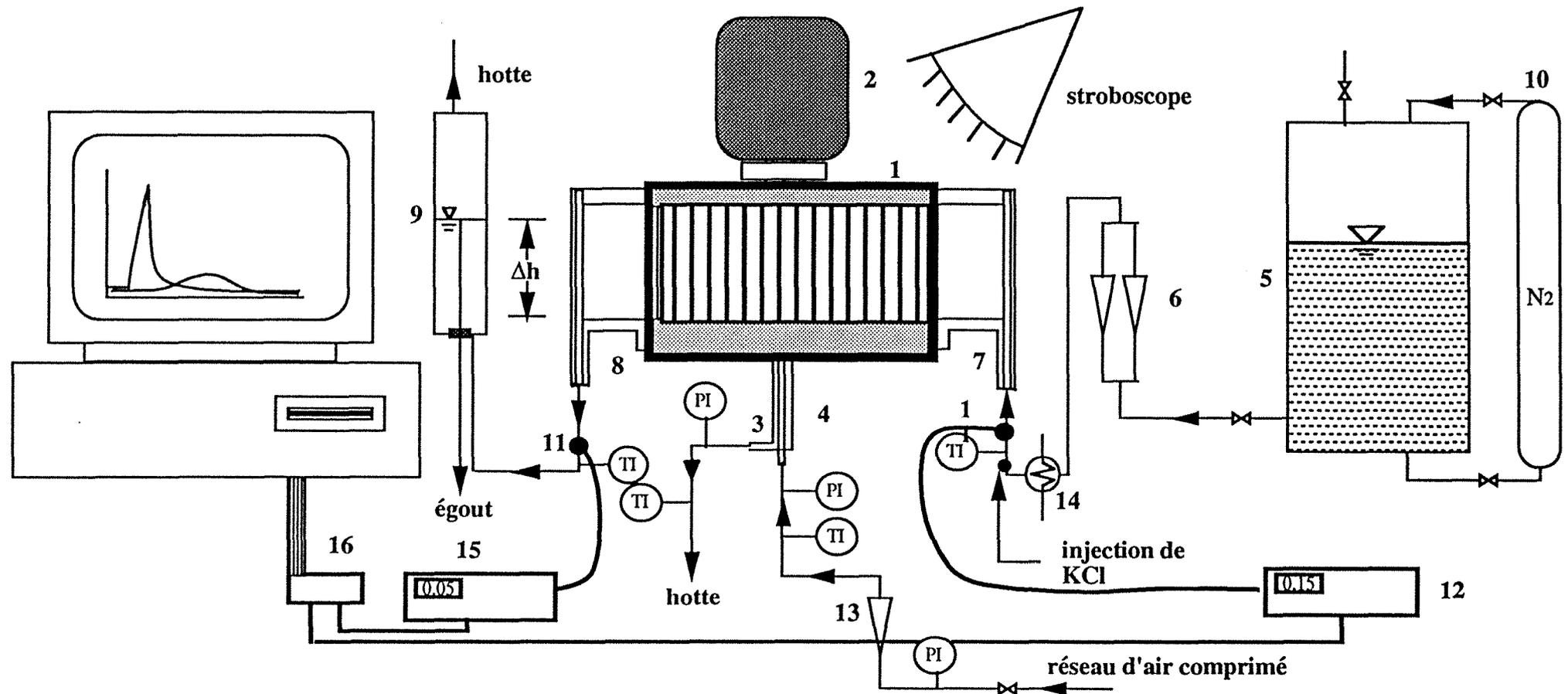
I4. ETUDE HYDRODYNAMIQUE (DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR)

Cette étude, complémentaire de celle effectuée par Mokrani (1991), nous a permis de vérifier que l'influence du débit de liquide sur l'épaisseur du film liquide n'était pas nettement discernable, même à de très faibles débits.

Nous avons donc mesuré la distribution des temps de séjour (DTS) dans la phase liquide en utilisant une méthode classique de traçage salin (Villermaux, 1982). Les résultats expérimentaux ont pu être corrélés grâce à des modèles théoriques qui ont permis de déterminer le temps de séjour moyen du liquide ainsi que le volume de liquide contenu dans le film. Les expériences ont été effectuées dans le cadre du DEA de S. Charton (1993).

I41. Technique expérimentale

Deux sondes conductimétriques sont placées à l'entrée et à la sortie du réacteur sur le circuit liquide afin de mesurer la concentration en traceur salin. Le traceur est une solution aqueuse de KCl (1M) qui est injectée au moyen d'une seringue de faible volume avant le module d'entrée du réacteur (figure I.9). Les signaux envoyés par les sondes sont détectés par des conductimètres "Tacussel CDRV 62" puis sont enregistrés sur un microordinateur muni d'une carte RTI 800 et d'un logiciel d'acquisition de données avec une fréquence d'échantillonnage comprise entre 3 et 10 Hz suivant la longueur du signal.

**légende:**

1: réacteur

2: moteur électrique

3: entrée gaz

4: sortie gaz

5: bac stockage

6: rotamètre

7: entrée liquide

8: sortie liquide

9: cylindre de contre-pression

10: container d'azote

11: sondes conductimétriques

12: conductimètre d'entrée

13: débitmètre

14: échangeur de chaleur

15: conductimètre de sortie

16: bornier

⊙ TI indicateur de température

⊙ PI indicateur de pression

Fig. I.9 : schéma de l'installation utilisée pour la D.T.S.

Les paramètres opératoires sont :

- la vitesse de rotation : 25; 37,5 et 50 s⁻¹
- le débit volumique de liquide : 5; 10; 15; 21; 42 et 58x10⁻⁷ m³.s⁻¹
- le débit volumique TPN de gaz : 0; 8; 16; 33 et 66x10⁻⁶ m³.s⁻¹

I42. Traitement des données

D'après l'emplacement des sondes et la forme des courbes de sortie expérimentales, nous avons été conduits à choisir un modèle prenant en compte la dispersion axiale et doté des conditions aux limites "fermé-fermé" à la dispersion (Villiermaux, 1982; Westerterp et al., 1984), modèle déjà sélectionné par Mokrani (1991).

La réponse impulsionnelle de ce modèle est rapportée par Westerterp et al. (1984) :

$$E(\theta) = \exp\left(\frac{Pe}{2}\left\{1 - \frac{\theta}{2}\right\}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\delta_n (Pe \sin \delta_n + 2 \delta_n \cos \delta_n)}{\left(\delta_n^2 + \left(\frac{Pe}{2}\right)^2 + Pe\right)} \exp\left(-\frac{\delta_n^2 \theta}{Pe}\right) \quad (I.1)$$

où θ est le temps de séjour adimensionnel ($\theta = \frac{t}{\tau}$), Pe est le nombre de Peclet ($Pe = \frac{uL}{D}$) et

δ_n sont les racines n-ième de l'équation :

$$\cos \delta_n = \frac{\delta_n}{Pe} - \frac{Pe}{4\delta_n} \quad (I.2)$$

Ce modèle est fonction du temps de séjour τ et du nombre de Peclet Pe .

Pour déterminer ces paramètres, nous avons eu recours à deux méthodes :

- la méthode des moments, qui permet d'avoir des valeurs initiales cohérentes des paramètres (cette méthode ne sera pas développée ici),
- la méthode d'ajustement de paramètres, qui permet d'identifier Pe et τ en utilisant comme valeurs initiales celles de la méthode précédente.

Cette dernière consiste, dans un premier temps, à calculer un signal de sortie "théorique" par convolution du signal d'entrée et de la réponse impulsionnelle du modèle, après avoir préalablement mesuré les valeurs de la concentration en traceur à l'entrée et à la sortie du réacteur :

$$C(t)_{s,théo} = \int_0^{\infty} C(t_x)_e E(t-t_x) dt_x \quad (I.3)$$

Le signal de sortie expérimental est comparé à cette valeur "idéale"; τ et Pe sont déterminés par minimisation (méthode du simplex) de la fonction objectif.

$$F = \sum_{n \text{ tot}} (C(t_i)_{s,théo} - C(t_i)_s)^2 \quad (I.4)$$

Pour initialiser l'optimisation, nous avons choisi un petit intervalle autour du temps de séjour moyen déterminé par la méthode des moments, et utilisé des valeurs de Pe comprises entre 0,5 et 5 (préconisé par Mokrani (1991)).

I43. Résultats et interprétation

Les résultats expérimentaux (Annexe AI.2) seront présentés en fonction de ΔP qui, nous le rappelons, est la surpression corrigée des pertes de charge dans chacun des circuits de gaz et de liquide.

I431. Influence des paramètres opératoires sur le volume occupé par la phase liquide dans le réacteur

Le volume de liquide occupé par la phase liquide est calculé d'après la relation suivante :

$$V_L = (\tau Q_L) - V_o \quad (I.5)$$

où τ est le temps de séjour [s]

Q_L le débit volumique de liquide [$m^3 \cdot s^{-1}$]

V_o le volume de liquide compris entre chaque sonde et le réacteur en considérant l'écoulement comme piston dans ces zones [= $3,18 \times 10^{-5} m^3$]

Les figures I.10 à I.12 représentent l'évolution des temps de séjour moyens obtenus à 25, 37,5 et 50 s⁻¹ par F. Mokrani (1991) et nous-mêmes à des débits de liquide très proches; on s'aperçoit que les valeurs de τ de nos expériences sont très proches de celles de Mokrani (1991) pour des débits supérieurs à 2×10^{-6} m³.s⁻¹. Pour ce dernier débit, les écarts sont plus notables; ces différences sont probablement dues au fait que les expériences réalisées à ce débit sont moins fiables que celles réalisées à des débits plus élevés : on peut constater sur les figures I.13 à I.15 que les points obtenus, pour Q_L variant de 0,55 à $1,5 \times 10^{-6}$ m³.s⁻¹, sont beaucoup plus éparpillés qu'aux autres débits.

En effet, à faibles débits, la concentration d'entrée du sel ne se comporte pas comme une impulsion de type Dirac; de plus, la courbe de sortie présente une longue trainée qui ne rejoint pas l'axe des abscisses (fig. I.16).

Enfin, l'isocinétisme dans le module d'entrée n'est pas respecté à très faible débit; en effet, on peut voir sur la figure I.17 que le liquide n'arrive pas sous forme de front de lignes de courant mais, très progressivement, à mesure de l'injection. Ces distributions ont été observées visuellement à l'aide d'injection de phénolphtaléine à l'entrée du réacteur en faisant circuler une solution de soude.

Ce phénomène explique également la forme des courbes de la figure I.16 car, dans ce cas, le sel injecté n'entre pas instantanément et entièrement dans le réacteur, ce qui provoque le signal d'entrée observé.

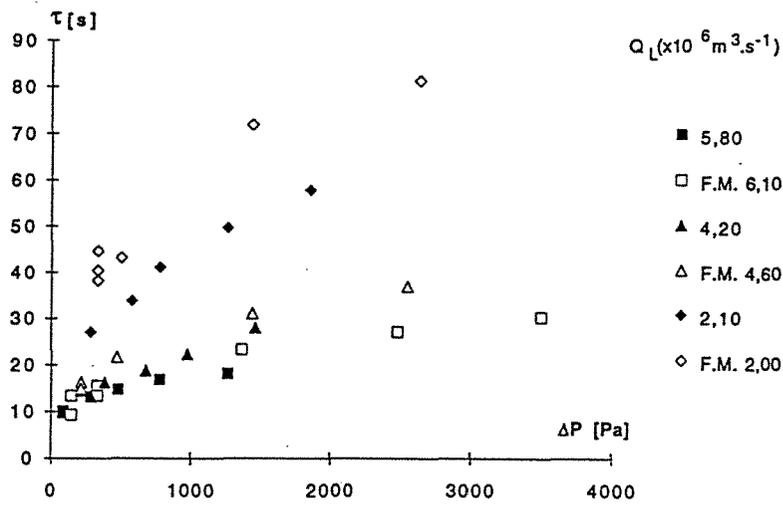


Figure I.10 :

Temps de séjour moyens : comparaison avec les résultats de Mokrani (F.M.) à $N = 25 \text{ s}^{-1}$

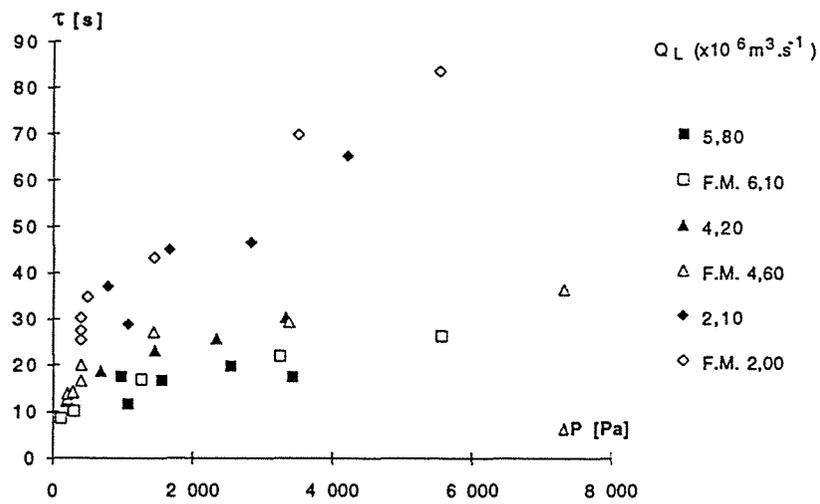


Figure I.11 :

Temps de séjour moyens : comparaison avec les résultats de Mokrani (F.M.) à $N = 37,5 \text{ s}^{-1}$

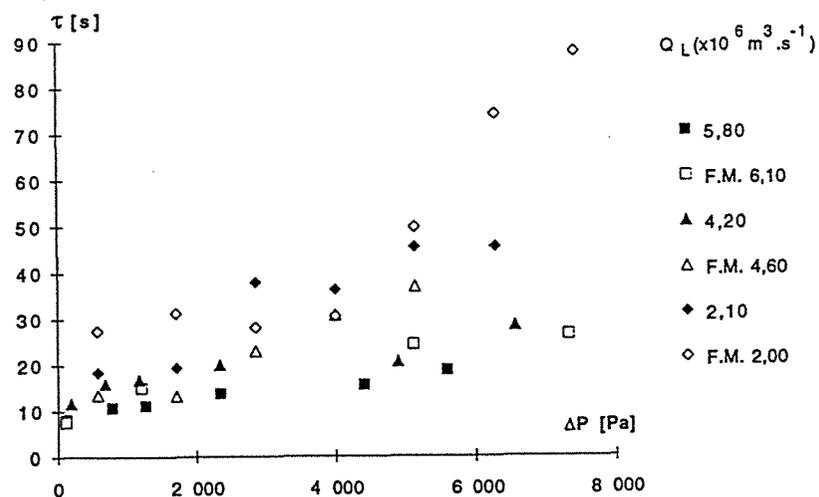


Figure I.12 :

Temps de séjour moyens : comparaison avec les résultats de Mokrani (F.M.) à $N = 50 \text{ s}^{-1}$

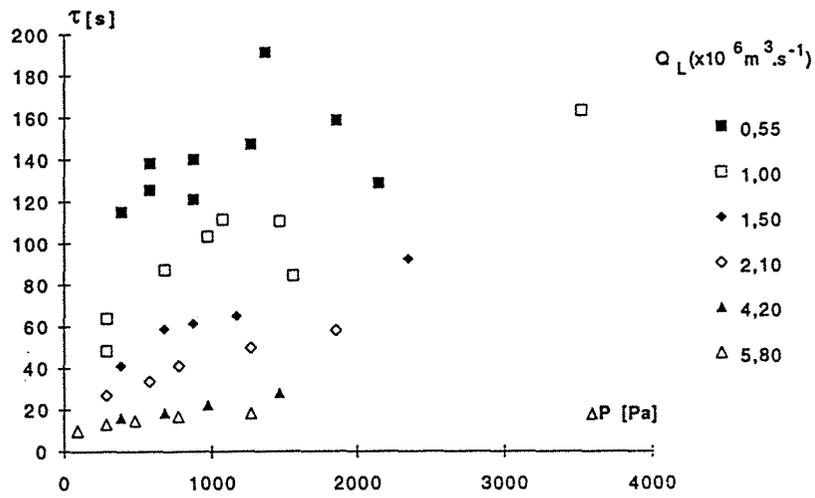


Figure I.13 :
Evolution de τ en fonction de ΔP à Q_L variable et $N = 25 \text{ s}^{-1}$

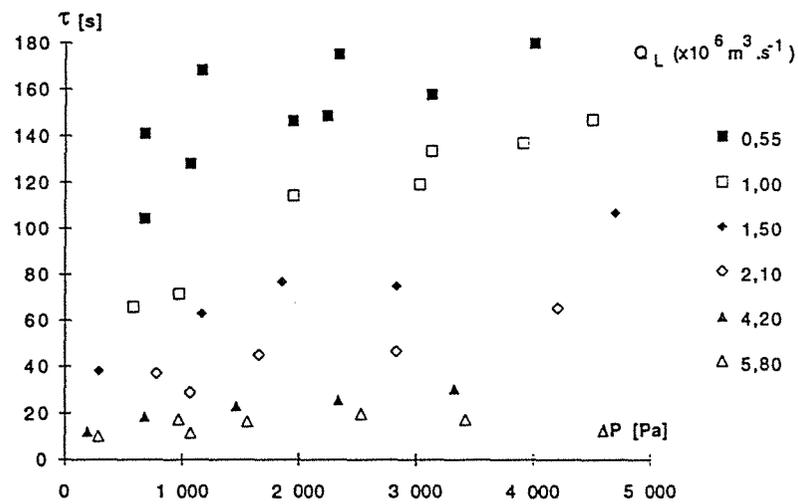


Figure I.14 :
Evolution de τ en fonction de ΔP à Q_L variable et $N = 37,5 \text{ s}^{-1}$

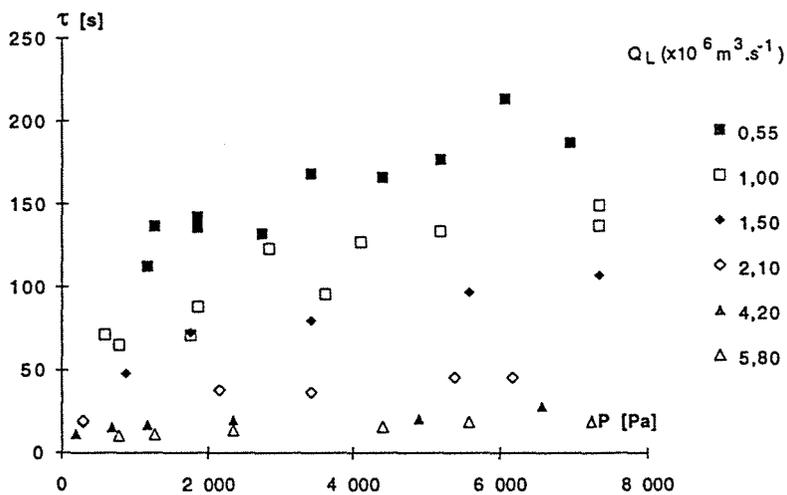


Figure I.15 :
Evolution de τ en fonction de ΔP à Q_L variable et $N = 50 \text{ s}^{-1}$

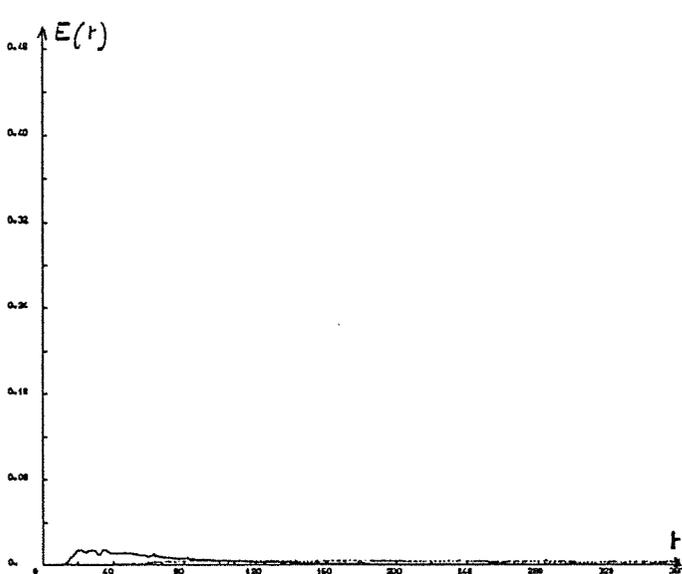


Figure I.16(a) : Impulsions d'entrée (trait plein) et de sortie (pointillés) à $N = 25 \text{ s}^{-1}$ et pour $Q_L = 0,55 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

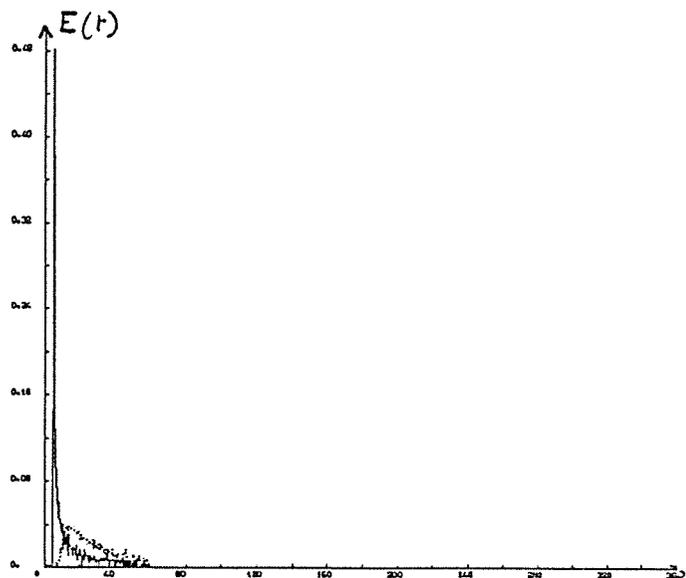


Figure I.16(b) : Impulsions d'entrée et de sortie à $N = 50 \text{ s}^{-1}$ et pour $Q_L = 5,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (même échelle que la figure (a))

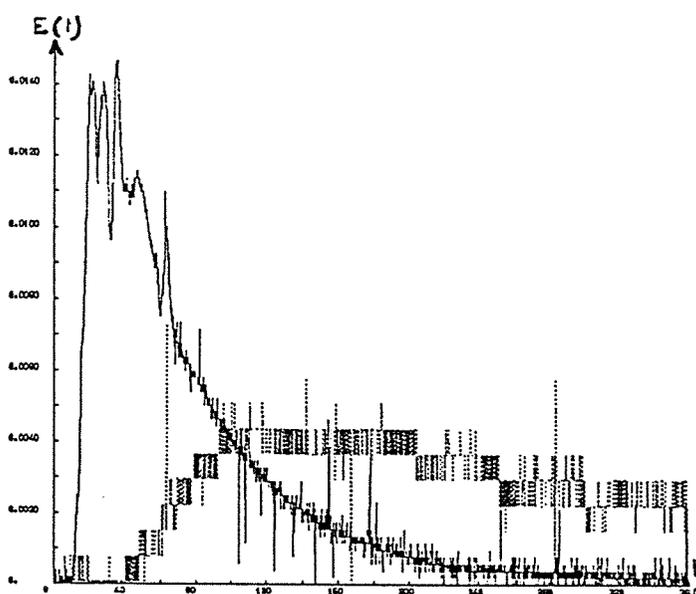


Figure I.16(c) : Agrandissement des courbes de la figure I.16 (a)

Figure I.16 :
Exemples de courbes expérimentales

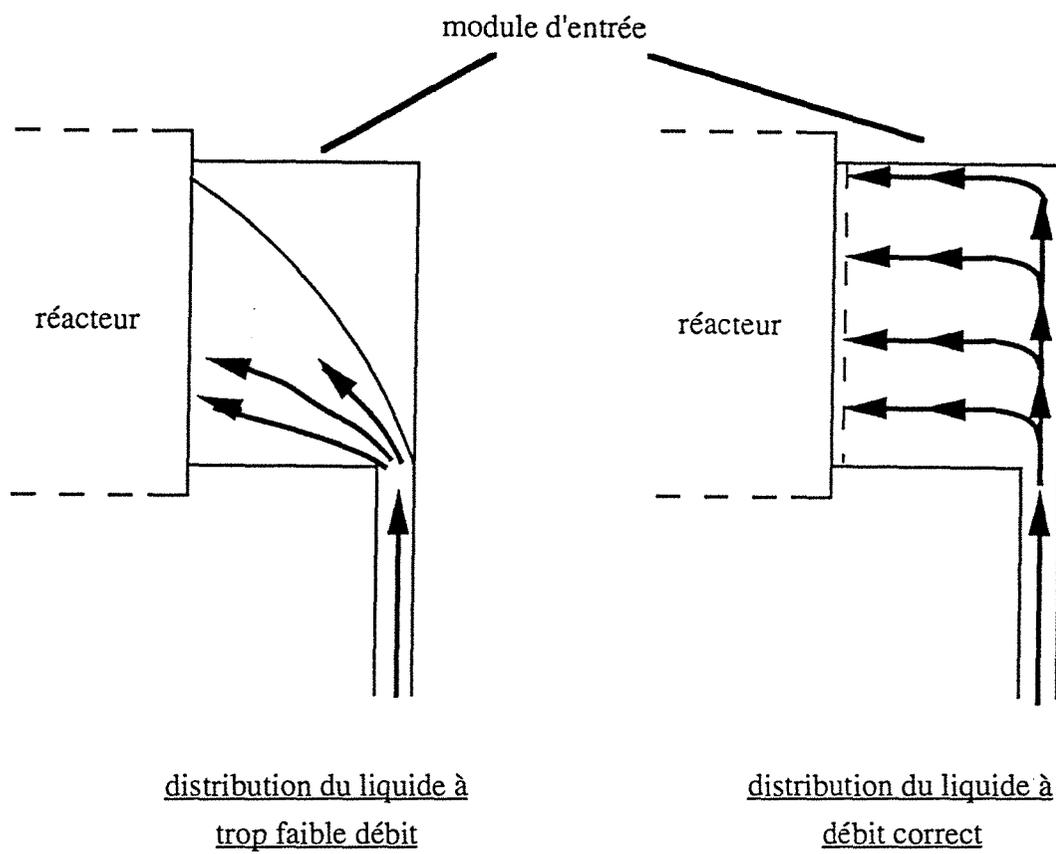


Figure I.17:
Répartition des lignes de courant en fonction de Q_L dans le module d'entrée

On peut voir sur la figure I.18 l'évolution de V_L en fonction de ΔP pour les trois vitesses de rotation N que nous utiliserons par la suite en transfert de matière, à débit fixé de liquide et sans circulation de gaz.

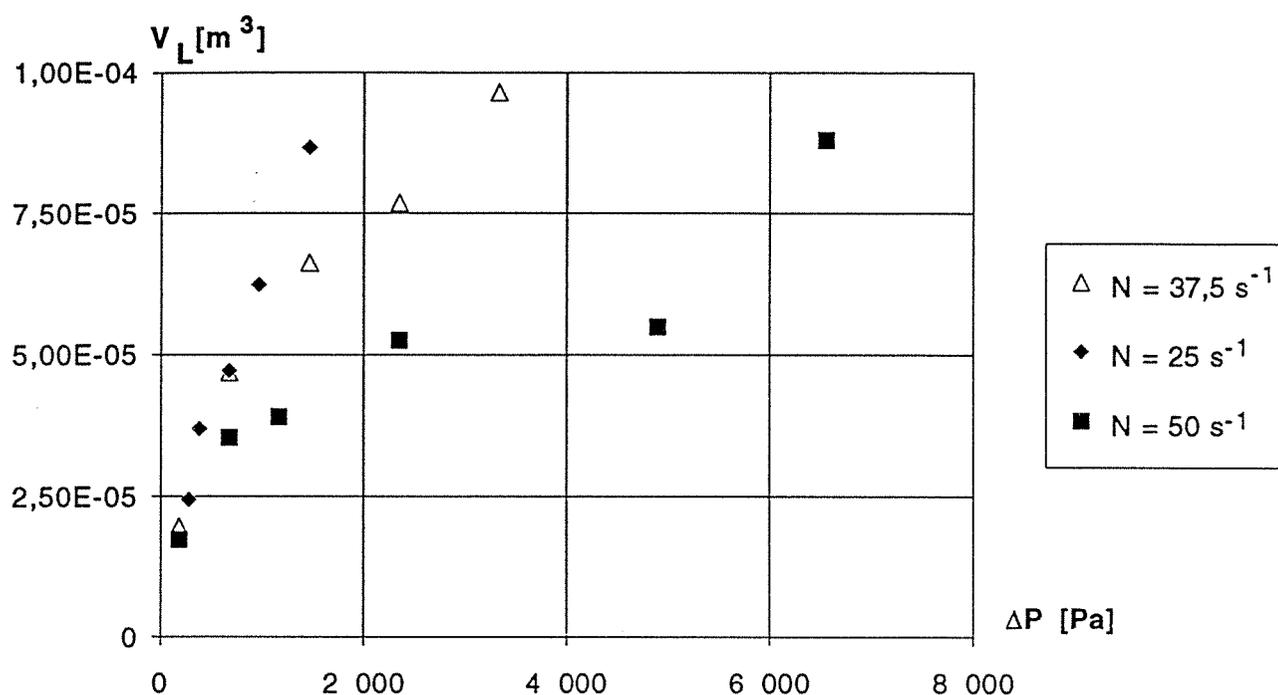


Figure I.18 :
Evolution de V_L en fonction de ΔP à N variable
avec $Q_L = 4,2 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot s^{-1}$ et $Q_G = 0$

Il est à noter que le volume de liquide diminue avec la vitesse de rotation et augmente avec la contre-pression; ces résultats sont logiques car, d'une part, l'augmentation de la force centrifuge (proportionnelle au carré de la vitesse) provoque une diminution de l'épaisseur du film liquide à la paroi du réacteur et, d'autre part, plus on se déplace vers des ΔP élevés, plus on se rapproche des films liquides épais. Ces conclusions sont identiques à celles présentées par Roizard et al. (1993).

Sur la figure I.19 est représentée la même évolution, mais cette fois à vitesse de rotation fixée ($37,5 \text{ s}^{-1}$) pour des valeurs de Q_L variables (avec $Q_G = 0$).

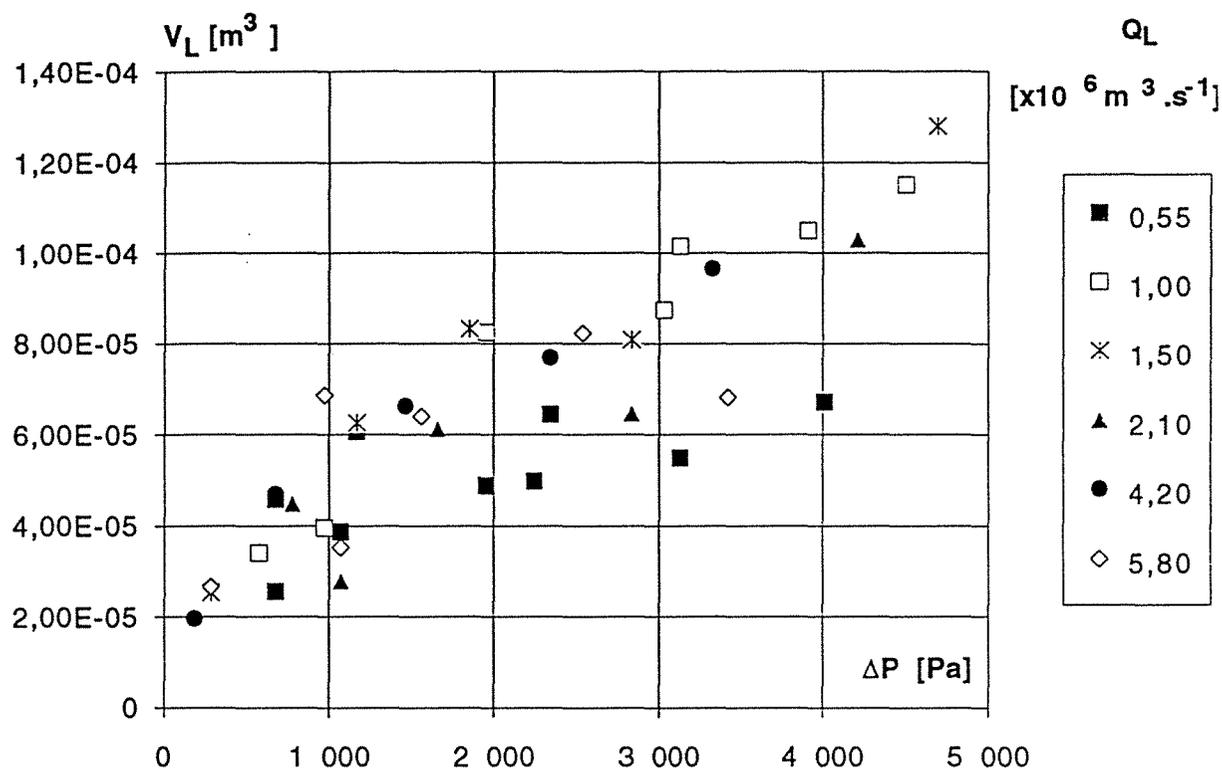


Figure I.19 :
Evolution de V_L en fonction de ΔP à Q_L variable
avec $N = 37,5 \text{ s}^{-1}$ et $Q_G = 0$

Il semble que le débit de liquide n'ait aucune influence sur V_L pour des valeurs de Q_L supérieures à $0,55 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le même phénomène a été observé par Mokrani (1991) pour des débits supérieurs à $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats sont identiques pour les trois vitesses de rotation étudiées, mais les différences observées à faible débit de liquide sont un peu plus nettes pour N égal à 25 ou $37,5 \text{ s}^{-1}$. Cependant, même si il existe une différence entre $0,55 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et les autres débits, le manque de fiabilité des points obtenus à ce débit (voir début de ce paragraphe) ne permet pas de les prendre en compte pour conclure à une variation de V_L en fonction de Q_L . On peut noter que la force centrifuge et la contre-pression exercent une influence prépondérante sur les vitesses de liquide.

L'influence du débit gazeux sur V_L est insignifiante et avait déjà été étudiée par Mokrani (1991) : l'augmentation de Q_G implique uniquement une hausse des pertes de charge dans le circuit gaz qui oblige à augmenter la contre-pression afin de compenser ce surplus de pression dans le réacteur.

Introduisons maintenant deux nombres adimensionnels qui vont nous permettre de ne tenir compte que de la vitesse de rotation N et de la contre-pression ΔP ; il s'agit :

- du nombre d'Euler, Eu , dont l'expression est :

$$Eu = \frac{\Delta P}{\rho_L R^2 \omega^2} \quad (I.6)$$

qui représente le rapport de la force de pression sur la force d'inertie.

- du nombre V_L^* dont l'expression est :

$$V_L^* = \frac{V_L}{\pi R^2 H} \quad (I.7)$$

qui représente le volume de liquide dans le réacteur normé par le volume du réacteur.

En prenant en compte les points que nous avons obtenus ($0,55 < Q_L < 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et N égal 25, 37,5 et 50 s^{-1}) ainsi que les points acquis par Mokrani (1991) ($2 < Q_L < 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et N égal à 25, 32, 37,5, 44 et 50 s^{-1}), on obtient la corrélation suivante (trait plein figure I.20) :

$$V_L^* = 1,2 Eu^{0,5} \quad (I.8)$$

Si l'on ne prenait en compte que les points obtenus par Mokrani (1991), le coefficient serait égal à 1,3 à la place de 1,2 (droite en trait pointillé sur la figure I.20). Comme on peut le voir, nos points modifient très peu cette corrélation, même si deux nuages de points presque distincts peuvent être observés sur la figure I.20. La majorité de nos points ayant été déterminés pour des débits inférieurs à $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond aux résultats les moins fiables, il nous a paru incongru d'établir une corrélation ne tenant compte que de ces points.

Par conséquent, nous conserverons la relation I.8 pour la suite de ce travail.

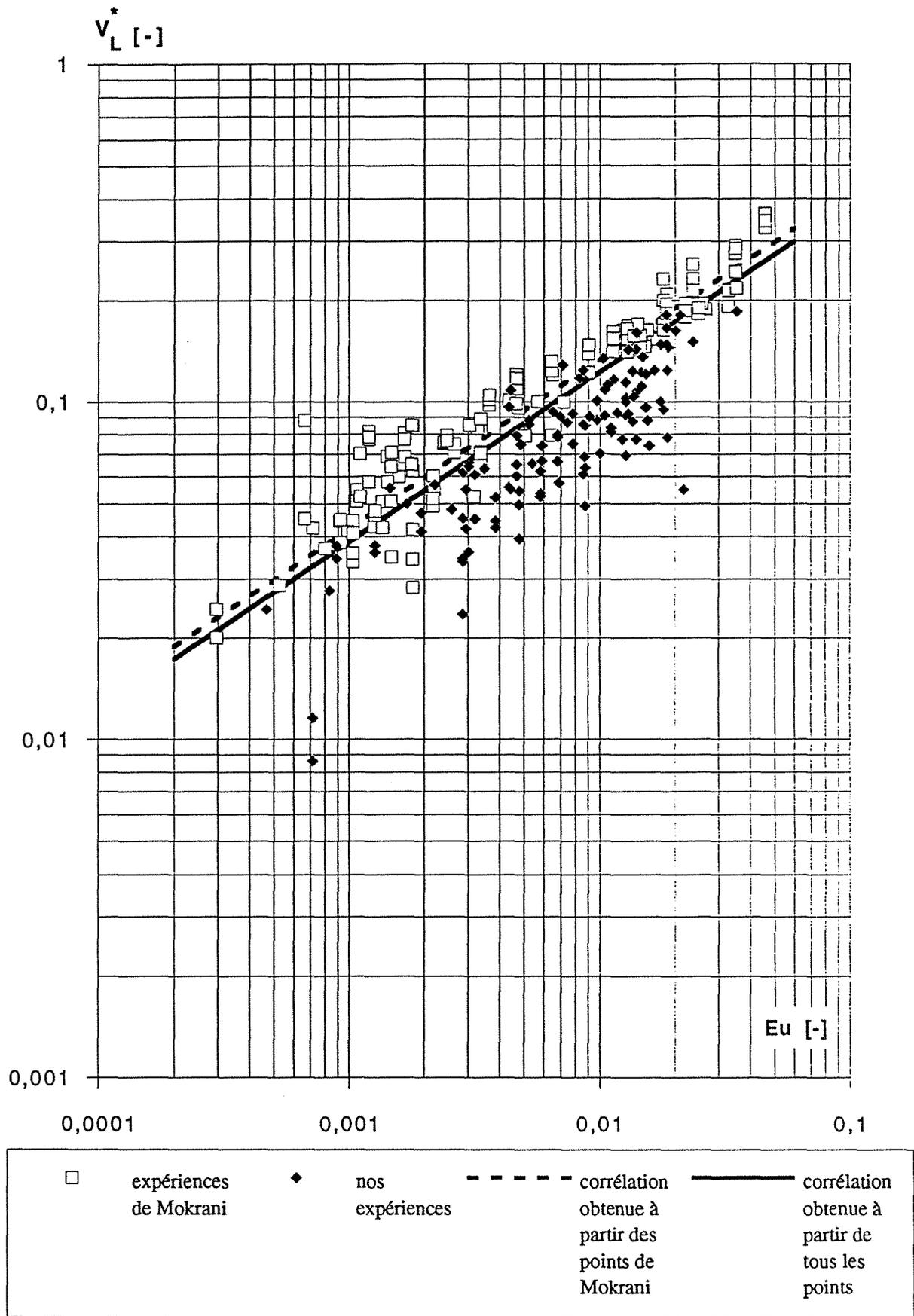


Figure I.20 : V_L^* en fonction d'Eu pour trois vitesses de rotation

1432. Influence des paramètres opératoires sur le nombre de Peclet

Sur les figures I.21 et I.22, l'évolution de Pe est représentée en fonction de ΔP avec respectivement N et Q_L comme paramètres. Les valeurs du nombre de Peclet sont comprises entre 0,7 et 6; elles sont significatives du comportement du réacteur qui est situé entre le réacteur piston et le réacteur idéal parfaitement agité. Le paramètre important est visiblement la contre-pression : Pe diminue quand ΔP augmente. Pour les valeurs de ΔP élevées, le réacteur à film centrifuge se rapproche du comportement d'un réacteur parfaitement agité; les pales du rotor sont, dans ce cas, fortement immergées et le rotor agit comme un bon mélangeur de liquide.

Pour des valeurs faibles de ΔP , le réacteur a un comportement situé entre celui d'un réacteur piston et celui d'un réacteur parfaitement agité; le taux de recyclage interne dépend alors de la vitesse de rotation et du débit de liquide. Cependant, la grande dispersion des résultats expérimentaux ne permet pas de mettre en évidence l'influence nette de ces paramètres.

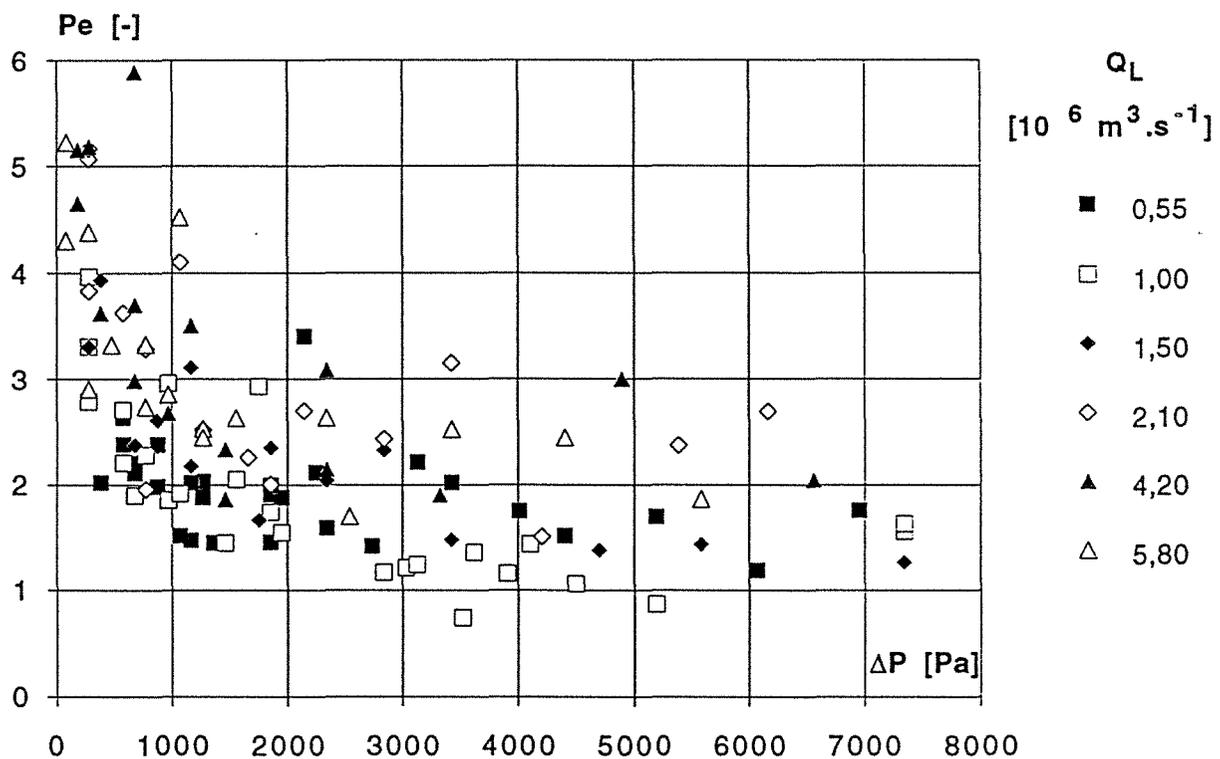


Figure I.21 :

Evolution de Pe en fonction de ΔP à N constant et Q_L variable ($Q_G = 0$)

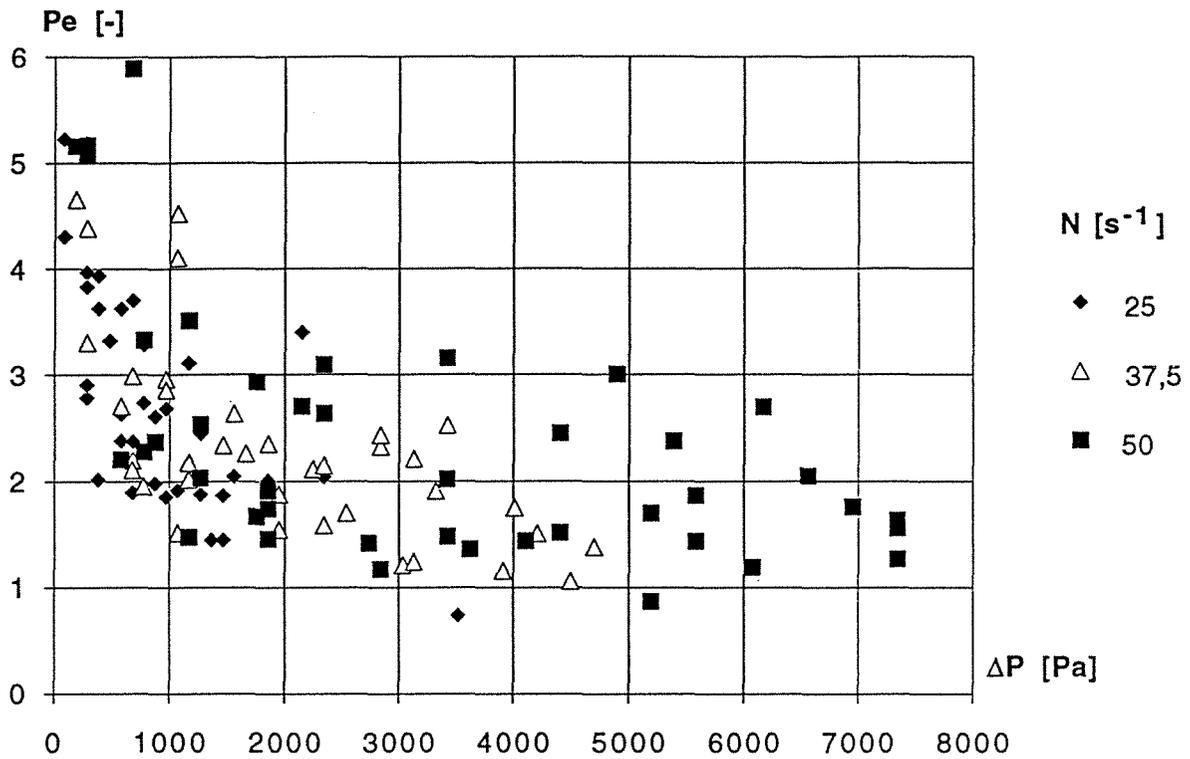


Figure I.22:
 Evolution de Pe en fonction de ΔP pour $Q_L = 4,2 \times 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}$
 et N variable ($Q_G = 0$)

La figure I.23 représente le nombre de Péclet en fonction du nombre d'Euler; la corrélation suivante a été obtenue :

$$Pe = 0,5 Eu^{-0,3} \quad (I.9)$$

Elle est très proche de celle de Roizard et al. (1993) ($Pe = 0,4 Eu^{-0,3}$). D'une manière générale, nous trouvons les mêmes types de variation des nombres de Péclet que Roizard et al. (1993).

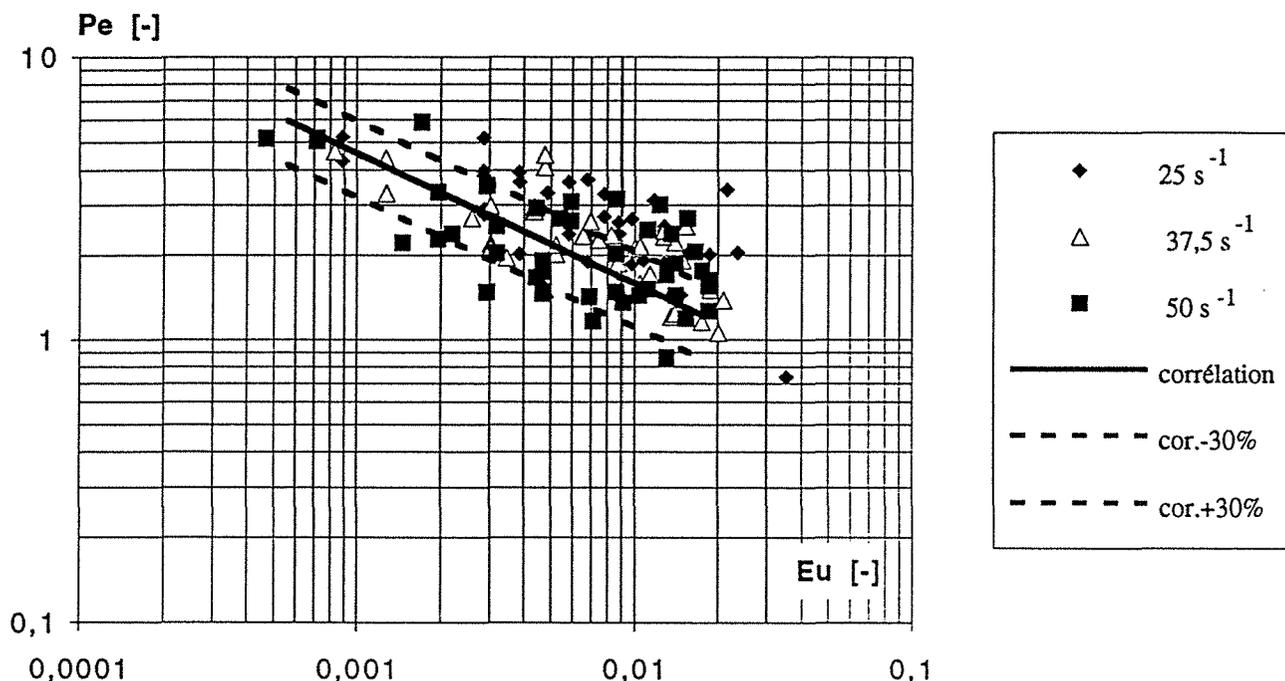


Figure I.23 : Evolution de Pe en fonction d'Eu

I433. Influence du circuit liquide de la "technique à l'hydrazine"

Pour utiliser la "technique à l'hydrazine" (voir II44.), nous avons dû installer un cylindre en plexiglas, muni d'un agitateur, à la sortie liquide du réacteur, afin d'y placer une sonde à oxygène nous permettant de mesurer la concentration en oxygène dissous dans la solution. Nous avons pensé que ce rajout pouvait troubler l'hydrodynamique du réacteur. Nous avons donc réalisé quelques expériences dont les résultats sont portés sur les figures I.24 à I.26 pour les variations du volume de liquide, et sur les figures I.27 à I.29 pour les nombres de Péclet.

Toutes ces manipulations ont été effectuées à de faibles débits de liquides ($Q_L \leq 1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), avec ou sans circulation de gaz, aux trois vitesses de rotation étudiées, dans le but de se rapprocher au mieux des conditions des expériences utilisant l'hydrazine.

On ne note pas de perturbation sensible de la modification du circuit sur l'hydrodynamique du réacteur, tant au niveau du nombre de Péclet que du volume de liquide à N égal à 37,5 et 50 s^{-1} . Cependant, à 25 s^{-1} , ce changement semble faire chuter le nombre de Péclet et diminuer le volume de liquide de façon notable (- 25% sur le point situé à $\Delta P = 2000 \text{ Pa}$).

Nous considérerons, dans l'étude du transfert de matière, que l'hydrodynamique du réacteur n'est pas modifiée par cet ajout.

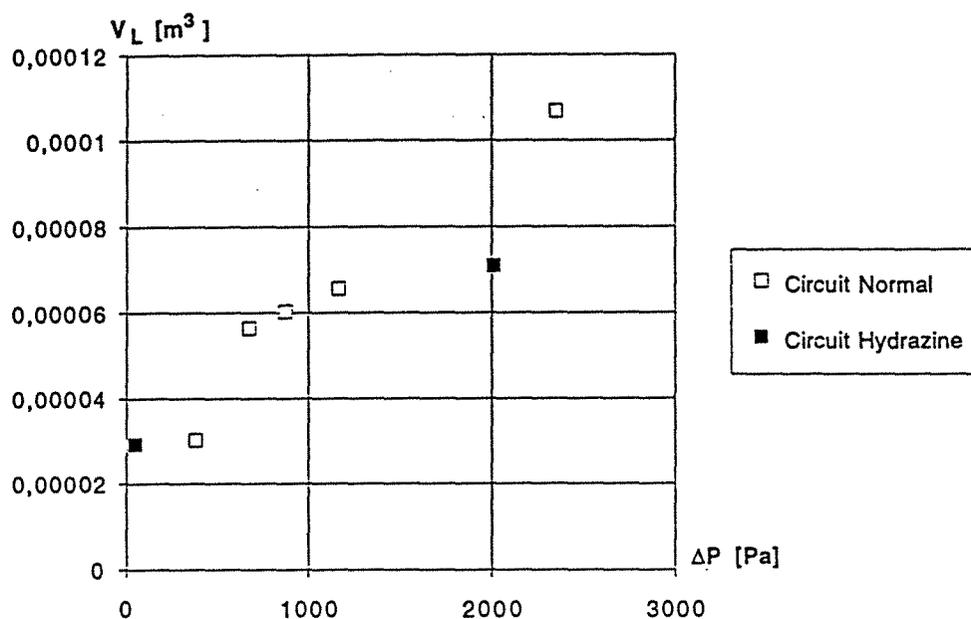


Figure I.24 :

Comparaison de V_L en fonction de ΔP entre un circuit "normal" et le "circuit hydrazine" pour $N = 25 \text{ s}^{-1}$, $Q_L = 1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $Q_G = 0$

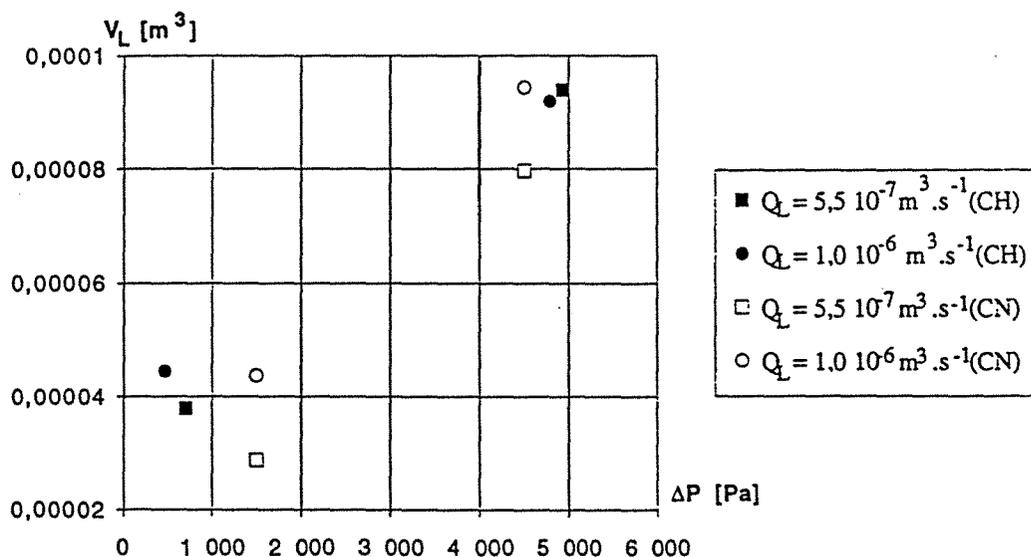


Figure I.25 :

Comparaison de V_L en fonction de ΔP entre un circuit "normal" et le "circuit hydrazine" pour $N = 37,5 \text{ s}^{-1}$, $Q_G = 8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et Q_L variable

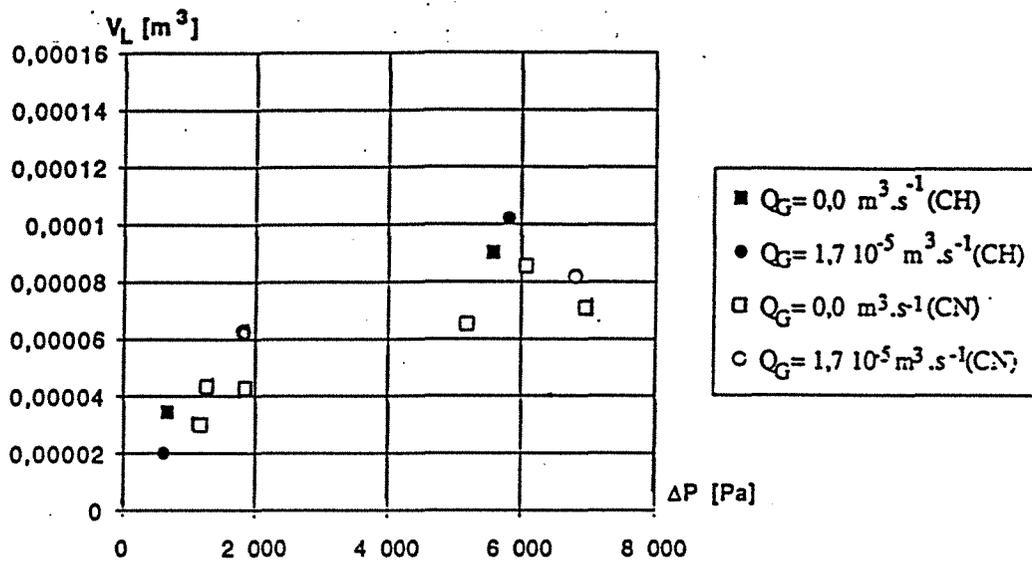


Figure 1.26 :

Comparaison de V_L en fonction de ΔP entre un circuit "normal" et le "circuit hydrazine" pour $N = 50 \text{ s}^{-1}$, $Q_L = 5,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et Q_G variable

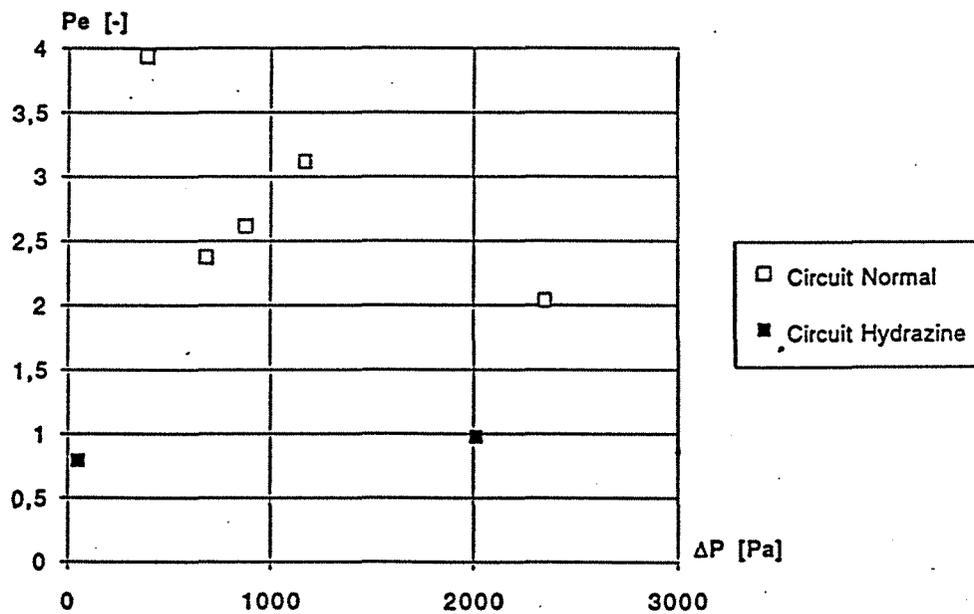


Figure 1.27 :

Evolution de Pe en fonction de ΔP : influence du "circuit hydrazine" pour $N = 25 \text{ s}^{-1}$, $Q_L = 1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $Q_G = 0$

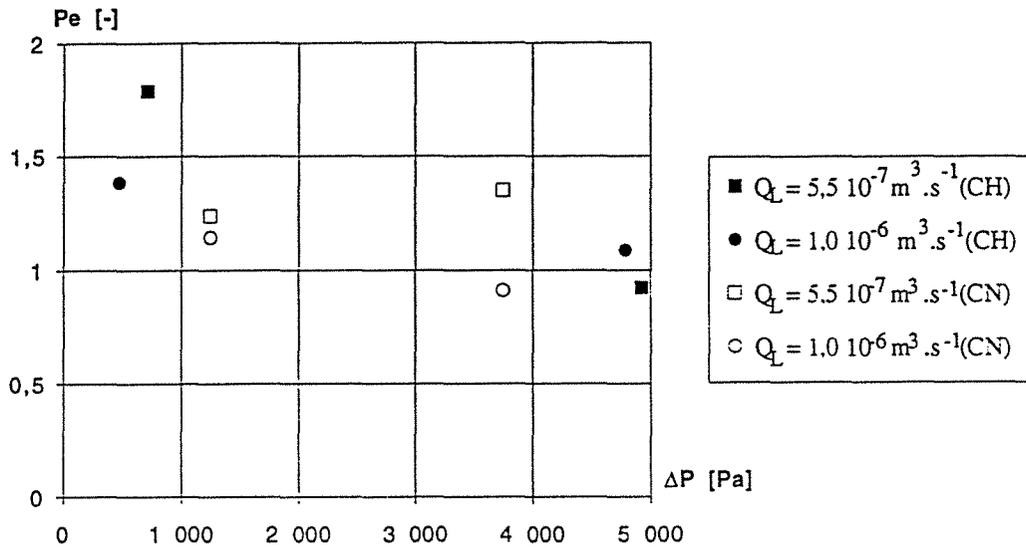


Figure I.28 :
 Evolution de Pe en fonction de ΔP : influence du "circuit hydrazine" pour
 $N = 37,5 \text{ s}^{-1}$, Q_L variable et $Q_G = 8,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

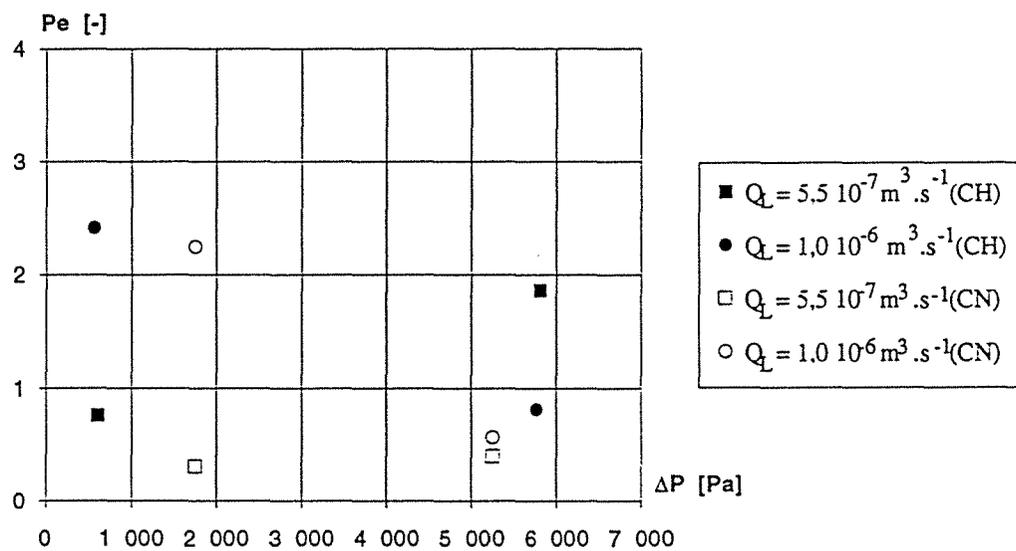


Figure I.29 :
 Evolution de Pe en fonction de ΔP : influence du "circuit hydrazine" pour
 $N = 50 \text{ s}^{-1}$, $Q_G = 1,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et Q_L variable

15. CONCLUSION

Cette étude hydrodynamique du réacteur à film centrifuge nous a permis de mettre en évidence 3 régimes d'écoulement en fonction de la contre-pression ΔP et de la vitesse de rotation N :

- un régime *homogène* où le film liquide est mince et riche en bulles de gaz,
- un régime *hétérogène* où le film liquide est plus épais et contient des bulles de gaz (régime de transition),
- un régime où le film est épais et exempt de bulles de gaz.

La détermination des temps de séjour réalisée par traçage salin, dans des conditions similaires à celles utilisées par Mokrani (1991), nous a montré que :

- le volume de liquide dans le réacteur V_L diminue avec N et augmente avec ΔP (mêmes conclusions que Mokrani (1991)); il varie de 1×10^{-5} à $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.
- le temps de séjour τ est sensiblement égal à celui déterminé par Mokrani (1991) à des débits de liquide semblables : à petit débit, les écarts sont notables; des problèmes de distribution de liquide dans le réacteur ainsi que des pics d'entrée trop étalés, diminuant la fiabilité de ces points, semblent en être la cause.
- aucune influence du débit de liquide sur V_L n'a pu être clairement démontrée; seuls les points obtenus à $0,55 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, semblent être influencés par le débit de liquide, mais il s'agit du débit le plus faible que nous ayons étudié et les remarques du paragraphe précédent sont également valables dans ce cas.
- aucune influence du débit de gaz n'a été notée.
- la force centrifuge ainsi que la contre-pression paraissent être les paramètres prépondérants de l'hydrodynamique du réacteur.

Une expression du volume de liquide, normé par rapport au volume du réacteur, V_L^* (voir éqn. I.2), a été établie en fonction du nombre de Euler (éqn. I.3); elle prend en compte à la fois les points que nous avons obtenus, mais également ceux acquis par Mokrani (1991).

La relation est :

$$V_L^* = 1,2 \text{ Eu}^{0,5} \quad (\text{I.8})$$

Le nombre de Péclet, quant à lui, varie de 0,7 à 6 : le réacteur à film centrifuge oscille donc entre le comportement d'un réacteur compris entre piston et parfaitement agité (petits ΔP) et celui d'un réacteur parfaitement agité (grands ΔP). Ces résultats sont semblables à ceux de Mokrani (1991), nous avons, par conséquent, conservé la corrélation donnant Pe en fonction d' Eu obtenue par Mokrani (1991):

$$Pe = 0,4 \text{ Eu}^{-0,3} \quad (\text{I.9})$$

Les modifications de l'installation causées par l'utilisation de la technique à l'hydrazine n'ont, enfin, pas modifié l'hydrodynamique du réacteur d'une manière sensible aux plus grandes vitesses de rotation; seules de petites diminutions du nombre de Peclet et du volume de liquide sont apparues à 25 s^{-1} . Nous considèrerons, pour la suite de ce travail, que les relations I.3 et I.5 sont applicables quelles que soient les conditions opératoires.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DE TRANSFERT DE MATIERE DU REACTEUR A FILM CENTRIFUGE

II1. INTRODUCTION.....	40
II2. ELEMENTS DE THEORIE SUR LE TRANSFERT DE MATIERE.....	42
II21. Absorption physique.....	42
II22. Absorption en présence d'une réaction chimique irréversible	44
II221. Le régime de réaction lente	46
II222. Le régime de réaction intermédiaire.....	48
II223. Le régime de réaction instantané.....	50
II3. LE COEFFICIENT SPECIFIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE	
COTE GAZ : k_{GA}	53
II31. Conditions opératoires	53
II32. Expression du flux expérimental.....	53
II33. Réactions mises en oeuvre.....	54
II34. Grandeurs physico-chimiques	54
II35. Validation des résultats	56
II36. Résultats expérimentaux	57
II4. LE COEFFICIENT SPECIFIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE	
COTE LIQUIDE : k_{LA}	62
II41. Absorption physique du SO_2 dans H_2SO_4	62
II411. Conditions opératoires.....	62
II412. Expression du flux expérimental	62
II413. Grandeurs physico-chimiques	63
II414. Résultats expérimentaux.....	63
II42. Absorption physique de O_2 dans H_2O	66
II421. Conditions opératoires.....	66
II422. Expression du flux expérimental	66
II423. Grandeurs physico-chimiques	68
II424. Résultats expérimentaux.....	68

II43. Absorption de CO₂ dilué dans N₂ dans une solution aqueuse de K₂CO₃-KHCO₃ et NaClO.....	71
II431. Conditions opératoires.....	71
II432. Expression du flux expérimental	71
II433. Réactions mises en oeuvre	73
II434. Grandeurs physico-chimiques	74
II435. Validation des résultats	75
II436. Résultats expérimentaux.....	75
II44. Absorption d'oxygène dans une solution aqueuse d'hydrazine.....	78
II441. Choix de la technique	78
II442. Réactions mises en oeuvre	79
II443. Conditions opératoires.....	80
II444. Expression du flux expérimental	82
II445. Validation des résultats	83
II446. Résultats expérimentaux.....	84
II45. Oxydation des sulfites.....	85
II451. Conditions opératoires.....	85
II452. Réactions mises en oeuvre	86
II453. Expression du flux expérimental	86
II454. Grandeurs physico-chimiques	87
II455. Validation des résultats	87
II456. Résultats expérimentaux.....	87
II46. Comparaison des différentes techniques utilisées pour déterminer k_LA	91
II461. Synthèse et commentaires des résultats.....	91
II462. Essais de corrélations	96
II5. CONCLUSION.....	99

III. INTRODUCTION

La connaissance d'un nouveau type de contacteur gaz-liquide passe inévitablement par l'acquisition de paramètres fondamentaux le caractérisant. Ainsi, dans cette étude, nous allons nous intéresser aux grandeurs de la "cinétique physique" (coefficients de transfert de matière et aire interfaciale).

Cependant, il est clair que cette connaissance n'est pas suffisante lorsque l'on veut entreprendre l'absorption d'un ou plusieurs gaz dans un liquide : la thermodynamique chimique (solubilité des gaz, diffusivité des réactifs) ainsi que la cinétique chimique (constantes cinétiques, ordre des réactions, sélectivité...) sont des paramètres qui rentrent en compétition avec les performances "physiques" du réacteur et qu'il ne faut pas omettre d'étudier en profondeur.

Pour déterminer les paramètres de transfert d'un réacteur en général et du réacteur centrifuge en particulier, il faut utiliser des couples gaz-liquide parfaitement bien connus au niveau de la physico-chimie. Deux solutions s'offrent alors pour mener cette étude :

- utiliser une opération d'absorption gaz-liquide au cours de laquelle le soluté est transféré de la phase gazeuse dans la phase liquide, par diffusion dans le film gaz-liquide à l'interface; c'est ce que l'on nomme l'absorption physique.

- utiliser une opération d'absorption dans laquelle le soluté gazeux une fois dissous dans le liquide réagit chimiquement avec une espèce contenue dans cette phase; il s'agit de l'absorption suivie d'une réaction chimique.

Les deux types de méthodes ont été utilisés dans le réacteur centrifuge, ce qui a permis de comparer les valeurs obtenues de $k_L A$ et $k_G A$ suivant les systèmes gaz-liquide mis en oeuvre, tout en gardant présent à l'esprit que le flux global d'absorption a systématiquement été mesuré et que nous nous sommes toujours placés dans le cas de flux stationnaires de la phase liquide et de la phase gazeuse dans le réacteur.

Nous avons calculé, pour toutes les méthodes, des coefficients de transfert de matière spécifiques ($k_L A$ et $k_G A$) où l'aire interfaciale intervient directement.

D'autre part, toutes les études ont été menées en faisant varier la contre-pression ΔP (cf chapitre I) ainsi que la vitesse de rotation du rotor (trois vitesses ont été étudiées : 25, 37,5 et 50 s^{-1}); pour certaines expériences, nous avons également fait varier les débits.

On peut voir sur le tableau II.1 les différents couples gaz-liquide utilisés ainsi que le type d'absorption auxquels ils se rapportent :

Paramètres	Type d'absorption	Phase gazeuse	Phase liquide
k_{GA}	Absorption suivie d'une réaction instantanée de surface	SO ₂ dans l'azote (2 à 8,5 ‰)	NaOH (1 M)
k_{LA}	Absorption physique	SO ₂ dans l'air (4,3 ‰)	Acide sulfurique (1 M)
k_{LA}	Absorption physique	Air (O ₂)	Eau de ville
k_{LA}, A	Absorption suivie d'une réaction intermédiaire (droite de Danckwerts)	Air (O ₂)	Na ₂ SO ₃ (0,4 - 0,8 M) CoSO ₄ (0,25 - 2x10 ⁻³ M)
k_{LA}	Absorption suivie d'une réaction lente dans le film et rapide dans le sein du liquide	CO ₂ dans l'azote (1-2 ‰)	K ₂ CO ₃ (0,2 M) KHCO ₃ (0,6 M) NaClO (0,015 M)
k_{LA}	Absorption suivie d'une réaction lente dans le film	Air (O ₂)	Hydrazine (5x10 ⁻³ - 0,2 M) tampon de NH ₄ OH/NH ₄ Cl CuCl ₂ (5x10 ⁻⁴ M)

Tableau II.1 : les techniques d'absorption utilisées pour l'étude du transfert de matière

II2. ELEMENTS DE THEORIE SUR LE TRANSFERT DE MATIERE

Nous ne présenterons ici que les bases théoriques qui furent utiles lors des expériences de détermination des coefficients de transfert de matière.

II21. Absorption physique

Considérons le contact entre une phase gazeuse contenant le soluté gazeux A et une phase liquide. On suppose que A est soluble dans le liquide et qu'il ne réagit pas. Soit P_{Ai} la pression partielle de A à l'interface et C_{Ai} la concentration à l'interface, à l'équilibre gaz-liquide, les deux paramètres sont liés par la loi de Henry qui est fréquemment exprimée par :

$$P_{Ai} = H_e C_{Ai} \quad (\text{II.1})$$

où H_e est un coefficient ne dépendant que de la température et de la pression totale dans le cas des solutions diluées; cette technique ne met en fait en jeu que les propriétés de solubilité des gaz.

Le flux global d'absorption du constituant A à travers l'interface gaz-liquide est décrit par la relation phénoménologique suivante :

$$\Phi = \varphi A = k_G A (P_{A\infty} - P_{Ai}) = k_L A (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (\text{II.2})$$

où $k_G A$ s'exprime en $\text{mol s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ et $k_L A$ en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$.

Cette expression est validée par les hypothèses suivantes :

- les résistances au transfert de matière sont localisées dans les deux couches limites de part et d'autre de l'interface,
- la résistance de l'interface est négligeable,
- il n'y a pas d'accumulation de matière à l'interface gaz-liquide.

On peut associer k_G à la résistance d'un film gazeux stagnant d'épaisseur δ_G à travers lequel le soluté gazeux est transporté exclusivement par diffusion moléculaire jusque dans le sein uniforme du liquide.

En considérant le modèle du double film de Whitman (1923) (Fig. II.1), les expressions des coefficients de transfert sont :

$$k_G = \frac{D_{AG}}{\delta_G} \quad \text{et} \quad k_L = \frac{D_{AL}}{\delta_L} \quad (\text{II.3}) \text{ et } (\text{II.4})$$

où D_{AL} est le coefficient de diffusion de A dans le liquide
 D_{AG} le coefficient de diffusion de A dans le gaz
 δ_L l'épaisseur du film liquide
 et δ_G l'épaisseur du film gazeux.

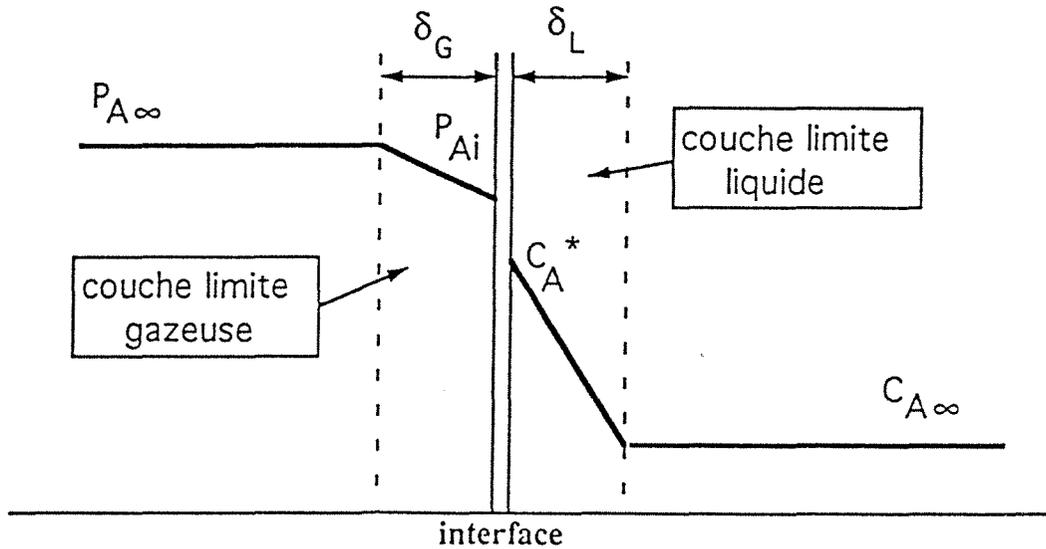


Figure II.1 : Modèle du double film de Whitman

L'équation (II.2) est difficilement applicable en raison de la difficulté à connaître les valeurs de la concentration et de la pression à l'interface, c'est pourquoi on introduit la notion de conductances globales de transfert (K_G et K_L) :

$$\Phi = K_G A (P_{A\infty} - He C_{A\infty}) = K_L A \left(\frac{P_{A\infty}}{He} - C_{A\infty} \right) \quad (\text{II.5})$$

Cette expression est valable en s'appuyant sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique entre les phases à l'interface; on peut alors relier k_G et k_L à K_L et K_G par les relations :

$$\frac{1}{K_{GA}} = \frac{1}{k_{GA}} + \frac{He}{k_{LA}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_{LA}} = \frac{1}{k_{LA}} + \frac{1}{He k_{GA}} \quad (\text{II.6}) \text{ et } (\text{II.7})$$

Des modèles plus sophistiqués existent (théorie de la pénétration de Higbie (1935) et théorie du renouvellement de surface de Danckwerts (1951)) mais le modèle de Whitman (1923) donne souvent une bonne approximation des grandeurs recherchées.

On détermine les coefficients de transfert de matière (k_{LA} , k_{GA} , K_{LA} ou K_{GA}) par les relations (II.2) ou (II.5) en mesurant le flux d'absorption par bilan massique sur l'une des deux phases, puis en déterminant les concentrations ou les pressions partielles de l'espèce absorbée.

Application aux techniques utilisées

Les expressions phénoménologiques des flux correspondant à l'absorption du dioxyde de soufre dilué dans l'air dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,5 M et à celle de l'oxygène dans l'eau (cf tab.II.1) sont respectivement:

$$\Phi = K_{LA} \left(\frac{P_{SO_2}}{He} - C_{SO_2\infty} \right) \quad \text{et} \quad \Phi = k_{LA} \left(\frac{P_{O_2}}{He} - C_{O_2\infty} \right) \quad (\text{II.8}) \text{ et } (\text{II.9})$$

Dans le premier cas, nous n'avons pas eu la possibilité de travailler avec du SO_2 pur pour des raisons de résistance des matériaux; par conséquent, nous avons dû tenir compte de la résistance en phase gazeuse (représenté par le terme $\frac{1}{He k_{GA}}$ dans l'équation II.7) en utilisant du gaz dilué; par contre, dans la seconde expérience, la solubilité de l'oxygène étant faible (la valeur de He est de l'ordre de $73\,000 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ dans les conditions opératoires (cf II.3)), la résistance en phase gazeuse est négligeable et, par conséquent, K_{LA} est égal à k_{LA} .

II22. Absorption en présence d'une réaction chimique irréversible

Poursuivons l'application de la théorie du double film de Whitman; supposons que le gaz soluté A soit transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide au travers de l'interface, puis dissous dans la phase liquide; on suppose que A réagit avec un réactif B suivant la réaction irréversible suivante :



avec la vitesse de réaction r_A de A : $r_A = k_{m,n} C_A^m C_B^n$ (II.11)

Nous pouvons représenter les profils de concentration de la même façon que dans le cas de l'absorption physique.

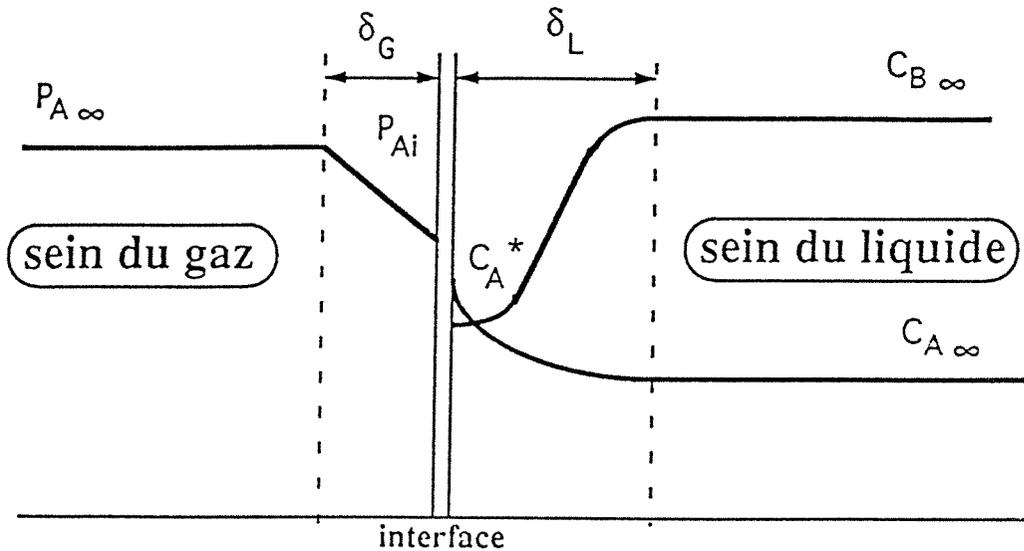


Figure II.2 : Profils de concentrations dans le cas d'une absorption avec réaction chimique.

C'est ce type de réaction appliquée en général en régime stationnaire qui permet, en choisissant un régime réactionnel adéquat, de déterminer $k_L A$. Cependant, comme nous allons le voir, les valeurs des coefficients de transfert de matière semblent être spécifiques au système gaz-liquide utilisé (Oyevaar et Westerterp, 1989) ou dépendre, par exemple, du gaz diluant utilisé (Linek et al., 1982) ou de la méthode de mesure.

Le flux d'absorption s'exprime par :

$$\Phi = k_G A (P_{A\infty} - P_{Ai}) = E k_L A (C_{A^*} - C_{A\infty}) \quad (\text{II.12})$$

E est appelé "facteur d'accélération" ($E = 1$ pour une absorption physique). Il dépend des propriétés physico-chimiques du système gaz-liquide (solubilité, diffusivités de A et B dans la phase liquide, cinétique de la réaction) et de la vitesse de transfert k_L .

On définit également un nombre adimensionnel, le nombre de Hatta, qui représente le rapport du flux réactionnel sur le flux diffusif.

Pour la réaction décrite précédemment, l'expression du nombre de Hatta est la suivante :

$$Ha = \frac{\sqrt{\frac{2}{m+1} k_{m,n} D_A C_A^{m-1} C_B^n}}{k_L} \quad (\text{II.13})$$

La compétition entre les phénomènes diffusionnels de transfert de matière et la réaction chimique elle-même est traduite par les variations de E en fonction de ce nombre; celles-ci permettent de mettre en évidence l'existence de divers régimes chimiques qui, judicieusement choisis, permettent la détermination de k_{LA} , k_{GA} , k_L , k_G ou A .

II221. Le régime de réaction lente

Le facteur d'accélération est voisin de 1 si bien que l'absorption n'est pratiquement pas modifiée par la réaction chimique; cependant, cette réaction est suffisamment rapide pour que la concentration du gaz dissous au sein du liquide soit nulle ($C_{A\infty} = 0$). On peut voir le profil de concentration de A sur la figure II.3.

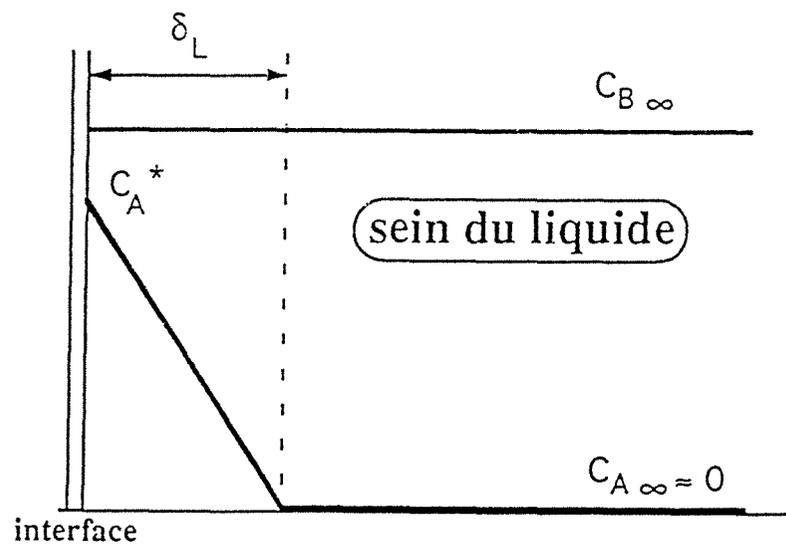


Figure II.3 : Profils de concentrations dans le cas d'une absorption avec réaction chimique en régime de réaction lente.

Les conditions à réaliser simultanément pour se situer dans ce régime sont :

$$* V_L k_{m,n} C_A^{*m-1} C_B^n \gg k_{LA} \quad (\text{II.14})$$

connue aussi sous la forme : $R = \frac{V_L k_{m,n} C_A^{*m-1} C_B^n}{k_{LA}} > c$ (avec $c \approx 10$) (II.15)

C'est la condition de nullité de la concentration du soluté gazeux au sein de la phase liquide (ou, si la nullité n'est pas obtenue, la vérification de cette condition implique que l'on a : $C_A \ll C_A^*$).

$$* \frac{2}{m+1} \frac{D_A k_{m,n} C_A^{*m-1} C_B^n}{k_L^2} \ll 1 \quad (\text{II.16})$$

Cela revient à négliger la quantité de gaz A réagissant dans le film par rapport à la quantité de gaz diffusant à travers le film ($Ha < 0,3$).

Si on considère la résistance côté gaz négligeable et si ces deux conditions sont réunies, l'expression du flux d'absorption est la suivante :

$$\Phi = k_L A C_A^* \quad (\text{II.17})$$

On détermine alors $k_L A$ à partir de la mesure du flux d'absorption Φ et de C_A^* .

Application aux techniques utilisées

Absorption du CO_2 dilué dans N_2 par une solution de KHCO_3 et de K_2CO_3 catalysée par NaClO

L'équation phénoménologique du flux d'absorption Φ est, dans ce cas, (Danckwerts, 1970) :

$$\Phi = k_L A C_{\text{CO}_2}^* \quad (\text{II.18})$$

$C_{\text{CO}_2}^*$ est déterminé grâce à la loi de Henry.

Les deux conditions précédentes doivent, bien entendu, être respectées. Dans nos conditions opératoires (cf II.421), elles prennent la forme suivante :

$$Ha = \left(\frac{D_{\text{CO}_2} k_1}{k_L^2} \right)^{1/2} < 0,3 \quad (\text{II.19})$$

$$\text{et } R = \frac{V_L k_1}{k_L A} \gg 1 \quad (\text{II.20})$$

V_L est le volume de liquide dans le réacteur (m^3)

k_1 est la constante de vitesse de la réaction entre CO_2 et OH^- catalysée par NaClO

La relation (II.20) signifie que le débit de CO_2 consommé au sein du liquide par réaction chimique avec les ions OH^- est beaucoup plus grand que le débit de CO_2 absorbé.

Dissolution de l'oxygène de l'air dans une solution d'hydrazine

Cette technique n'étant pas très courante, nous développerons son application dans le chapitre II.4. Toutefois, nous pouvons écrire l'équation phénoménologique du flux correspondant à ce cas de figure :

$$\Phi_{O_2} = \Phi_{O_2\text{phys}} + \Phi_{\text{hyd}} = k_L A (C_{O_2}^* - C_{O_2\infty}) \quad (\text{II.21})$$

Le flux molaire global d'oxygène est alors égal au flux molaire d'oxygène absorbé par absorption physique et mesuré par la sonde à oxygène auquel s'ajoute le flux molaire d'oxygène consommé par l'hydrazine et que nous considérons égal au flux molaire d'hydrazine consommé (car la réaction est équimolaire).

Les conditions (II.15) et (II.16) n'ont pu être vérifiées faute de connaissance des cinétiques mises en jeu.

II.2.2. Le régime de réaction intermédiaire

Nous présenterons succinctement ce régime car il a été développé dans les travaux de Mokrani (1991) dont les résultats seront rappelés ultérieurement.

Dans ce régime, une grande partie du gaz absorbé réagit déjà à l'intérieur de la couche limite sans que la concentration de A ne s'annule dans le film. Le nombre de Hatta est alors compris entre 0,3 et 3. On peut voir l'allure de la concentration en espèce A dans la phase liquide sur la figure II.4.

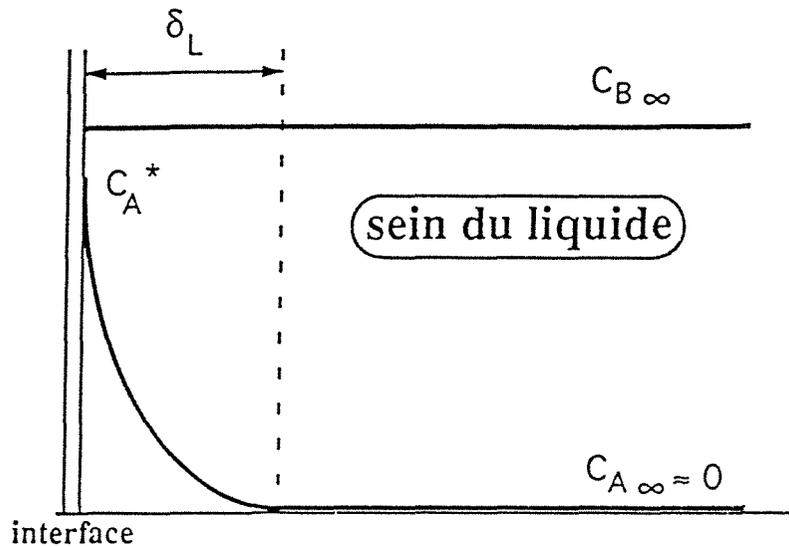


Figure II.4 : Profils de concentrations dans le cas d'une absorption avec réaction chimique en régime intermédiaire.

Dans ce cas, le flux d'absorption chimique est exprimé par la relation :

$$\Phi = A \sqrt{(k_L C_A^*)^2 + \frac{2}{m+1} k_{m,n} C_B^n D_A C_A^{m+1}} \quad (\text{II.22})$$

La condition à respecter dans le régime intermédiaire est, bien entendu, celle d'une concentration nulle en A au sein du liquide.

On détermine $k_L A$ et A séparément en élevant au carré cette expression du flux et en représentant ce terme en fonction de C_B^n (d'après Danckwerts, 1970). On obtient une droite dont la pente est proportionnelle à A et l'ordonnée à l'origine à $k_L A$.

Application aux techniques utilisées

Dans le cas de l'oxydation des sulfites (cf. II.45), l'équation phénoménologique du flux d'absorption Φ peut s'écrire :

$$\Phi_{O_2} = A \left[(k_L C_{O_2}^*)^2 + \frac{2}{3} k_R C_{CO_2} D_{O_2} C_{O_2}^* \right]^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

Le tracé de la droite représentant $\Phi_{O_2}^2$ en fonction de la concentration en sulfate de cobalt a permis de trouver l'aire interfaciale A (pente) et une valeur de $k_L A$ (ordonnée à l'origine).

II223. Le régime de réaction instantanée

On parle d'un régime de réaction instantanée quand les espèces A et B réagissent instantanément dans un plan appelé "plan de la réaction" (Fig. II.5) dans lequel $C_A = C_B = 0$.

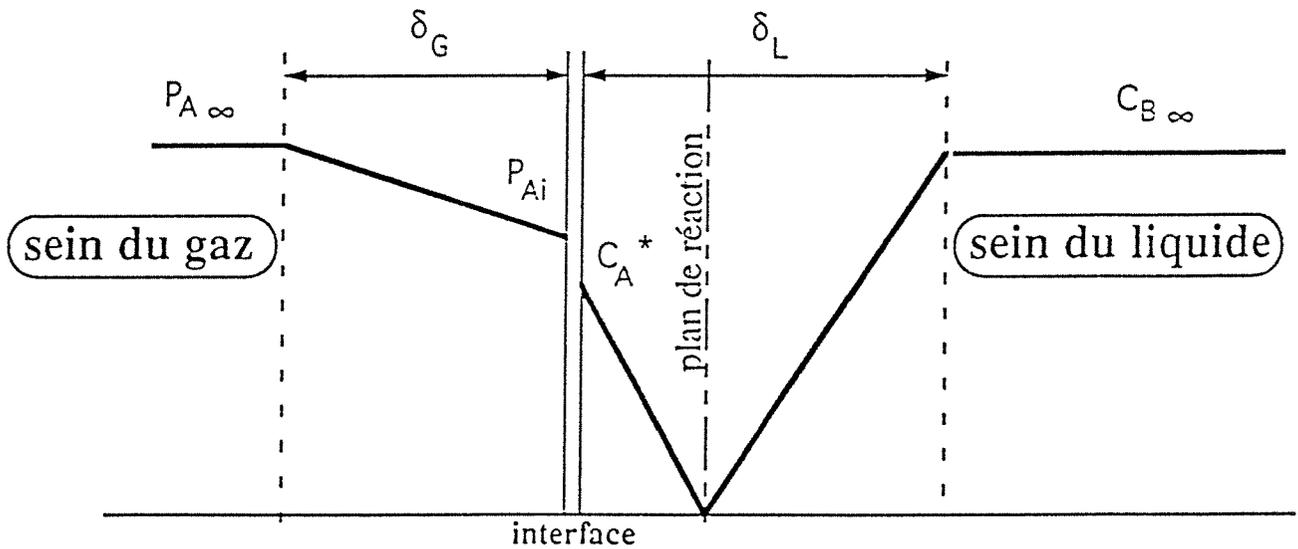


Figure II.5 : Profils de concentrations dans le cas d'une absorption avec réaction chimique en régime instantané.

On a alors, d'après Van Krevelen et Hoftijzer (1948):

$$\begin{aligned} \Phi &= k_G A (P_{A\infty} - P_{Ai}) = \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B\infty}}{z C_A^*} \right) k_L A C_A^* \\ &= E_i k_L A C_A^* \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

E_i est le facteur d'accélération instantané; la condition à vérifier pour avoir ce régime est :

$$Ha \gg E_i \quad (\text{II.25})$$

Lorsque le plan de réaction est confondu avec l'interface, on est en régime de réaction instantanée de surface; on a alors :

$$P_{Ai} = C_A^* = 0 \quad (\text{II.26})$$

Le composé B atteint alors l'interface par diffusion à travers le liquide à la même vitesse que celle à laquelle A l'atteint par diffusion à travers le gaz. Le transfert gaz-liquide est alors entièrement déterminé par la diffusion dans les deux phases.

Si la condition suivante est respectée en tout point de l'appareil,

$$k_{GA} P_{A\infty} \ll k_{LA} \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B\infty}}{z} \quad (\text{II.27})$$

le flux d'absorption reste égal à $k_{GA} P_{A\infty}$ mais la concentration du réactif B à l'interface est supérieure à 0. Dans ce cas, le flux d'absorption est entièrement déterminé par le transport de A à travers le film diffusionnel gazeux. L'expression du flux est :

$$\Phi = k_{GA} P_{A\infty} \quad (\text{II.28})$$

On peut voir ce régime particulier sur la figure II.6 :

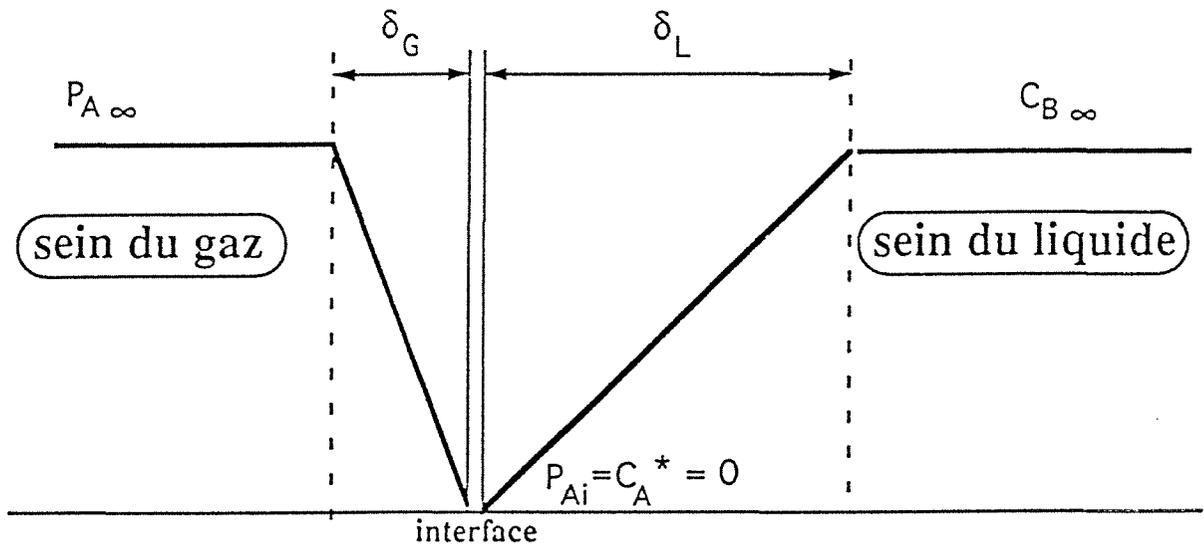


Figure II.6: Profils de concentrations dans le cas d'une absorption avec réaction chimique en régime instantané de surface.

Application aux techniques utilisées

C'est ce régime que nous avons choisi pour déterminer les valeurs du coefficient de transfert de matière côté gaz k_{GA} en réalisant l'absorption du SO_2 dilué dans l'azote dans une solution aqueuse de soude (1 M). Il s'agit d'une réaction irréversible, instantanée et de surface, on peut donc écrire :

$$\Phi_{SO_2} = k_{GA} P_{SO_2} \quad (II.29)$$

La première condition à respecter (éqn. II.28) exprime le fait que la conductance de transfert en phase liquide est négligeable devant la conductance de transfert en phase gazeuse et par conséquent que le transfert de matière est entièrement contrôlé par la diffusion du SO_2 à travers le film gazeux :

$$k_{GA} P_{SO_2} \ll k_{LA} \frac{D_{NaOH} C_{NaOH\infty}}{2 D_{SO_2}} \quad (II.30)$$

La seconde permet de vérifier que la réaction chimique a entièrement lieu dans le film diffusionnel et que, par conséquent, la concentration en gaz dissous au sein du liquide, $C_{SO_2\infty}$, est nulle :

$$Ha \gg 3$$

ou plus explicitement :

$$\frac{\sqrt{D_{SO_2} k_2 C_{NaOH\infty}}}{k_L} \gg 3 \quad (II.31)$$

k_2 est la constante de réaction entre les deux espèces (cf. II.3.).

La troisième et dernière condition est telle que Ha soit largement supérieur à E_i (éqn. II.25). Elle s'exprime dans notre cas, selon la théorie de Whitman (1923) :

$$Ha > 10 \left(1 + \frac{D_{NaOH} C_{NaOH\infty}}{2 D_{SO_2} C_{SO_2}^*} \right) \quad (II.32)$$

II3. LE COEFFICIENT SPECIFIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE COTE GAZ : k_{GA}

Les résultats relatifs à ce paragraphe ont été obtenus avec l'aide de Mlle Nathalie Meyer, étudiante de 3^{ème} année à l'E.N.S.I.C., dans le cadre de sa microthèse.

II31. Conditions opératoires

Le coefficient de transfert de matière côté gaz k_{GA} a été mesuré en absorbant le dioxyde de soufre très dilué dans l'azote dans une solution de soude (10^3 mole m^{-3}) (régime instantané de surface (cf. II223.)). C'est une technique bien connue (Danckwerts, 1971 et Charpentier, 1981).

Les conditions opératoires sont rassemblées dans le tableau II.2:

	PHASE LIQUIDE	PHASE GAZEUSE
Concentration	10^3 mol m^{-3} en NaOH	2000 à 8500 ppmv en SO_2
Débit ($m^3.s^{-1}$)	2×10^{-6}	7×10^{-5} (TPN)
Température (K)	294 à 305	290 à 297

Tableau II.2 : Concentrations, débits et températures utilisées pour les expériences de détermination de k_{GA}

Nous avons laissé les débits des deux phases constants tout au long des expériences car nous avons voulu nous placer dans les mêmes conditions que Mokrani (1991) afin de comparer notre étude des k_{GA} à la sienne. Le schéma de l'installation est en tous points semblable à celui présenté dans le chapitre I (Fig. I.1). La concentration de SO_2 en ppmv a été déterminée par spectrophotométrie UV grâce à un analyseur de gaz BINOS[®] type BIN 4b.1.

II32. Expression du flux expérimental

Grâce au montage expérimental choisi, nous pouvions suivre en continu la concentration de SO_2 à la sortie du réacteur. Pour déterminer k_{GA} , nous avons fait varier la teneur de SO_2 de la phase gazeuse à l'entrée du réacteur et mesuré sa teneur en sortie du réacteur; ainsi, nous avons déterminé le flux global d'absorption Φ_{SO_2} (en mol s^{-1}):

$$\Phi_{\text{SO}_2} = \frac{Q_G}{R T_G} P_{\text{tot}} (y_e - y_s) \quad (\text{II.33})$$

où les indices e et s représentent respectivement l'entrée et la sortie du réacteur et P_{tot} la pression totale du gaz (mesurée grâce à un tube en U rempli de mercure à l'entrée et à la sortie du contacteur).

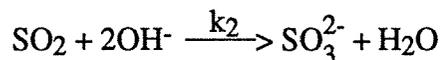
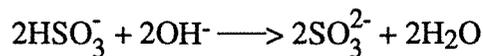
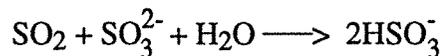
On considère que le contacteur se comporte comme un réacteur parfaitement agité, la teneur y au sein du réacteur est la même que celle que nous mesurons à la sortie y_s .

D'après l'équation phénoménologique du flux (éqn. II.29), $k_G A$ est la pente de la droite obtenue en traçant $\frac{\Phi_{\text{SO}_2} R T_G}{P_{\text{tot}}}$ en fonction de y_s ; d'après l'équation II.33, nous représenterons donc $\frac{\Phi_{\text{SO}_2} R T_G}{P_{\text{tot}}}$ en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ en fonction de y_s permettant ainsi de trouver des valeurs de $k_G A$ directement en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$.

Les résultats sont rassemblés sous forme de tableaux dans l'annexe AII.1; des exemples de courbes sont donnés sur la figure II.7.

II33. Réactions mises en oeuvre

La réaction entre SO_2 et NaOH est la suivante, d'après Hikita et al. (1977) :



avec $r = k_2 C_{\text{SO}_2} C_{\text{OH}^-}$ (c'est une réaction d'ordre (1,1)).

II34. Grandeurs physico-chimiques

Diffusivité

La diffusivité des ions Na^+ et OH^- dans une solution de soude, notée D_{NaOH} , est déterminée par la formule de Nernst-Haskell qui, après identification, donne :

$$D_{\text{NaOH}} = 1,04 \times 10^{-31} T_L^9 \quad (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \quad (\text{II.34})$$

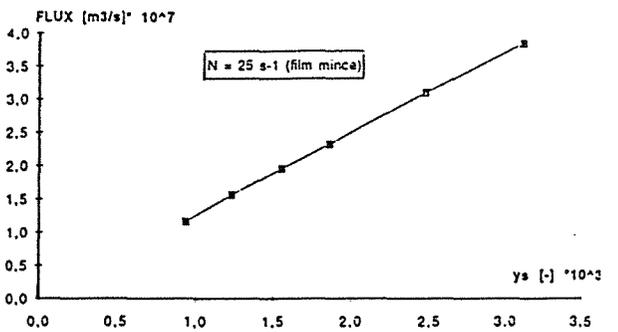
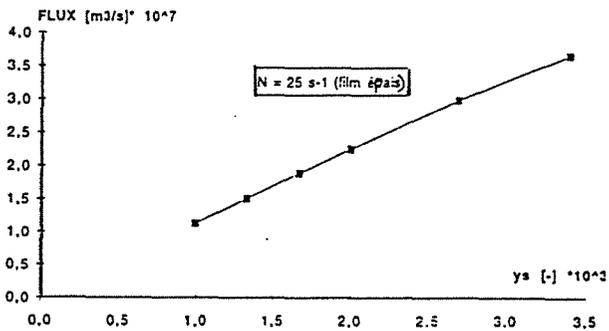
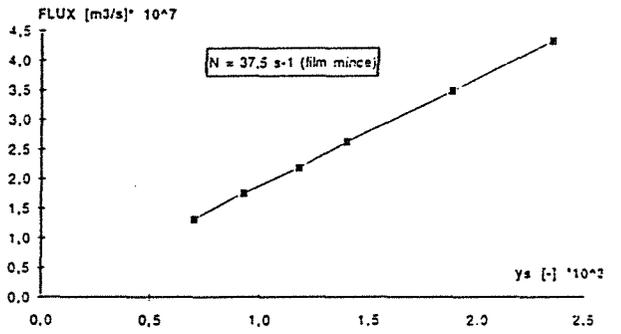
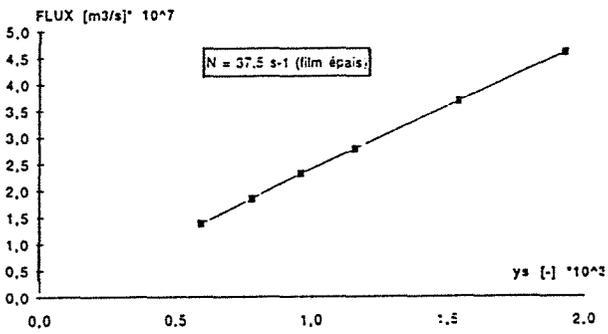
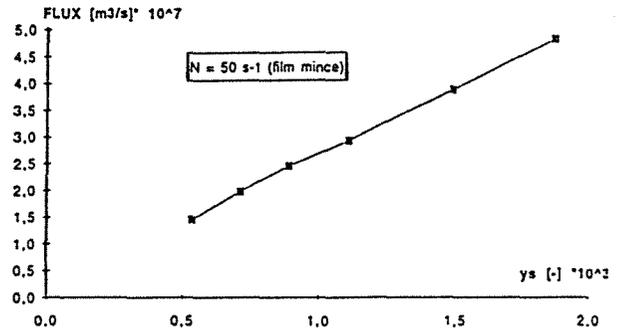
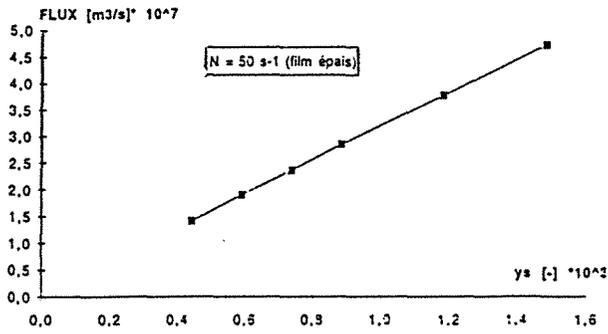


Figure II.7 : Exemples de courbes représentant $\frac{\Phi_{SO_2}}{P_{tot}}$ en fonction de y_s .

La diffusivité de SO₂ dans la solution de soude D_{SO₂} est également déterminée par la relation de Nernst-Haskell:

$$D_{SO_2} = \frac{T_L}{(3,86 \times 10^{28} T_L^{-7} + 4,54 \times 10^7 C_{OH^-})} \quad (m^2 s^{-1}) \quad (II.35)$$

Solubilité

C_{SO₂}^{*} est déterminé grâce à la loi de Henry; la constante He est déterminée par la relation suivante, d'après Onda et al. (1970):

$$\log \left(\frac{He}{He_0} \right) = 61,7 \times 10^{-6} C_{OH^- \infty} \quad (II.36)$$

avec He₀, constante de Henry du SO₂ dans l'eau, et égale à :

$$He_0 = 2,56 T_L - 688 \quad (II.37)$$

He et He₀ sont exprimés en Pa m³ mol⁻¹.

Constante de réaction

D'après Saal (1928), la valeur de k₂ exprimée en m³ mol⁻¹ s⁻¹ est supérieure à 10⁶, nous avons donc pris cette valeur limite pour nos calculs.

II.35. Validation des résultats

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.223., plusieurs conditions doivent être respectées afin de vérifier que la réaction mise en oeuvre est effectivement en régime instantané de surface.

** 1ère condition (éqn. II.28): le transfert de matière est entièrement contrôlé par la diffusion du SO₂ à travers le film gazeux*

Les valeurs de k_LA choisies sont celles obtenues par la méthode décrite au paragraphe II.422 ajustées au système SO₂/NaOH en multipliant les valeurs de k_LA par le rapport $\frac{D_{SO_2}}{D_{CO_2}}$ (la racine carrée de ce rapport aurait permis de mieux tenir compte du

changement de système, mais il s'agit ici de comparer des ordres de grandeur sachant que l'écart entre la valeur de ce rapport et celle de sa racine carrée ne dépasse pas 5%).

On trouvera les valeurs des deux grandeurs à comparer en annexe AII.1; ($k_{GA} P_{SO_2}$) varie de $4,4 \times 10^{-6}$ à $6,8 \times 10^{-6}$ alors que $(k_{LA} \frac{D_{NaOH} C_{NaOH\infty}}{2 D_{SO_2}})$ va de 1×10^{-2} à $5,8 \times 10^{-2}$.

Les résultats montrent que cette condition est parfaitement vérifiée puisque l'on observe en moyenne un facteur 10^4 entre les deux grandeurs.

Le transfert est donc bien limité par la diffusion du SO_2 dans le film gazeux.

** 2ème condition (éqn. II.31) : $C_{SO_2\infty}$ est nulle*

Si on observe les résultats obtenus (annexe AII.1), on s'aperçoit que le nombre de Hatta est de l'ordre de 10^3 , donc très largement supérieur à 3; la réaction a donc lieu exclusivement dans le film diffusionnel et $C_{SO_2\infty}$ est nulle.

** 3ème condition (éqn. II.32) : régime de réaction instantané*

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans l'annexe AII.1. On obtient :

$$652 \leq E_i \leq 2130 \quad \text{et} \quad 835 \leq Ha \leq 2568$$

On peut noter que cette condition n'est pas respectée car Ha et E_i restent, quelles que soient les conditions expérimentales, du même ordre de grandeur. Dans la majorité des cas, Ha est, malgré tout, supérieur à E_i . Nous ne sommes donc pas en présence d'un régime de réaction chimique instantané mais d'un régime de réaction extrêmement rapide; l'absorption du SO_2 dans la solution de soude reste déterminée par le transfert du gaz dans le film et la relation utilisée pour calculer les valeurs de k_{GA} (éqn. II.29) reste valable.

Remarque : E_i et Ha ont été calculés d'après la théorie du renouvellement de surface et sont présentés en annexe AII.1 à côté des résultats correspondant à la théorie du double film; ces calculs sont présentés pour mémoire, aucun écart important n'ayant été noté entre les deux méthodes ($513 \leq E_i \leq 1633$ et $778 \leq Ha \leq 2162$) (pour une description de la théorie du renouvellement de surface, se reporter à Higbie (1935)).

II36. Résultats expérimentaux

Les résultats sont tabulés en annexe AII.1 de ce manuscrit. On peut voir sur la figure II.8 l'évolution de $k_G A$ en fonction de la contre-pression ΔP en sortie du réacteur.

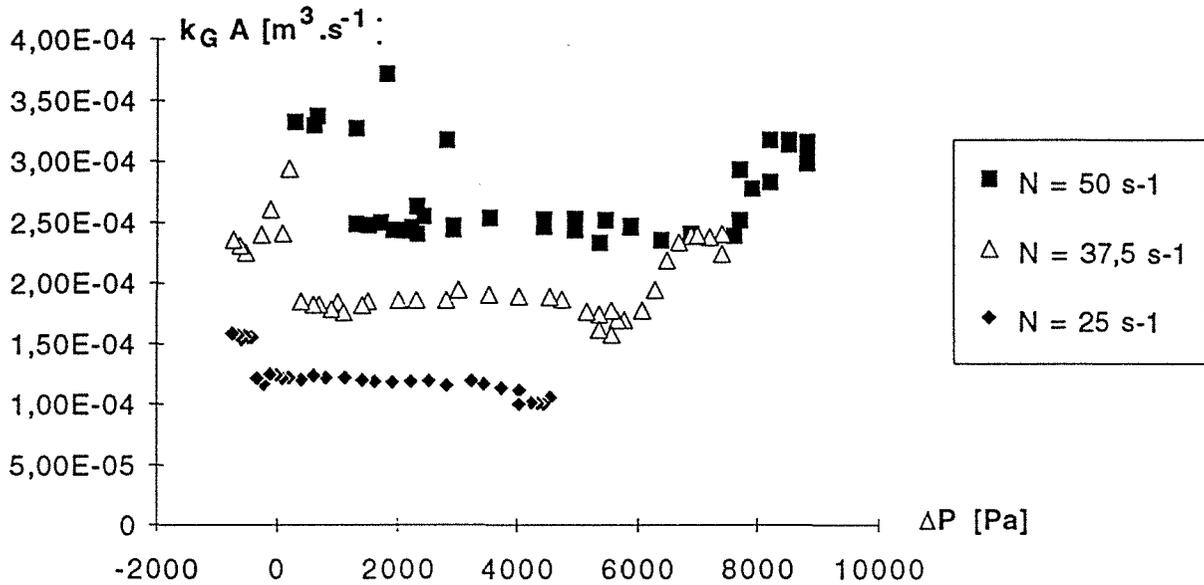


Figure II.8: $k_G A$ en fonction de la contre-pression pour les trois vitesses de rotation

ΔP prend en compte la pression de liquide due à la hauteur de liquide dans le module de sortie corrigée par les pertes de charge de chacune des deux phases en amont du réacteur (cf Chapitre I); or, la solution de soude utilisée est un liquide très moussant et d'autant plus moussant que le film liquide est riche en bulles; ce comportement a provoqué une accumulation de bulles de gaz dans le tube, à la sortie du réacteur, allant vers le module de sortie du liquide. Cet "amas" de bulles a impliqué une surpression dans le réacteur compensant ainsi les pertes de charge dues au circuit du gaz.

Les valeurs négatives de ΔP que nous avons obtenues correspondent à un fonctionnement du réacteur en déversoir. Elles ne seront donc plus prises en compte pour les exploitations ultérieures de résultats, le film n'étant plus formé que grâce à la surpression des bulles de gaz présentes dans la sortie liquide.

Si on observe les courbes de la figure II.8, on remarque que, à 50 et à 37,5 s^{-1} , les points expérimentaux remontent pour les plus grands ΔP ; ceci est vraisemblablement dû à la présence de liquide dans la sortie de la phase gaz (visible dans le débitmètre placé sur le

circuit de sortie); ce petit volume de solution de soude stagnant dans les tuyaux agirait, selon nous, comme un second réacteur placé en série avec le réacteur à film centrifuge : cela provoquerait l'augmentation de $k_G A$ visible sur les courbes. Cette argumentation est étayée par le fait qu'à 25 s^{-1} , aucune remontée sensible de la courbe n'est à noter, alors que nous n'avons pas observé la présence de soude dans la sortie du gaz. Ces points ne seront pas pris en compte pour les exploitations ultérieures des résultats.

La figure II.8 nous montre donc qu'à des faibles contre-pressions, donc pour des films liquides minces, riches en bulles, les valeurs de $k_G A$ sont plus grandes qu'à des contre-pressions plus élevées. A ces régimes, les bulles étant extrêmement nombreuses, nous obtenons de grandes aires interfaciales qui favorisent l'accroissement de $k_G A$. Si on prend en compte le phénomène expliqué au paragraphe précédent, on peut conclure que $k_G A$ garde une valeur constante en fonction de ΔP à partir du film hétérogène, donc sur une grande plage de variation de ΔP (à 50 s^{-1} , par exemple, les films minces sont présents entre 0 et 2000 Pa alors que les deux autres types de films, hétérogènes et épais, sont visibles de 2000 à 9000 Pa). Les valeurs des plateaux sont présentées dans le tableau suivant :

N (s^{-1})	Plage de ΔP (Pa)	$k_G A$ ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)
25	0 à 5000	$1,18 \times 10^{-4}$
37,5	500 à 8000	$1,75 \times 10^{-4}$
50	2000 à 9000	$2,47 \times 10^{-4}$

Tableau II.3 : Valeurs constantes de $k_G A$ observées pour les trois vitesses de rotation étudiées

Nous avons également représenté k_G en fonction de ΔP (Fig. II.9) en divisant $k_G A$ par l'aire interfaciale géométrique (égale à $2\pi R H$, c'est-à-dire $2,23 \times 10^{-2} \text{ m}^2$).

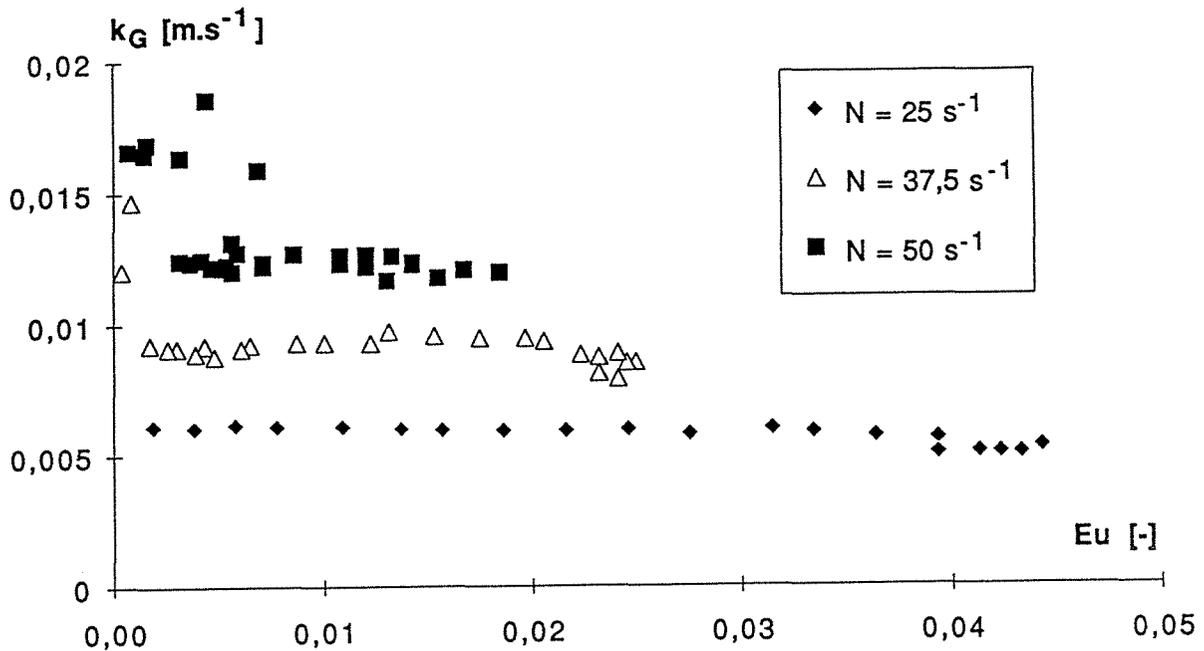


Figure II.9 : Evolution de k_G en fonction du nombre d'Euler pour trois vitesses de rotation du rotor

On observe, sur la figure II.9, la présence de trois plateaux, dont la valeur de k_G correspondante, augmente avec N ($6 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 25 s^{-1} , $9 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $37,5 \text{ s}^{-1}$ et $1,2 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 50 s^{-1}). Les quelques points "sortants" des plateaux, à faibles valeurs de Eu , aux deux valeurs de N les plus élevées, sont vraisemblablement dus à la mousse présente lorsque les films liquides sont minces donc très riches en bulles de gaz.

Avec le système $\text{SO}_2 - \text{NaOH}$, la réaction étant instantanée, les bulles de SO_2 dissoutes dans la soude sont tout de suite épuisées et n'ont pas le temps de participer à l'augmentation de l'aire interfaciale. Ceci implique que les courbes obtenues ne sont réellement significatives, à notre avis, qu'à partir d'une valeur de Eu de 0,001 pour N égal à $37,5 \text{ s}^{-1}$, de 0,004 pour N égal à 50 s^{-1} et pour tout Eu pour N égal à 25 s^{-1} , car les films sont alors plus épais et les bulles ne présentent pas une influence prépondérante dans l'aire interfaciale jusqu'à n'avoir plus aucun effet à des Eu élevés. Cependant, il est raisonnable de penser que l'aire interfaciale est très élevée car la solution de soude est très moussante.

On voit donc que les fortes valeurs de $k_G A$ observées à Eu faibles sont provoquées par les grandes aires interfaciales. Enfin, on note que le coefficient de transfert de matière côté gaz augmente avec la vitesse de rotation, phénomène vraisemblablement dû au renouvellement de surface qui s'accroît avec la vitesse de rotation du rotor.

Nous avons finalement tenté de représenter un "k_GA adimensionnel" en fonction du nombre d'Euler (Fig. II.10). Nous avons, pour ce faire, divisé k_GA par le volume du réacteur V_R et la vitesse de rotation du rotor N. Les points de Mokrani (1991) sont également présentés.

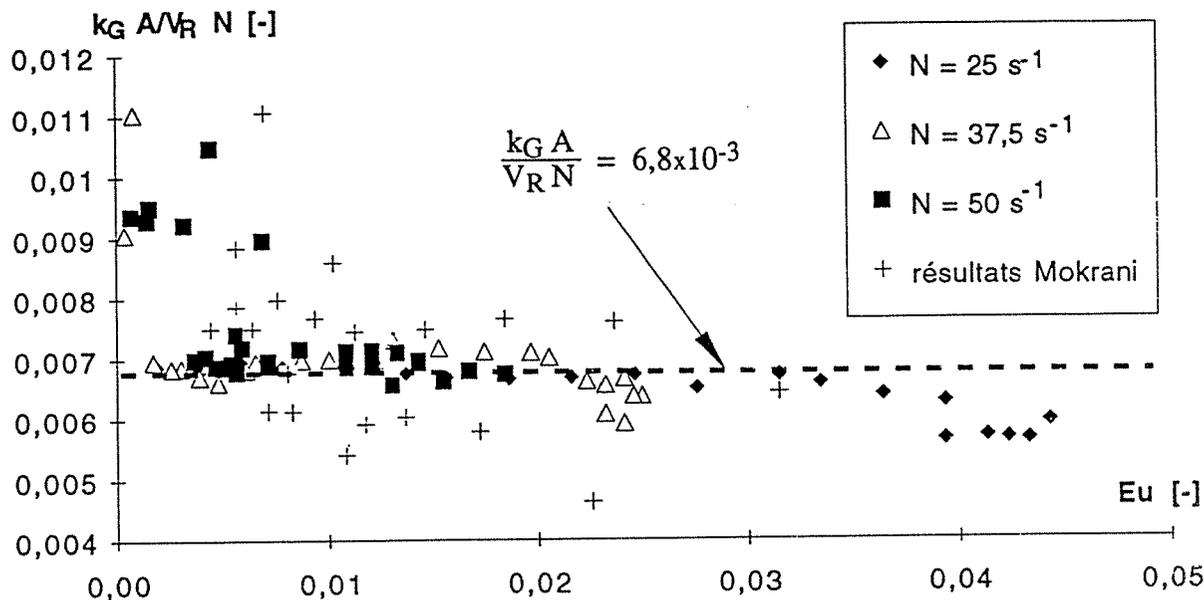


Figure II.10 : Evolution de $\frac{k_G A}{V_R N}$ en fonction du nombre d'Euler

On peut voir, sur la figure II.10, que nos valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que les points de Mokrani (1991); ceux-ci sont d'ailleurs beaucoup plus éparpillés que les nôtres. Cette représentation ne manque pas d'intérêt car, d'une part, on voit que les courbes correspondant aux trois vitesses de rotation se regroupent en une seule; d'autre part, mis à part quelques points situés avant un Euler de 0,004 et déjà identifiés sur la figure II.9, on ne remarque aucune transition nette entre les régimes de films riches en bulles et les régimes de films d'où les bulles sont exemptes; un plateau, dont l'équation est :

$$\text{pour } 0,004 < Eu < 0,04, \quad \frac{k_G A}{V_R N} = 6,8 \times 10^{-3}, \quad (\text{II.38})$$

est visible jusqu'à une valeur de Euler de 0,04. Cela confirme le fait que, dans ce système chimique, lorsque les bulles sont nombreuses, elles sont rapidement épuisées, restent stagnantes (observation visuelle) et n'ont pas une influence capitale sur k_G A.

II.4. LE COEFFICIENT SPECIFIQUE DE TRANSFERT DE MATIERE COTE LIQUIDE : k_{LA}

II.4.1. Absorption physique du SO_2 dans H_2SO_4

II.4.1.1. Conditions opératoires

L'absorption du dioxyde de soufre dilué dans l'azote dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (1M) s'effectue donc par simple diffusion du gaz dans le liquide. Les paramètres opératoires sont rassemblés dans le tableau II.4; le schéma de l'installation est semblable à celui présenté dans le chapitre I (Fig. I.1).

	PHASE LIQUIDE	PHASE GAZEUSE
Concentration	10^3 mol.m^{-3}	4300 ppmv en SO_2
Débit ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	2×10^{-6} et 6×10^{-7} pour 4 exp	7×10^{-5} (TPN)
Température (K)	295 à 305	294 à 299
pH	< 0,4	-

Tableau II.4 : Concentrations, débits, températures et pH des expériences d'absorption de SO_2 dans H_2SO_4 (1M)

II.4.1.2. Expression du flux expérimental

Expérimentalement, nous avons déterminé le flux de SO_2 absorbé (exprimé en mol s^{-1}) à partir d'un bilan massique sur la phase gazeuse prenant en compte la mesure des concentrations de SO_2 à l'entrée et à la sortie du réacteur tel que :

$$\Phi = \frac{P_{\text{tot}} Q_G}{R T_G} (y_e - y_s) \quad (\text{II.39})$$

y_e et y_s sont déterminés à l'aide de l'analyseur BINOS[®] (cf. II.31.).

L'expression phénoménologique de Φ est donnée par l'équation (II.8) (cf. II.21.); $C_{SO_2 \infty}$ est mesuré par titration chimique (iodométrie : voir annexe AII.2).

Les valeurs des flux gazeux conduisent à la détermination de la résistance massique globale de transfert $\left(\frac{1}{K_{LA}} \right)$ puis au coefficient de transfert de matière k_{LA} en utilisant les

valeurs de $k_G A$ du paragraphe II.3. (tableau II.3). La résistance au transfert dans la phase gazeuse représente, suivant les expériences, de 18 à 89 % de la résistance globale.

II413. Grandeurs physico-chimiques

Solubilité

La constante de Henry est calculée d'après la molalité du SO_2 dans une solution d'acide sulfurique à 25°C (Hunger, 1991) :

$$m_{SO_2} = 1,45 - 5 \times 10^{-6} C_{H_2SO_4} \quad (II.40)$$

et est égale à $73 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (pour le détail du calcul, se référer à l'annexe AII.3).

II414. Résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats est présenté en annexe AII.4.

L'évolution de $k_L A$ en fonction de ΔP peut être observée sur la figure II.11 pour les trois vitesses de rotation étudiées.

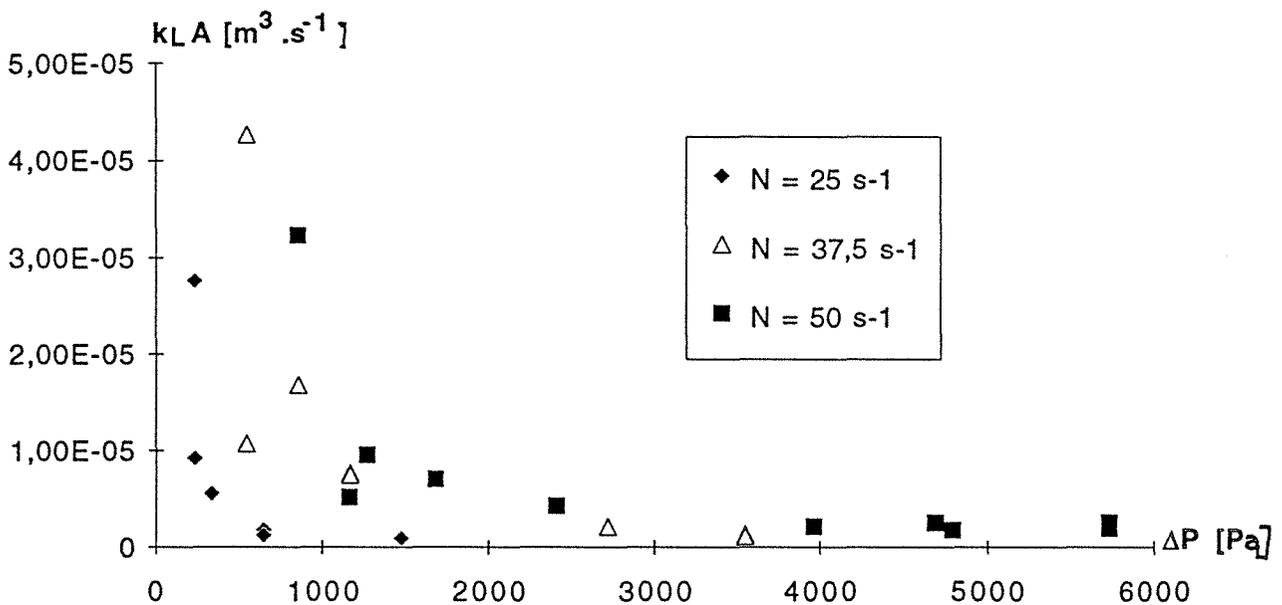


Figure II.11 : $k_L A$ en fonction de ΔP pour les trois vitesses de rotation du rotor étudiées

Nous pouvons voir sur la figure II.11 que $k_L A$ suit la même évolution pour les trois vitesses de rotation mais que les valeurs prises par le coefficient de transfert de matière augmentent avec cette vitesse de rotation, sauf dans le cas de la valeur maximale obtenue pour chaque vitesse. De plus, la gamme de pression s'étend avec N (tableau II.5) :

N (s⁻¹)	Plage de ΔP (Pa)	$k_L A$ maximum (m³ s⁻¹)
25	200 à 1500	$2,8 \times 10^{-5}$
37,5	500 à 3500	$4,3 \times 10^{-5}$
50	800 à 6000	$3,2 \times 10^{-5}$

Tableau II.5: Valeurs maximales de $k_L A$ pour différentes plages de contre-pression

Nous remarquons donc les phénomènes :

- de grandes valeurs de $k_L A$ aux faibles contre-pressions dues aux grandes aires interfaciales dans les régimes de films minces : malgré le caractère coalescent de la solution d'acide sulfurique, c'est à ces régimes qu'un grand nombre de très petites bulles est présent,

- une stabilisation de $k_L A$ à une valeur constante, pour chaque vitesse étudiée, à ΔP élevé : lorsque l'on tend vers les grandes valeurs de ΔP , on se situe en régimes de film épais de plus en plus pauvres en bulles; le rotor ne sert alors que d'agitateur de la phase liquide dans le réacteur parfaitement agité que constitue alors le contacteur centrifuge, et sa vitesse ne joue pas un très grand rôle sur les $k_L A$ qui ont tendance à se stabiliser.

Une autre représentation intéressante (Fig. II.12) est celle de " $k_L A$ adimensionnel" en fonction du nombre d'Euler. Comme dans le cas de $k_G A$ (cf.II.3), $k_L A$ est rendu adimensionnel en le divisant par le volume du réacteur V_R et par la vitesse de rotation du rotor N .

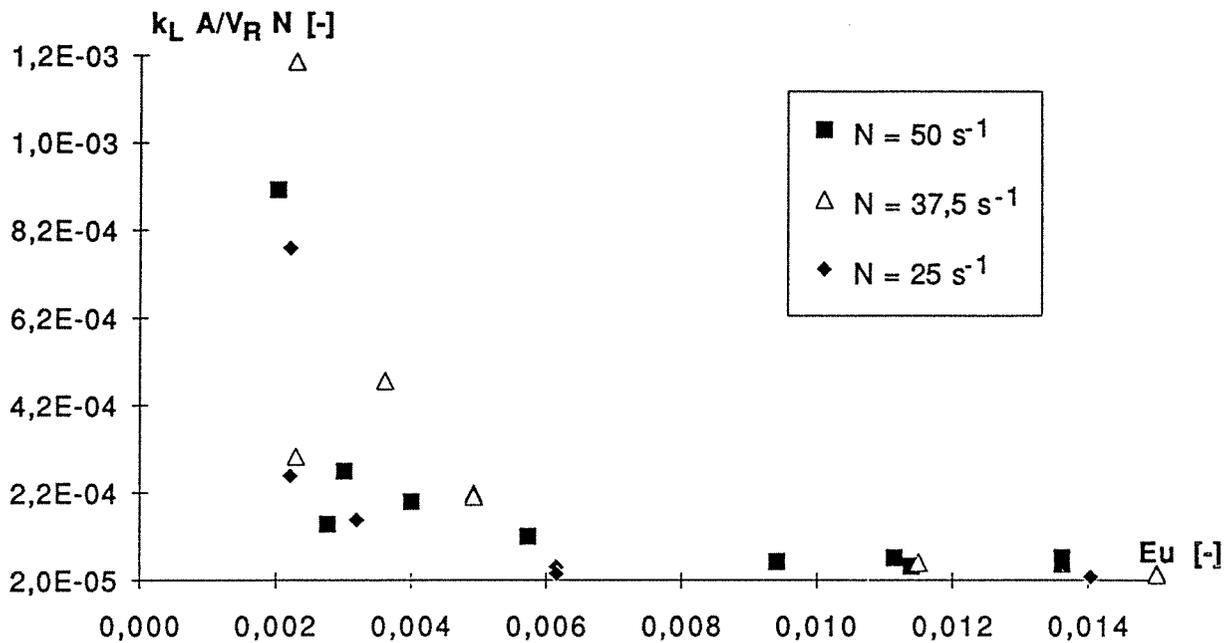


Figure II.12: Evolution de $\frac{k_L A}{V_R N}$ en fonction du nombre d'Euler

La figure II.12 nous montre que, quelque soit N , les courbes suivent globalement la même évolution et qu'elles tendent vers une valeur constante de $\frac{k_L A}{V_R N}$ de l'ordre de $3,5 \times 10^{-5}$ à partir d'un nombre d'Euler de 6×10^{-3} . Pour Eu plus faible, les grandes valeurs du rapport étudié correspondent aux films les plus minces ayant l'aire interfaciale la plus grande. La chute brutale de $\frac{k_L A}{V_R N}$ provient de la raréfaction des bulles de gaz dans le film qui provoquent une baisse très rapide de A ; comme la phase liquide utilisée est coalescente, la plage d' Eu correspondant aux films minces est très réduite (juste autour de 2×10^{-3}). Pour la même raison, le régime de film hétérogène possède une plage de variation d' Eu assez restreinte (de 2×10^{-3} à 6×10^{-3}).

On peut noter, enfin, que le graphe donnant $\frac{k_L A}{V_R N}$ en fonction du nombre d'Euler permet une représentation physique homogène de l'évolution des paramètres faisant abstraction de la contribution de la force centrifuge. Lorsque nous avons représenté directement $k_L A$ en fonction de ΔP (Fig. II.11), les plages de ΔP étaient différentes suivant la vitesse de rotation (tableau II.5) et les courbes décalées les unes par rapport aux autres car la force centrifuge masquait l'uniformité du phénomène physique.

II42. Absorption physique de O₂ dans H₂O

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Pascal Hoffmann, étudiant de l'Université de Karlsruhe, dans le cadre de son "Diplomarbeit".

II421. Conditions opératoires

L'absorption de l'oxygène de l'air (du réseau interne du laboratoire) dans de l'eau (de ville) est, comme précédemment, une absorption physique.

Un barbotage à l'azote était effectué pendant plusieurs heures, avant chaque expérience, afin d'éliminer l'oxygène dissous : lors de la manipulation, la concentration en oxygène dissous restait malgré tout de l'ordre de 7%.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

	PHASE LIQUIDE	PHASE GAZEUSE
Concentration en O₂	0,07 C _{O₂} [*] (à l'entrée)	21% volumique
Débit (m³ s⁻¹)	2,1x10 ⁻⁶ et 4,3x10 ⁻⁶	8,3x10 ⁻⁶ ; 1,7x10 ⁻⁵ et 3,3x10 ⁻⁵
Température (K)	291 à 299	291 à 296

Tableau II.6 : Concentrations, débits et températures des expériences d'absorption de O₂ dans H₂O

Le schéma de l'installation est présenté sur la figure II.18 (cf.II442); seul le dispositif d'injection de l'hydrazine est absent du schéma expérimental.

II422. Expression du flux expérimental

Le flux est calculé en effectuant un bilan sur la phase liquide :

$$\Phi = Q_L (C_{O_2 s} - C_{O_2 e}) \quad (\text{II.41})$$

Les concentrations en oxygène dissous (titres volumiques d'O₂ en solution (x_{O₂})) ont été mesurées grâce à une sonde à oxygène à membrane (Clark[®] EO 90). Les concentrations en entrée et en sortie du réacteur sont donc obtenues par les relations :

$$\begin{cases} C_{O_2^e} = x_{O_2^e} C_{O_2}^* \\ C_{O_2^s} = x_{O_2^s} C_{O_2}^* \end{cases} \quad (\text{II.42}) \quad \text{avec} \quad C_{O_2}^* = \frac{0,21 P_{\text{atm}}}{\text{He}} \quad (\text{II.43})$$

En ce qui concerne l'expression de P_{O_2} de l'équation (II.9) (cf.II.221) , on a :

$$P_{O_2} = y_{O_2^s} P_{\text{atm}} \quad (\text{II.44})$$

en considérant que la pression atmosphérique règne à l'intérieur du réacteur et que celui-ci se comporte en réacteur parfaitement agité.

On détermine $y_{O_2^s}$ par un bilan massique en O_2 en phase gazeuse :

$$\frac{Q_G P_{\text{atm}}}{R T_{G_s}} (y_{O_2^e} - y_{O_2^s}) = Q_L (C_{O_2^s} - C_{O_2^e}) \quad (\text{II.45})$$

d'où :

$$y_{O_2^s} = y_{O_2^e} - \frac{Q_L R T_{G_s}}{Q_G P_{\text{atm}}} (C_{O_2^s} - C_{O_2^e}) \quad (\text{II.46})$$

En écrivant que la concentration de O_2 au sein du liquide est égale à la concentration en sortie du réacteur, et en égalisant les équations (II.9) et (II.41), nous obtenons:

$$k_L A = Q_L \text{He} \left(\frac{C_{O_2^s} - C_{O_2^e}}{P_{O_2} - \text{He} C_{O_2^s}} \right) \quad (\text{II.47})$$

En considérant que le titre molaire d'oxygène dans la phase gazeuse est identique à l'entrée et à la sortie du réacteur et égal à 21% ($y_{O_2^s} = y_{O_2^e} = 0,21$), cette expression devient :

$$k_L A = Q_L \left(\frac{x_{O_2^s} - x_{O_2^e}}{1 - x_{O_2^s}} \right) \quad (\text{II.48})$$

II423. Grandeurs physico-chimiques

Solubilité

Pour le calcul du coefficient de Henry, une relation empirique a été utilisée (Fichter, 1982). Elle est valable de 0 à 50°C.

$$H_e = \frac{2269}{a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4} \quad (\text{II.49})$$

avec H_e en $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ et T en $^{\circ}\text{C}$

Les paramètres a-e se trouvent dans le tableau II.7 :

a	b	c	d	e
$4,9 \times 10^{-2}$	$-1,335 \times 10^{-3}$	$2,759 \times 10^{-5}$	$-3,235 \times 10^{-7}$	$1,614 \times 10^{-9}$

Tableau II.7 : Paramètres a-e pour la détermination de la constante de Henry de O_2 dans H_2O

II424. Résultats expérimentaux

Les résultats sont rassemblés en annexe AII.5.

La figure II.13 présente l'évolution de $k_{L,A}$ pour les trois vitesses de rotation étudiées en fonction de la contre-pression ΔP . On remarque, comme pour l'absorption physique de SO_2 dans H_2SO_4 , que les $k_{L,A}$ évoluent de la même façon pour les trois vitesses avec un décalage vers les ΔP les plus élevés et les valeurs de $k_{L,A}$ les plus grandes lorsque la vitesse de rotation du rotor augmente. On peut noter également que les valeurs de $k_{L,A}$ tendent vers la même valeur, de l'ordre de $10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, pour les trois vitesses.

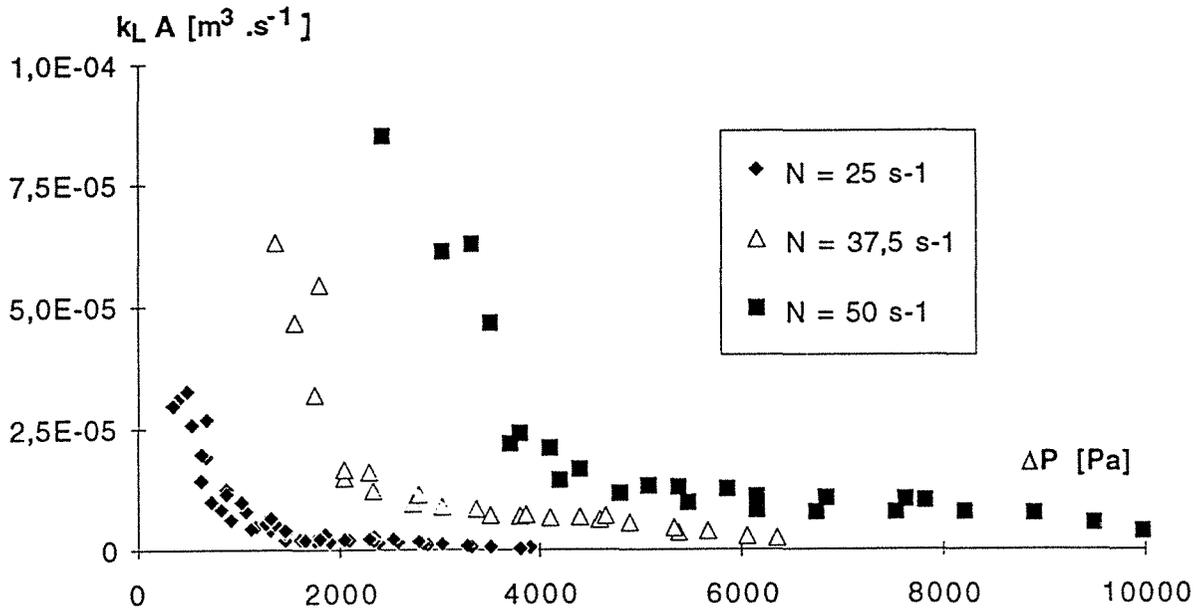


Figure II.13 : Evolution de k_{LA} en fonction de ΔP pour trois vitesses de rotation du rotor

Les mêmes explications qu'au paragraphe II.43. peuvent être données pour expliquer l'augmentation des valeurs de k_{LA} avec N ainsi que la forme des courbes en fonction de ΔP .

Une étude de l'influence des débits de gaz et de liquide sur les valeurs du coefficient spécifique de transfert de matière a été menée à 25 s^{-1} (annexe AII.6); la conclusion est qu'aucune influence des débits n'est décelable dans les gammes étudiées.

La représentation de $\frac{k_L A}{V_R N}$ en fonction du nombre d'Euler (voir figure II.14) nous montre qu'il existe un décalage entre 25 s^{-1} et les deux autres vitesses de rotation. De plus, la représentation en Eu ne permet pas de regrouper la plage de variation de ΔP : le décalage des plages de ΔP visible sur la figure II.12 est toujours présent avec le nombre d'Euler. L'allure des courbes est semblable pour les 3 vitesses étudiées : de grandes valeurs de $\frac{k_L A}{V_R N}$ puis une chute brutale, une stabilisation et enfin une diminution progressive au fur et à mesure de l'augmentation de ΔP . Les explications concernant la forme de ces courbes sont identiques à celles données au paragraphe II.41.

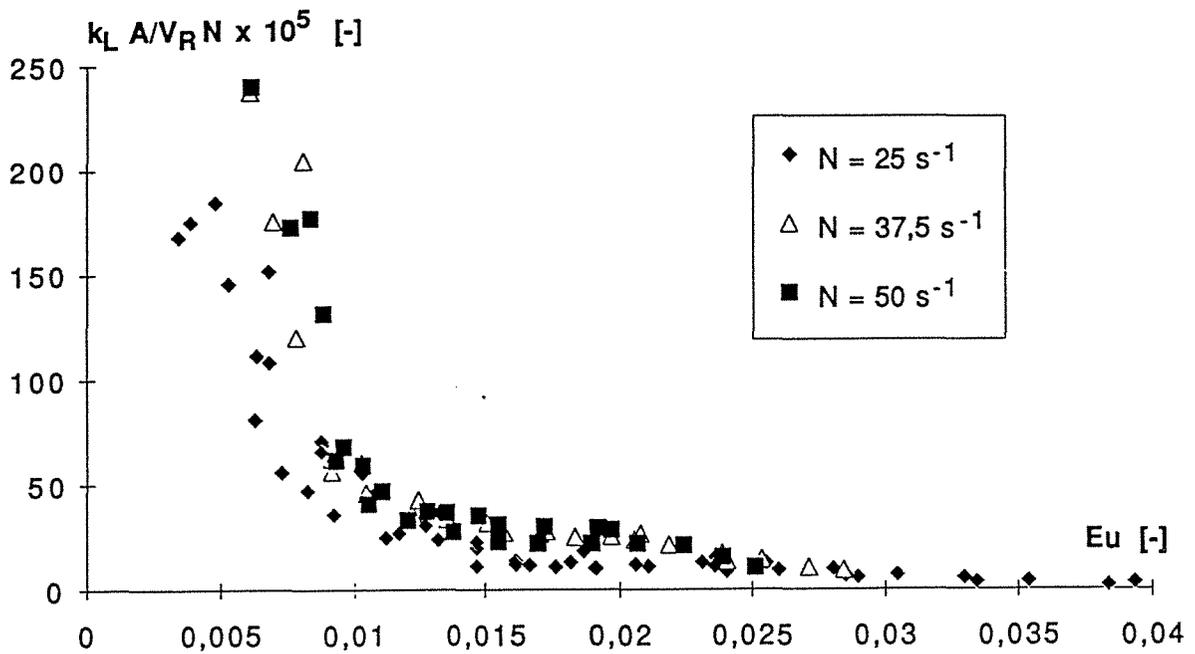


Figure II.14 : Evolution de $\frac{k_L A}{V_R N}$ en fonction de Eu

Cependant, même si cette représentation est satisfaisante, nous nous devons de critiquer les résultats obtenus par cette méthode de l'absorption physique de l'oxygène de l'air dans l'eau.

En effet, la précision de la mesure par sonde à oxygène est très incertaine car cette technique réclame une très grande attention (changements réguliers de la solution électrolytique, vérification de l'absence de toute bulle devant la membrane de la cellule de mesure, etc...). De plus, on peut voir que l'expression de $k_L A$ dépend des mesures des titres en oxygène dissous à l'entrée et à la sortie du réacteur; un rapide calcul d'erreur peut montrer que, si on considère constante la concentration en O_2 dissous à l'entrée, d'énormes incertitudes (pouvant atteindre 100%) sont susceptibles d'être constatées aux abords des valeurs lues de l'ordre de x_{O_2e} ou de 100% de la saturation. On peut donc ici mettre en cause les résultats obtenus par cette méthode.

II43. Absorption de CO₂ dilué dans N₂ dans une solution aqueuse de K₂CO₃-KHCO₃ et NaClO

II431. Conditions opératoires

Ce système maintes fois utilisé dans notre laboratoire (Djerid, 1983; Hadjidakis, 1983; Touré, 1984, par exemple) permet de déterminer $k_L A$ en utilisant une absorption suivie d'une réaction chimique lente. Les paramètres opératoires sont donnés dans le tableau II.8.

	PHASE LIQUIDE	PHASE GAZEUSE
Concentration	$C_{K_2CO_3} = 600 \text{ mol m}^{-3}$ $C_{KHCO_3} = 200 \text{ mol m}^{-3}$ $C_{NaClO} = 0,5 \text{ ou } 15 \text{ mol m}^{-3}$	1 à 2% en CO ₂
Débit (m³ s⁻¹)	5×10^{-7}	7×10^{-5} (TPN)
Température (K)	291 à 304	291 à 296
pH	> 10	-

Tableau II.8 : Concentrations, débits, températures et pH des expériences d'absorption de CO₂ dans HKCO₃ et K₂CO₃

Le schéma de l'installation est présenté sur la figure II.15. C'est, en fait, un schéma simplifié de celui du chapitre I (Fig. I.1), puisqu'aucun analyseur n'a été utilisé en continu lors des expériences; seul un chromatographe en phase gazeuse a été employé pour mesurer les teneurs en CO₂ par injection d'un volume de gaz prélevé à l'entrée et en sortie du réacteur.

Les débits ont été choisis pour être dans les mêmes conditions que celles utilisées par Mokrani (1991) (voir paragraphe II451.).

II432. Expression du flux expérimental

Φ est évalué par bilan massique. La relation suivante est utilisée :

$$\Phi = Q_L (C_{CO_2^s} - C_{CO_2^e}) \quad (\text{II.50})$$

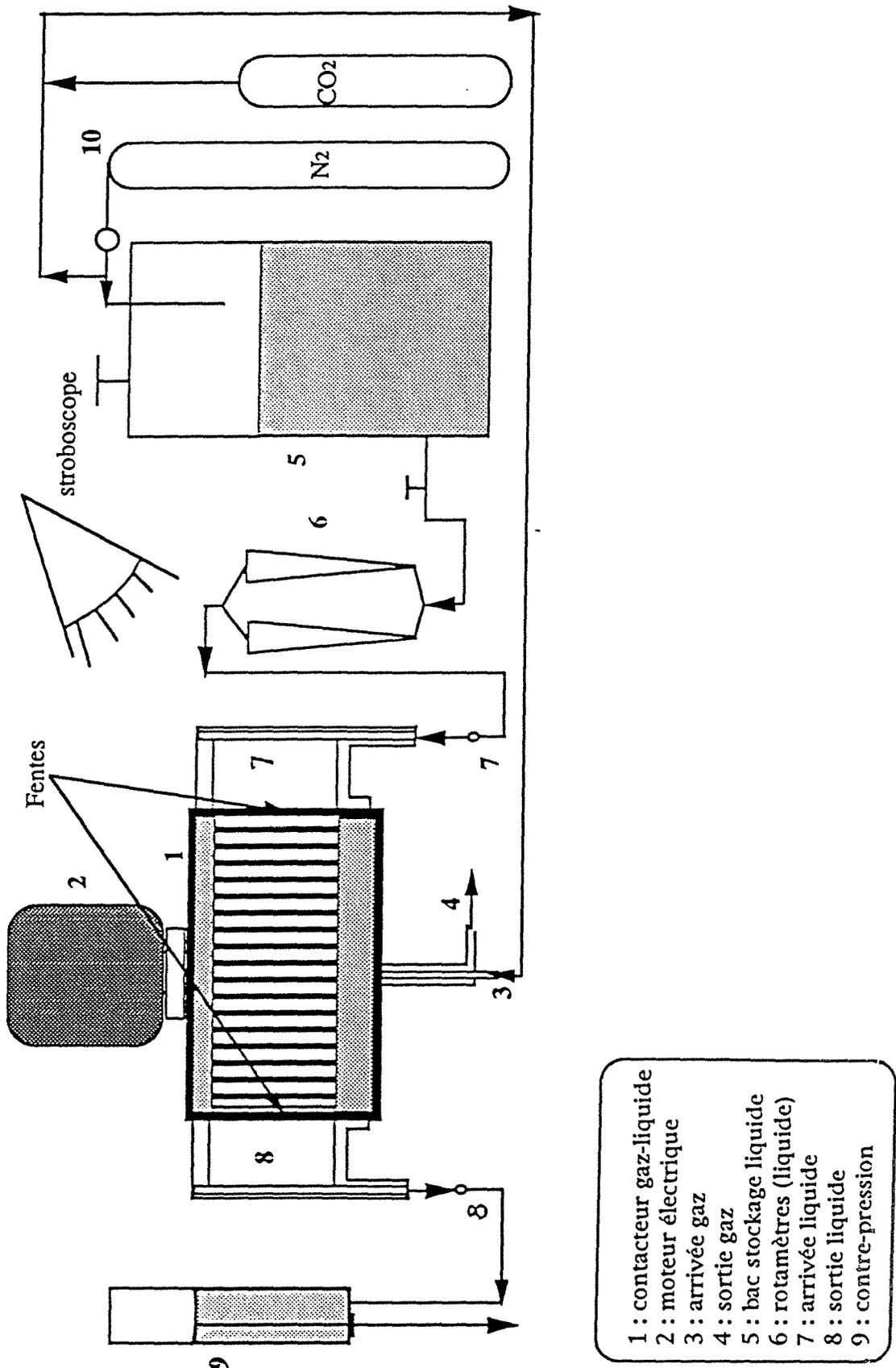


Figure II.15 : Plan de l'installation utilisée pour l'absorption de CO₂ dilué dans N₂ dans une solution aqueuse de K₂CO₃-KHCO₃ et NaClO

Si on prend comme hypothèse que la solution est exempte de CO₂ à l'entrée du réacteur, on a :

$$\Phi = Q_L C_{CO_2^s} \quad (II.51)$$

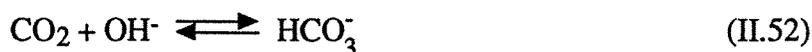
Remarque : Parler de "concentration de CO₂ en sortie" est un abus de langage car nous considérons que le CO₂ réagit au sein du liquide (nous faisons l'hypothèse que le réacteur centrifuge est un réacteur parfaitement agité; par conséquent que $C_{CO_2^s} = C_{CO_2^\infty}$); nous déterminerons en fait par dosage chimique (voir annexe AII.7) la quantité de CO₂ transformée en bicarbonate.

Un prélèvement à la sortie du réacteur dans la phase liquide permet de connaître cette grandeur. Cet échantillonnage était effectué lorsque nous étions certains d'avoir atteint le régime permanent : l'analyse chromatographique de la phase gazeuse en sortie du réacteur nous permettait de déterminer le moment à partir duquel nous pouvions prélever la solution liquide.

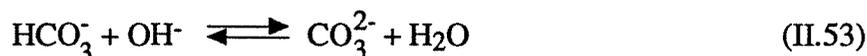
II433. Réactions mises en oeuvre

De nombreuses études ont été menées dans ce domaine; on peut notamment citer celles de Danckwerts (1970) et Astarista et al. (1981) sur laquelle nous allons nous attarder.

A pH supérieur à 10, CO₂ réagit directement avec l'ion OH⁻ pour former du bicarbonate :



puis



La réaction (II.52) est rapide; la réaction (II.53) est instantanée.

La vitesse de réaction r a pour expression :

$$r = k_1 C_{OH^-} - C_{CO_2} \quad (II.54)$$

On peut, en effet, écrire $r = k_c C_{CO_2} - C_{CO_3^{2-}}$ avec $k_1 = k_c C_{OH^-}$ (Danckwerts, 1970).

La réaction (II.52) est largement prédominante et on peut considérer que c'est la réaction limitante; Danckwerts (1970) propose la réaction globale suivante:



Cependant, Astarista et al. (1981) trouve cette représentation inexacte; en effet, l'ion CO_3^{2-} présent dans la solution par l'ajout de K_2CO_3 ne réagit pas du tout avec CO_2 ; K_2CO_3 sert uniquement à introduire une base forte, donc des ions OH^- dans la solution; de plus, chimiquement, il n'y a pas trois réactifs dans la solution; enfin, la réaction globale proposée par Astarista et al. (1981) tient compte de l'influence des catalyseurs considérés comme des bases en compétition avec les bases présentes initialement (OH^- , H_2O) pour CO_2 .

II434. Grandeurs physico-chimiques

Constante cinétique

Danckwerts et Gilham (1966) ont étudié l'absorption du CO_2 dans une solution de même composition que celle que nous avons utilisée : ils ont fait varier la concentration d'hypochlorite de sodium de 0 à 50 mol m^{-3} et ont déterminé l'expression de la constante cinétique k_1 à 20°C en fonction de la concentration en NaClO :

$$k_1 (\text{s}^{-1}) = 1,5 + 2,7 C_{\text{ClO}^-} \quad (\text{II.56})$$

Diffusivité

D_{CO_2} est déterminé par la relation établie par Hadjidakis (1983) à partir de l'expression proposée par Hayduk et Laudie (1974) :

$$D_{\text{CO}_2} (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = 2,35 \times 10^{-29} T_L^8 \quad (T_L \text{ en K}) \quad (\text{II.57})$$

Solubilité

Le calcul de la solubilité du CO_2 dans la solution utilisée est donnée en annexe AII.8. On trouve l'expression suivante :

$$280 \leq T_L \leq 305 \text{ K}, \quad H_e (\text{Pa l mol}^{-1}) = (0,08 T_L - 20,8) 10^{(0,63 - 1,6 \times 10^{-3} T_L)} \quad (\text{II.58})$$

II435. Validation des résultats

* 1ère condition (éqn. II.19): régime lent ($Ha < 0,3$)

k_L est calculé en divisant les valeurs de $k_L A$ obtenues par l'aire géométrique. Les résultats se trouvent dans l'annexe AII.9.

Les valeurs de Ha obtenues pour une concentration en hypochlorite de sodium de 15 mol m^{-3} (généralement utilisé pour cette technique de mesure) sont comprises entre 0,09 et 0,40.

Quelques expériences ont été réalisées à une concentration de 5 mol m^{-3} afin de diminuer Ha . La valeur du nombre de Hatta baisse effectivement lorsque l'on passe à cette concentration (comprises entre 0,07 à 0,11). Par conséquent, on considérera, par la suite, cette hypothèse comme valable.

* 2ème condition (éqn. II.20): la concentration en CO_2 dissous est pratiquement nulle au sein du liquide

On trouvera les valeurs de R dans les tableaux de l'annexe AII.9.

R est très grand (de 23 à 291) et largement supérieur à 10 pour $C_{\text{ClO}^-} = 15 \text{ mol m}^{-3}$. Il est plus faible pour une concentration en catalyseur de 5 mol m^{-3} (entre 8 et 26). La concentration en CO_2 dissous au sein du liquide est donc très proche de 0.

Pour une concentration nulle en hypochlorite de sodium, aucune des deux conditions n'est respectée.

II436. Résultats expérimentaux

Les résultats sont présentés en annexe AII.9.

Nous avons tout d'abord représenté (figure II.16) les variations de $k_L A$ en fonction de la contre-pression (ΔP).

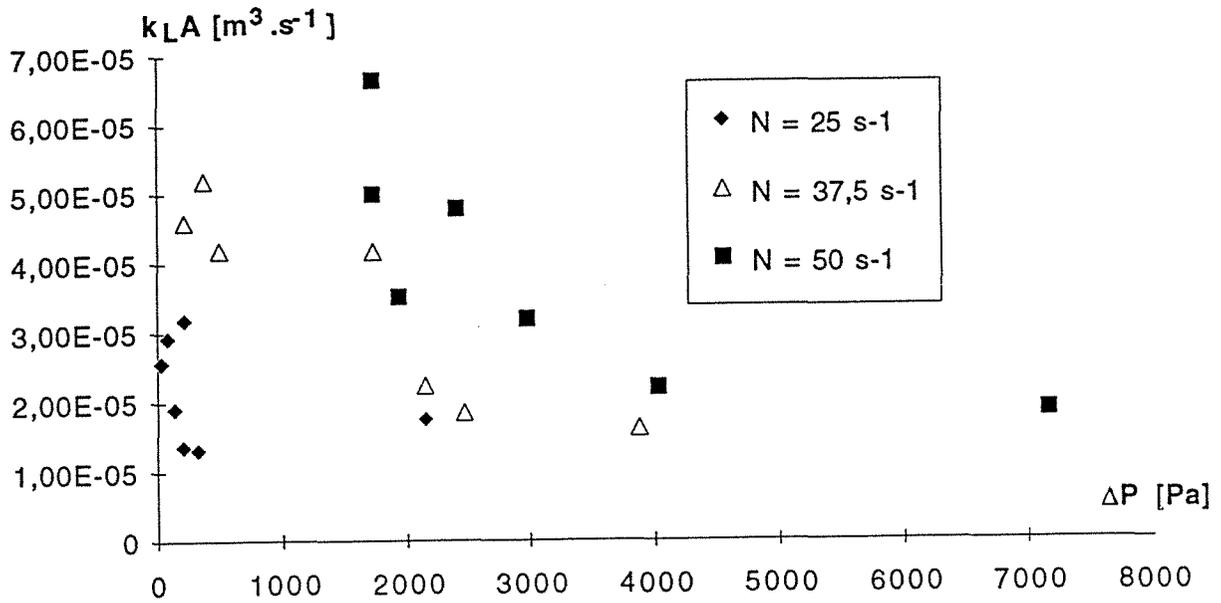


Figure II.16 : k_{LA} en fonction de ΔP

Les expériences effectuées pour une concentration nulle en hypochlorite de sodium n'ont pas été prises en compte (hypothèses de travail non satisfaites).

On remarque un décalage des courbes vers les ΔP plus élevés en fonction de N .

Les grandes valeurs observées à ΔP faible sont vraisemblablement dues aux grandes aires interfaciales (phénomène renforcé par le fait que la solution utilisée est non coalescente).

Sur la figure II.17, nous avons représenté l'évolution du k_{LA} adimensionnel (sous la forme $\frac{k_L A}{V_R N}$) en fonction du nombre d'Euler.

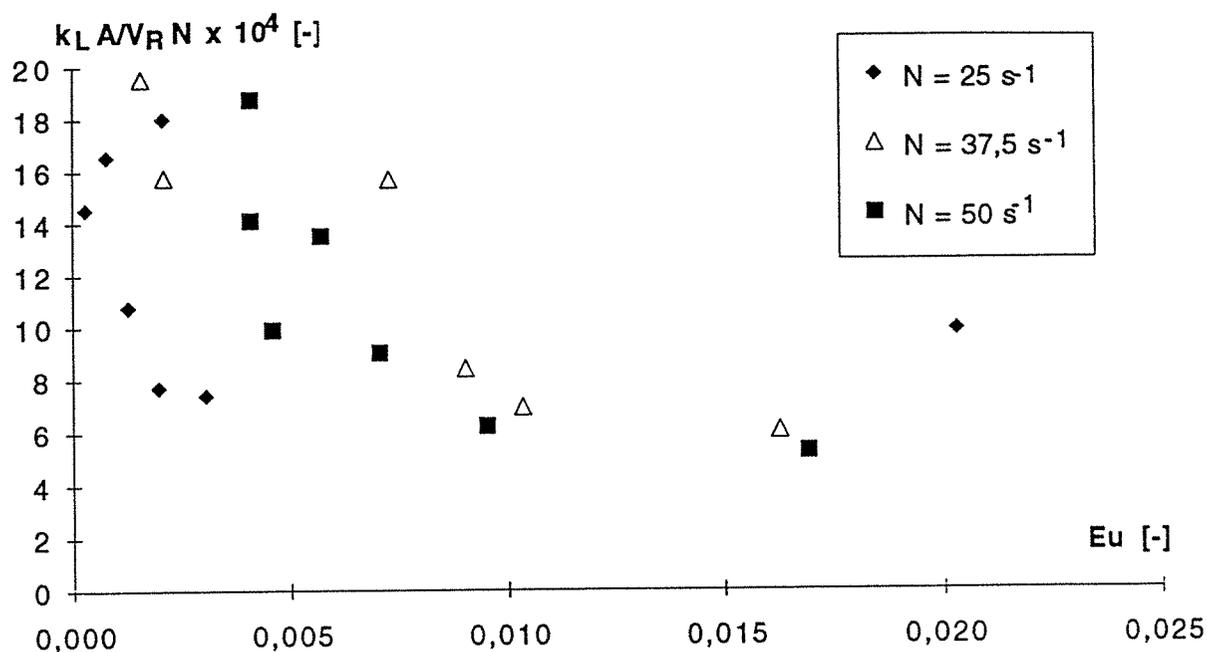


Figure II.17 : Evolution de $\frac{k_L A}{V_R N}$ en fonction du nombre d'Euler

Les points obtenus sont assez dispersés et peuvent difficilement être regroupés sur une même courbe, contrairement à ce que nous pouvions attendre d'une telle représentation; pour les 3 valeurs de N étudiées, les points décrivent cependant des courbes d'allure sensiblement identique et se situent dans un même intervalle du nombre d'Euler. D'autre part, la décroissance de $\frac{k_L A}{V_R N}$ observée entre les très faibles valeurs de Eu et les valeurs plus élevées semble plus progressive à 37,5 s⁻¹ et à 50 s⁻¹ qu'à 25 s⁻¹.

La solution liquide utilisée lors des manipulations étant non-coalescente, les bulles de gaz sont nombreuses et persistantes d'un régime de film à l'autre; de ce fait, l'aire interfaciale conserve une valeur élevée sur une large plage de Eu, ce qui contribue à une décroissance de $k_L A$ progressive. Ce phénomène est exacerbé par l'augmentation de la vitesse de rotation qui favorise le "moussage" du liquide. Nous pouvons ainsi expliquer l'allure des courbes et les différences observées en fonction de N.

II44. Absorption d'oxygène dans une solution aqueuse d'hydrazine

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Pascal Hoffmann, étudiant de l'Université de Karlsruhe, dans le cadre de son "Diplomarbeit".

II441. Choix de la technique

C'est en 1978 que Zlokarnik a proposé d'utiliser l'oxydation de l'hydrazine comme méthode de détermination des coefficients de transfert de matière côté liquide. C'est une technique fort originale qui permet de déterminer le flux d'absorption de l'oxygène grâce au débit de consommation d'hydrazine. Ainsi, Zlokarnik (1978) a utilisé un réacteur agité, ouvert au gaz et fermé au liquide. En injectant un débit constant d'hydrazine dans le réacteur, il lui a été possible de régler la concentration en oxygène dissous au sein du liquide (qui était saturé au départ) et de la maintenir constante. De plus, il a fait circuler de l'air ambiant (à teneur évidemment constante en oxygène) au-dessus de la phase liquide. Par conséquent, à l'état stationnaire, il en a conclu que le flux molaire d'hydrazine introduit dans le réacteur était égal au flux molaire d'oxygène absorbé dans la solution, ce qui a permis d'écrire, en supposant le réacteur parfaitement agité :

$$\Phi_{O_2} = \Phi_{Hyd} = Q_{Hyd} C_{Hyd} = k_L A (C_{O_2}^* - C_{O_2}^\infty) \quad (II.59)$$

D'où la détermination aisée de $k_L A$ suivant ce mode opératoire. D'autres auteurs ont également utilisé cette technique pour déterminer $k_L A$ (Weiland et al. (1981), Onken et al. (1985)).

Dans le cas du réacteur centrifuge, il a été impossible d'appliquer cette méthode sans y faire quelques aménagements; les raisons en sont les suivantes :

- d'une part, le dispositif expérimental ne nous permet pas de fonctionner en circuit fermé au niveau du liquide car le bac d'alimentation du réacteur est maintenu sous pression et nous ne pouvons, par conséquent, y introduire le liquide provenant de la sortie du contacteur. De plus, nous n'aurions pas pu réaliser la mesure de concentration en oxygène dissous au sein même du film liquide "centrifuge".

- d'autre part, nous ne pouvons pas réaliser d'expérience en maintenant constante la concentration en oxygène dissous à la fois à l'entrée et à la sortie du réacteur (ce qui aurait été équivalent aux manipulations de Zlokarnik (1978)) à cause des grandes quantités de

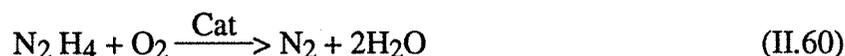
liquide employées (temps d'oxygénation du liquide dans le bac de stockage trop important, maintien de la concentration impossible jusqu'au réacteur).

Nous avons, par conséquent, procédé de la manière suivante : la solution était désoxygénée dans le bac de stockage par barbotage à l'azote; juste avant le module d'entrée du réacteur centrifuge, la solution d'hydrazine était introduite avec un débit constant puis, en sortie du réacteur, la concentration en oxygène dissous était contrôlée par une sonde à oxygène (identique à celle utilisée dans le paragraphe II42.) reliée à un enregistreur. Le débit d'hydrazine a été choisi afin d'obtenir une concentration en oxygène dissous à la sortie comprise entre 50 et 70% de la concentration de saturation.

Le bilan massique effectué par Zlokarnik (1978) n'est plus valable dans nos conditions de travail et il s'avère que le flux molaire global d'oxygène est égal au flux molaire d'oxygène absorbé par absorption physique et mesuré par la sonde à oxygène auquel s'ajoute le flux molaire d'oxygène consommé par l'hydrazine et que nous considérons égal au flux molaire d'hydrazine (réaction équimolaire) (éqn. (II.21) du paragraphe II221.).

II442. Réactions mises en oeuvre

L'hydrazine réagit avec l'oxygène sous certaines conditions, d'après la réaction :



La cinétique de cette réaction est complexe et est fortement influencée par le catalyseur et le pH de la solution.

Le catalyseur proposé à l'origine par Zlokarnik (1978) était le sulfate de cuivre (CuSO_4) à un pH de 11-12. Cependant, ce catalyseur présentait quelques inconvénients (réduction locale du Cu(II) en Cu(I) et précipitation du Cu_2O aux endroits où la concentration en oxygène était trop faible). C'est ainsi que Weiland et al. (1981, 1986) et Sick (1985) proposèrent l'utilisation d'un agent complexant des ions cuivriques pour éviter la précipitation des oxydes ou des hydroxydes; ils recommandèrent l'utilisation du tetraphtalocyanine de cuivre. Lara Marquez (1992) ne remarqua aucune activité catalytique de ce composé pour l'oxydation de l'hydrazine malgré le nombre d'échantillons acheté et essayé (Wagnerova et al. (1973) avait fait des observations semblables). Après de nombreux essais d'autres composés cuivriques, son choix se porta sur l'utilisation de chlorure de cuivre (CuCl_2) dans une solution tampon ammoniacquée ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$) en raison de la concentration élevée en NH_3 et de la désorption de cette espèce; selon ses

conclusions, il s'agirait d'un catalyseur bon marché et qui présente une bonne activité catalytique.

II443. Conditions opératoires

Finalement, nous avons opté pour une composition de la solution aqueuse semblable à celle utilisée par Lara Marquez (1992) dans ses travaux; sa composition est donnée dans le tableau II.9.

Cette solution a une coloration bleue due au complexe cuivrique.

L'hydrazine, injectée en continu grâce à une pompe volumétrique (voir schéma de l'installation, Fig. II.18), a été préparée à partir d'hydrazine hydratée diluée dans une solution d'acide chlorhydrique.

Les concentrations en N_2H_4 ont été déterminées :

- soit par iodométrie (voir annexe AII.2) dans le bac d'alimentation
- soit par spectroscopie lorsque les concentrations devenaient faibles (inférieures à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) en sortie du réacteur.

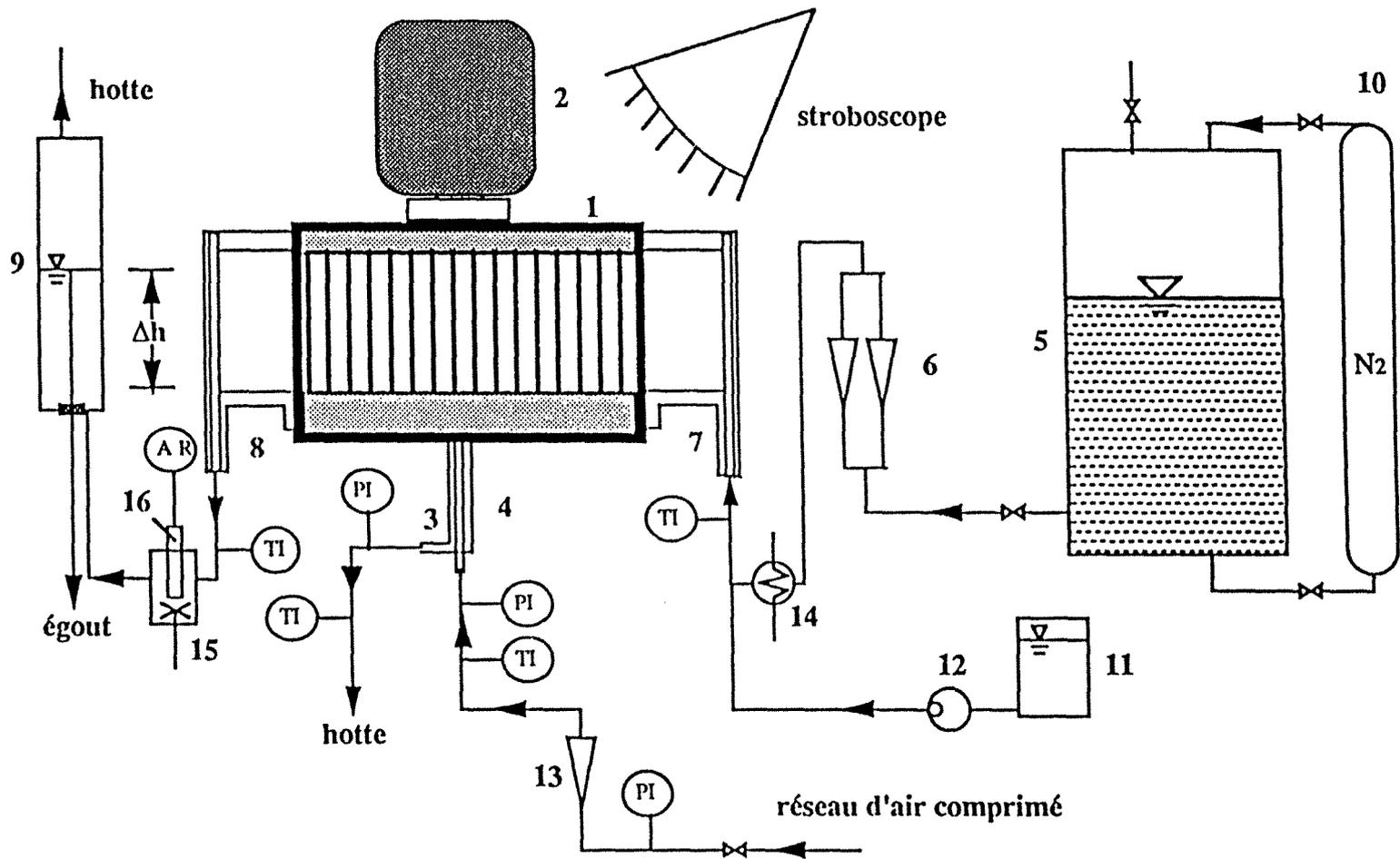
La concentration initiale et le débit d'hydrazine dépendaient des conditions de sortie que nous voulions imposer. Nous avons rassemblé les débits et les températures relevés lors des expériences dans le tableau II.9 :

	PHASE LIQUIDE	PHASE GAZEUSE
Débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	$1,17 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-5}$
Concentration	- 100 mol.m^{-3} de NH_4OH - 50 mol.m^{-3} de NH_4Cl) (tampon) - 0,5 mol.m^{-3} de CuCl_2 (catalyseur)	21% volumique
Température (K)	291 à 298	292 à 293
pH	9,4	-

Tableau II.9 : Concentrations, débits, températures et pH des expériences d'absorption de l'oxygène de l'air dans une solution d'hydrazine

On trouvera le schéma de l'installation sur la figure II.18 : on peut noter la présence du dispositif d'injection de l'hydrazine (11 et 12 sur la figure) ainsi que le petit réservoir agité (15) dans lequel plongeait la sonde à oxygène (16) en sortie du réacteur et qui nous permettait de suivre en continu la concentration en oxygène dissous.

Figure II.18 : Schéma de l'installation utilisée pour les expériences d'absorption d'oxygène dans une solution aqueuse d'hydrazine



- | | | | |
|-----------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| légende: | 1: réacteur | 9: cylindre de contre-pression | (TI) indicateur de température |
| | 2: moteur électrique | 10: bouteille d'azote | (PI) indicateur de pression |
| | 3: entrée gaz | 11: récipient d'hydrazine | (AR) enregistreur |
| | 4: sortie gaz | 12: pompe doseuse | |
| | 5: bac de stockage | 13: débitmètre | |
| | 6: rotamètre | 14: échangeur de chaleur | |
| | 7: entrée liquide | 15: agitateur magnétique | |
| | 8: sortie liquide | 16: sonde à oxygène | |

II444. Expression du flux expérimental

Comme nous l'avons vu, le flux d'absorption peut s'écrire :

$$\Phi_{O_2} = \Phi_{O_2\text{phys}} + \Phi_{\text{Hyd}} \quad (\text{II.61})$$

Nous nous sommes placés en régime de réaction lente afin de nous affranchir des problèmes de cinétique; en effet, celle-ci est trop peu connue pour que nous puissions l'utiliser dans de bonnes conditions (seule étude : Lara Marquez (1992)).

On peut tout d'abord se demander si l'absorption physique de l'oxygène dans la solution tampon est équivalente à celle de l'oxygène dans l'eau. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé la mesure du coefficient spécifique de transfert dans les deux solutions. Nous avons tracé le graphe représentant $k_L A$ en fonction de ΔP pour une vitesse de rotation du rotor et des débits de gaz et de liquides fixés (Fig. II.19). On s'aperçoit que la solution tampon n'a aucune influence sur l'absorption de l'oxygène (ce qui est logique étant donné la faible valeur de la force ionique de la solution utilisée). Le flux d'oxygène par absorption physique peut donc être considéré comme étant égal à celui que nous avons mesuré dans le paragraphe II42..

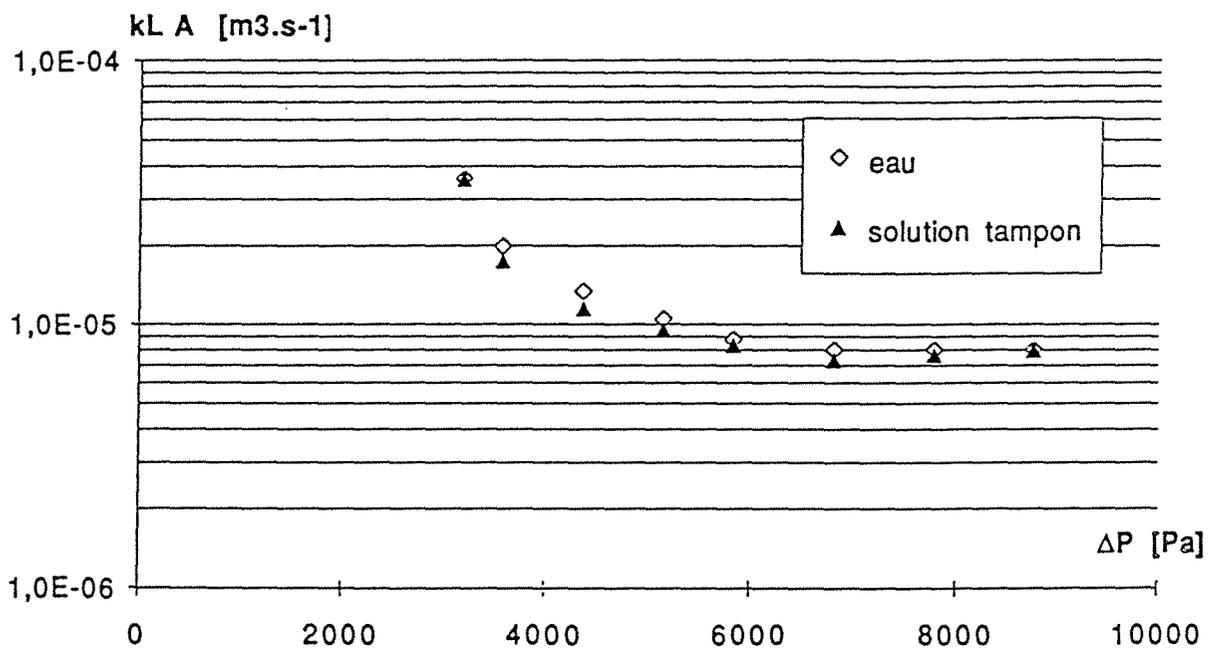


Figure II.19 : $k_L A$ en fonction de ΔP pour $N = 50 \text{ s}^{-1}$

D'autre part, le flux correspondant à la quantité d'O₂ ayant réagi avec l'hydrazine que nous avons appelé Φ_{hyd} peut être déterminé par un bilan massique sur l'hydrazine.

$$\Phi_{\text{Hyd}} = Q_{\text{Hyd}} C_{\text{Hyd}^e} - (Q_L + Q_{\text{Hyd}}) C_{\text{Hyd}^s} \quad (\text{II.62})$$

où C_{Hyd^e} est la concentration en hydrazine dans le bac d'alimentation de la pompe volumétrique. On peut négliger Q_{Hyd} devant Q_L , on obtient alors :

$$\Phi_{\text{Hyd}} = Q_{\text{Hyd}} C_{\text{Hyd}^e} - Q_L C_{\text{Hyd}^s} \quad (\text{II.63})$$

En effectuant les mêmes approximations que dans le cas de l'absorption physique de l'oxygène dans l'eau, c'est-à-dire $y_{\text{O}_2^e} = y_{\text{O}_2^s}$ et $P_{\text{Ai}} = P_{\text{atm}}$, et en utilisant la relation (II.21), on arrive à l'expression de $k_L A$:

$$k_L A = Q_L \frac{(x_{\text{O}_2^s} - x_{\text{O}_2^e}) + \left(\frac{Q_{\text{Hyd}}}{Q_L} C_{\text{Hyd}^e} - C_{\text{Hyd}^s} \right) \frac{H_e}{0,21 P_{\text{atm}}}}{1 - x_{\text{O}_2^s}} \quad (\text{II.64})$$

$x_{\text{O}_2^e}$ et $x_{\text{O}_2^s}$ sont définis d'après le système d'équation (II.42) du paragraphe II422..

Les concentrations en oxygène dissous ont été obtenues grâce à la même sonde à oxygène que celle utilisée pour l'absorption de l'oxygène dans l'eau (cf. paragraphe II42.).

II445. Validation des résultats

Faute de bien connaître les caractéristiques cinétiques de la réaction employée, nous n'avons pu calculer le nombre de Hatta ainsi que le coefficient R comme dans le cas du paragraphe II43. Les conditions correspondant aux équations (II.15) et (II.16) du paragraphe II221., n'ont pu être vérifiées. Pour palier à ces difficultés, nous avons effectué quelques expériences en faisant varier la concentration de l'hydrazine et en mesurant les valeurs de $k_L A$ correspondantes : aucun changement n'a été remarqué dans la gamme que nous avons utilisé; par conséquent, le flux d'absorption n'a varié que proportionnellement à $(Q_{\text{Hyd}} C_{\text{Hyd}})$ et on peut affirmer que, comme la réaction n'a pas eu d'influence sur le transfert de matière, nous nous trouvons bien en régime de réaction lente avec un facteur d'accélération proche de 1.

II446. Résultats expérimentaux

Les résultats des mesures sont présentés en annexe AII.10.

Nous pouvons voir sur la figure II.20, l'évolution de $k_L A$ pour les trois vitesses de rotation du rotor en fonction de ΔP . On s'aperçoit tout d'abord que plus la vitesse de rotation est grande, plus les valeurs prises par $k_L A$ sont élevées. On remarque également un décalage des courbes vers les ΔP importants lorsque N augmente; de plus, on peut noter les grandes valeurs de $k_L A$ à ΔP faibles certainement dues aux aires interfaciales importantes.

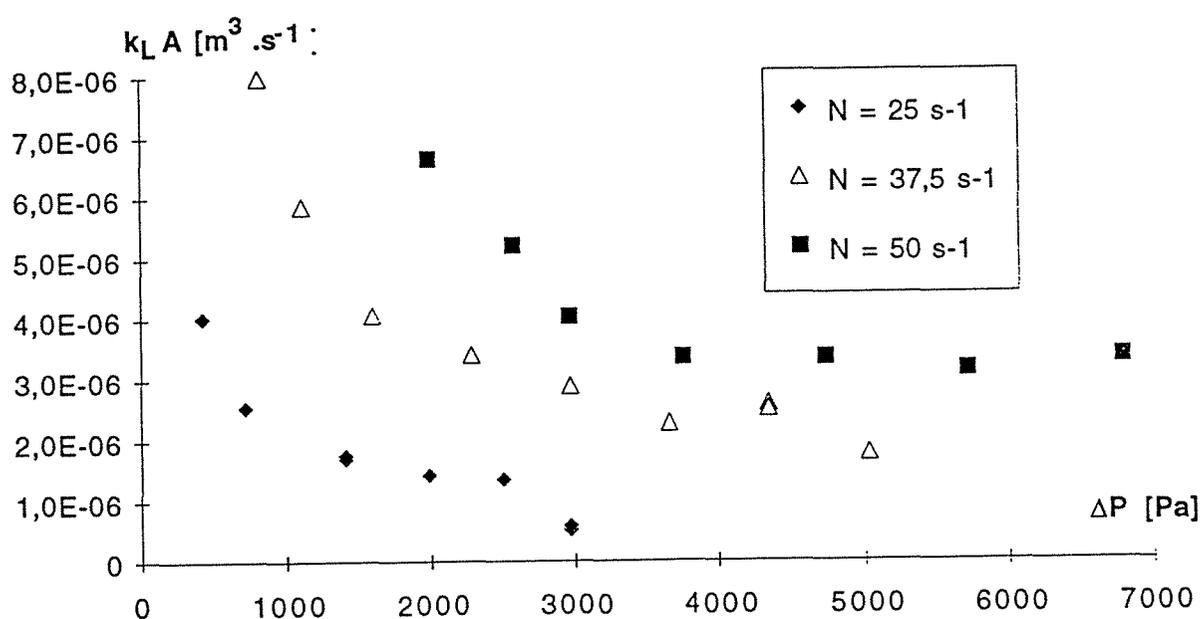


Figure II.20 : Evolution de $k_L A$ en fonction de ΔP pour trois vitesses de rotation du rotor

Cependant, contrairement à ce que nous avons observé jusqu'à présent, les valeurs de $k_L A$ ne semblent pas se stabiliser et se rejoindre pour les plus grandes valeurs de ΔP ; elles paraissent même, dans quelques cas (à 25 et 37,5 s^{-1}), décroître.

On peut enfin noter que les valeurs obtenues sont plus faibles que celles que nous avons lors de l'absorption physique de l'oxygène dans l'eau. Cependant, il faut mettre en avant le fait que les expériences utilisant l'hydrazine donnaient des concentrations en oxygène dissous comprises, en sortie, entre 40 et 70% de la saturation : l'utilisation de la sonde à oxygène pour les mesures a donc été bien moins génératrice d'erreurs que dans le cas de l'absorption physique où nous nous situons très proches de la saturation.

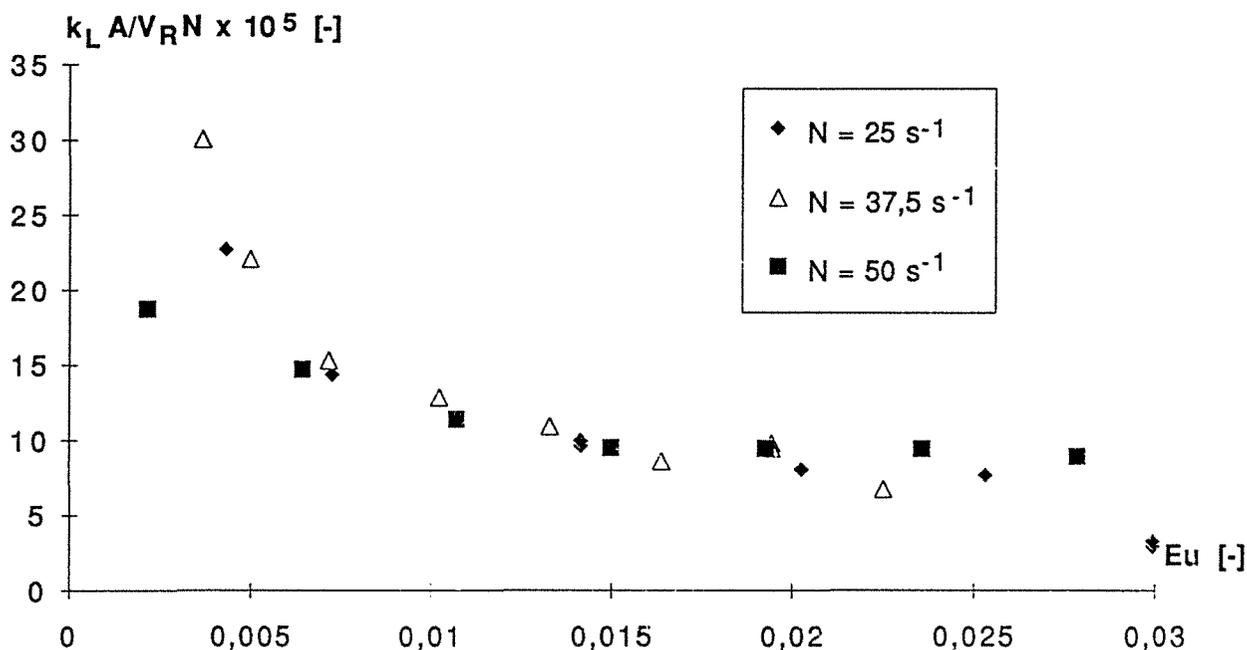


Figure II.21 : Evolution de $\frac{k_L A}{V_R N}$ en fonction du nombre d'Euler

Les points présentés sur la figure II.21 sont parfaitement regroupés sur une même courbe et l'intervalle d'étude du nombre d'Euler est semblable aux trois vitesses de rotation.

L'allure du graphe étant la même que celle des courbes observées sur la figure II.20, les commentaires sont identiques dans les deux cas.

II45. Oxydation des sulfites

Cette partie a été réalisée par Mokrani (1991). Elle est présentée en détail dans ses travaux. Nous nous contenterons ici d'en résumer le mode opératoire et les principaux résultats.

II451. Conditions opératoires

Elles sont rassemblées dans le tableau II.10; l'installation est du même type que celle présentée dans le chapitre I (Fig.I.1).

	PHASE LIQUIDE	PHASE GAZEUSE
Concentration	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 800 \text{ mol.m}^{-3}$ $0,25 < C_{\text{CO}_2\text{SO}_4} < 1 \text{ mol.m}^{-3}$	21% volumique
Débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	$3,33 \times 10^{-7}$	$6,67 \times 10^{-5}$ (TPN)
Température (K)	293 à 303	293 à 298
pH	8,5	-

Tableau II.10 : Concentrations, débits , températures et pH des expériences d'absorption de l'oxygène de l'air dans une solution de sulfites

II452. Réactions mises en oeuvre

Dans cette méthode, la réaction chimique est catalysée par le sulfate de cobalt suivant la réaction :



Dans les conditions opératoires utilisées (cf. tableau II.10), les ordres réactionnels, d'après Linek et Vacek (1981), sont égaux à :

- 2 par rapport à l'oxygène
- 0 par rapport aux sulfites
- 1 par rapport au cobalt

II453. Expression du flux expérimental

Un bilan massique en sulfite entre l'entrée et la sortie du réacteur permet d'avoir accès à la quantité d'oxygène absorbée par unité de temps; compte tenu de la stoechiométrie de la réaction (une mole d'O₂ oxyde 2 moles de sulfite) :

$$\Phi_{\text{O}_2} = 0,5 Q_L (C_{\text{SO}_3^{2-}}^s - C_{\text{SO}_3^{2-}}^e) \quad (\text{II.66})$$

La concentration en sulfite est mesurée par iodométrie (annexe AII.2).

Une combinaison de l'expression phénoménologique du flux (éqn. (II.23)) et de la relation (II.66) permet, en traçant la droite représentant $\Phi_{O_2}^2$ en fonction de la concentration en sulfate de cobalt, de trouver l'aire interfaciale A (pente) et une valeur de $k_L A$ (ordonnée à l'origine).

II454. Grandeurs physico-chimiques

Solubilité

$C_{O_2}^*$ est égale à $1,31 \times 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3}$ d'après les coefficients de Henry calculés par Laurent (1975).

Constante cinétique

La constante cinétique k_R a été déterminée expérimentalement par Mokrani (1991) (sa valeur à 25°C est $20,3 \cdot 10^3 \text{ (m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Diffusivité

La diffusivité de l'oxygène dissous dans une solution 0,8 M de sulfite à pH 8,5 varie de $1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 293 K, à $2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 303 K selon De Wall et Okeson (1966), d'après la loi de Nernst-Einstein.

II455. Validation des résultats

Les valeurs du nombre de Hatta ont été calculées à chaque manipulation : elles varient de 0,2 à 5,2 mais la plupart des résultats se trouvent bien entre 0,3 et 3 d'où la confirmation du régime de réaction intermédiaire.

II456. Résultats expérimentaux

On trouvera les résultats obtenus par cette méthode en annexe AII.11.

On peut voir l'évolution de $k_L A$ en fonction de ΔP sur la figure II.22. On remarque les mêmes tendances que pour la plupart des autres méthodes :

- $k_L A$ augmente quand N augmente,
- $k_L A$ se décale vers les ΔP les plus élevés quand N augmente,
- les valeurs de $k_L A$ sont grandes à faible ΔP puis chutent,
- à partir des régimes pauvres en bulles, $k_L A$ se stabilise (aux alentours de $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

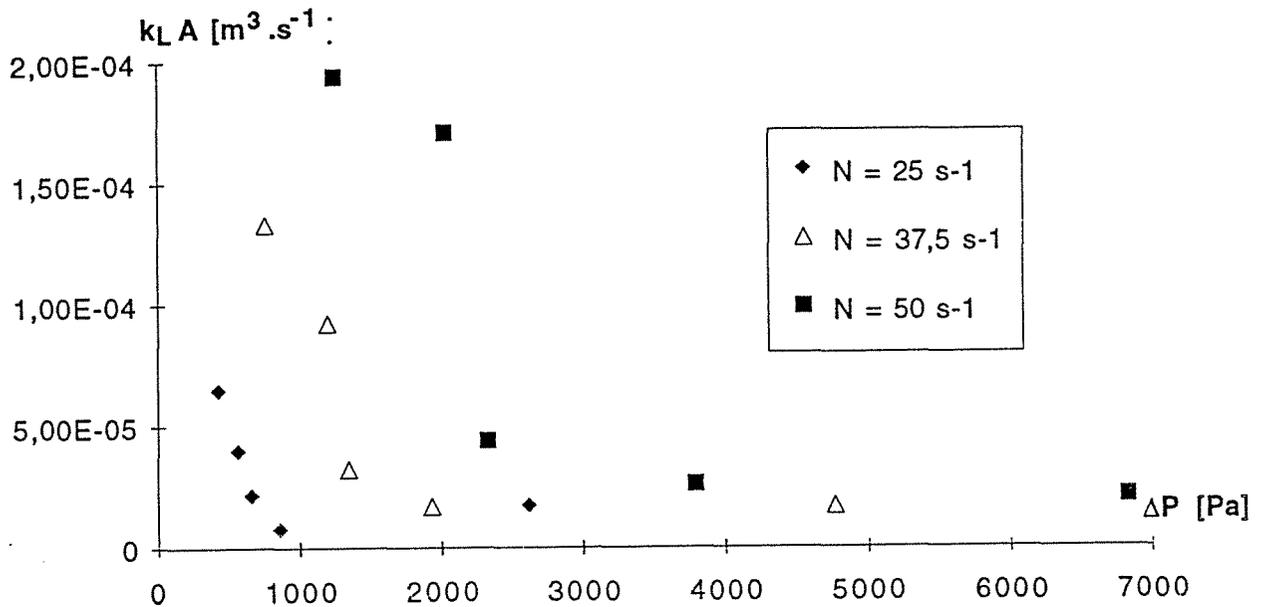


Figure II.22 : Evolution de $k_L A$ en fonction de ΔP pour trois vitesses de rotation du rotor

Ces phénomènes peuvent s'expliquer par le fait que la solution de sulfites est inhibitrice de coalescence, ce qui engendre de grandes aires interfaciales dans le cas de régimes riches en bulles. En effet, les très petites bulles remplies d'oxygène restent longtemps en contact avec la solution de sulfites (la réaction est intermédiaire) et participent activement à l'aire interfaciale. Par contre, lorsque l'épaisseur du film liquide augmente, les bulles se font plus rares et la valeur de $k_L A$ reste sensiblement constante quand ΔP varie.

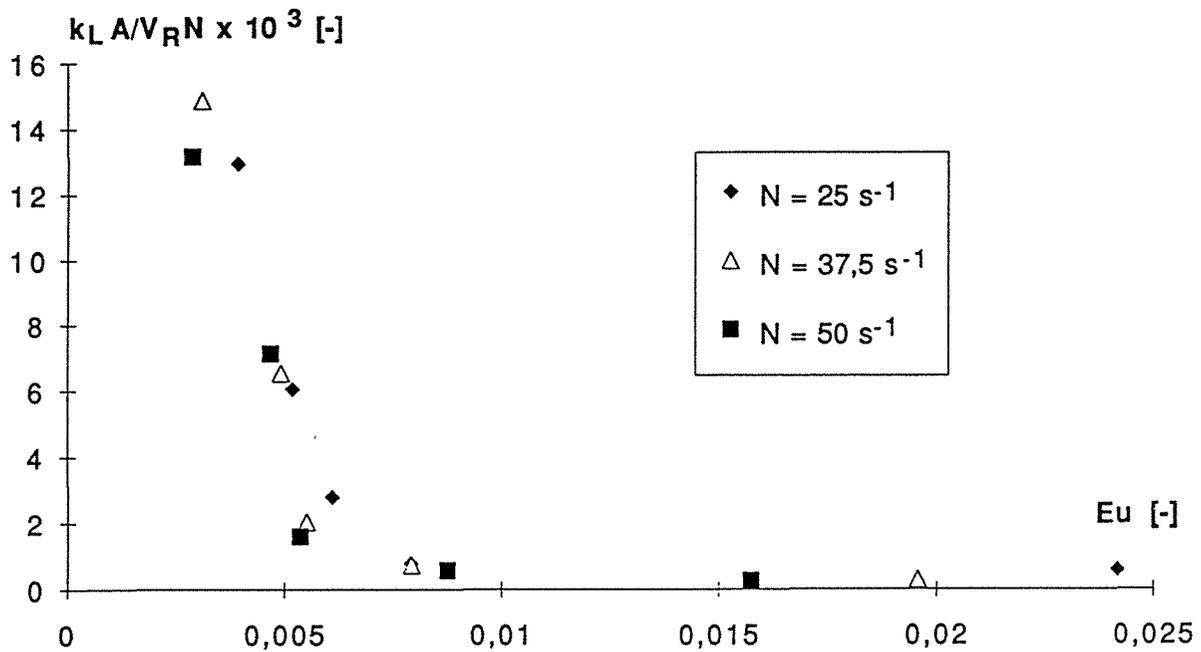


Figure II.23 : Evolution de $\frac{k_L A}{V_R N}$ en fonction du nombre d'Euler

On observe, sur la figure II.23, un relativement bon regroupement des valeurs; cependant, la plage de variation du nombre d'Euler est différente suivant N (à 50 s^{-1} , Eu varie de 0,005 à 0,017 alors qu'à 25 s^{-1} , les valeurs d' Eu sont comprises entre 0,004 et 0,03).

Il est intéressant de comparer les figures II.21 et II.23 relatives aux solutions respectives d'hydrazine et de sulfites, la première étant coalescente alors que la seconde est inhibitrice de coalescence. Cela se traduit par une décroissance plus abrupte de $\frac{k_L A}{V_R N}$ en fonction d' Eu dans le cas des sulfites due à la disparition de la mousse quand Eu augmente, alors que, comme cela a été dit précédemment, la présence de mousse exacerbe la contribution de l'aire interfaciale A dans le produit $k_L A$.

L'aire interfaciale

La méthode employée par Mokrani (1991) nous a permis également d'avoir accès à l'aire interfaciale A . Une corrélation a été établie par Mokrani, donnant la variation du rapport de l'aire interfaciale normée par l'aire géométrique sur le volume de liquide normée par le volume de réacteur en fonction d' Eu . Cependant, les définitions et les références

utilisées par l'auteur au niveau du nombre d'Euler et du volume de liquide adimensionnel n'ont pas été conservées (voir chapitre I sur l'hydrodynamique).

Intéressons-nous tout d'abord à la variation de A en fonction de ΔP et de N (Fig. II.24).

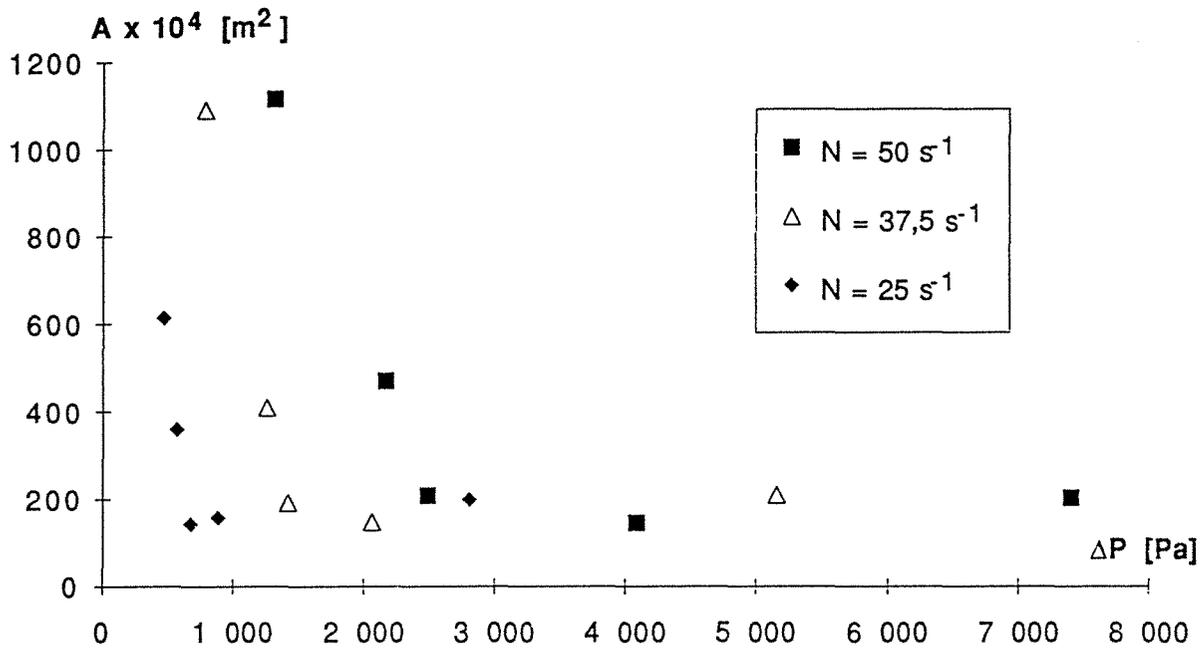


Figure II.24 : Evolution de A en fonction de ΔP

Pour les 3 vitesses de rotation, on remarque une rupture de pente des courbes à partir du régime de film hétérogène. Les grandes valeurs de A correspondent au film mince riche en bulles, puis, au fur et à mesure que les bulles de gaz se raréfient dans le film, A diminue; enfin, au moment où la mousse disparaît et ne joue plus son rôle d'"amplificateur" d'aire interfaciale, A chute puis se stabilise à une valeur correspondant au régime de film épais.

Nous avons également représenté une aire interfaciale adimensionnelle ($\frac{A}{2\pi RH}$) en fonction du nombre d'Euler (Fig. II.25).

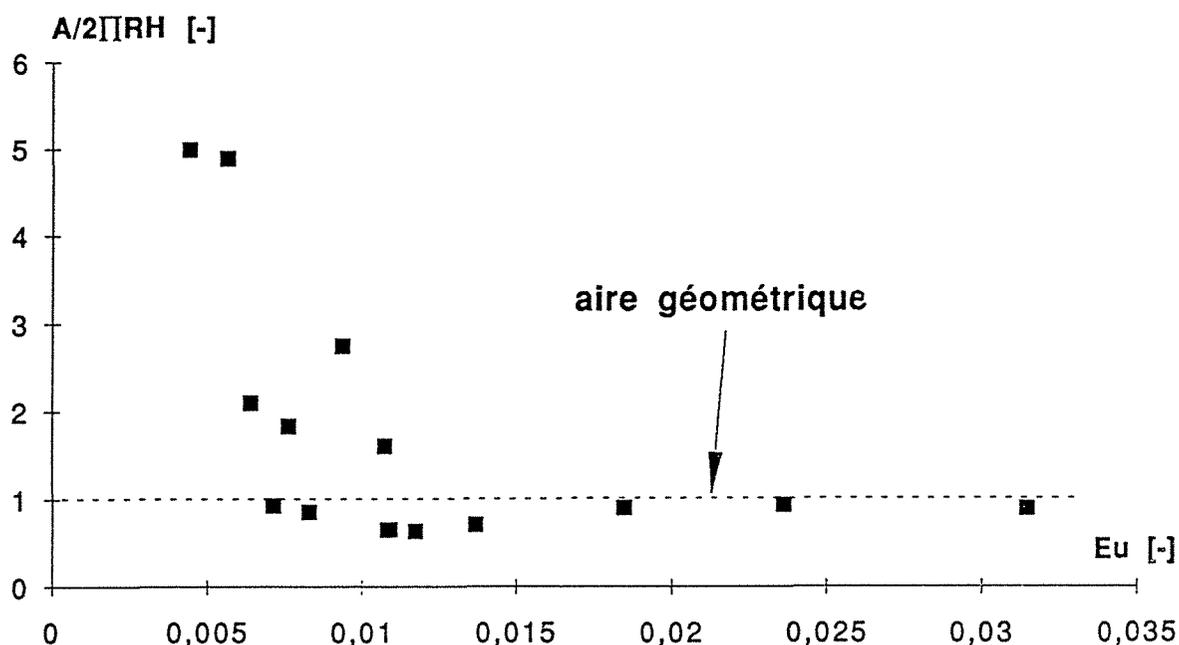


Figure II.25 : Evolution de $\frac{A}{2\pi RH}$ en fonction d'Eu

Les points sont relativement bien regroupés sur une courbe dont l'allure est semblable à celles de la figure II.24. A partir d'une valeur d'Euler d'environ 0,011, l'aire interfaciale devient constante et très proche de l'aire géométrique.

II46. Comparaison des différentes techniques utilisées pour déterminer $k_L A$

II461. Synthèse et commentaires des résultats

Avant de débiter ce paragraphe, nous rappellerons que les résultats obtenus par absorption physique de l'oxygène dans l'eau ne seront pas pris en compte dans ce qui suit, pour les raisons invoquées lors de la présentation de ces manipulations.

Intéressons-nous tout d'abord à l'évolution du coefficient spécifique de transfert de matière côté liquide, $k_L A$, en fonction de la contre-pression ΔP (Fig. II.26 à II.28). Nous avons essayé de corriger le fait que les systèmes gaz-liquide employés étaient différents, donc difficiles à comparer tels quels, en multipliant les valeurs de $k_L A$ obtenues par un facteur tenant compte de la diffusivité des gaz.

Le facteur utilisé, issu de la théorie du renouvellement de surface, est le suivant :

$$\sqrt{\left(\frac{D_A}{D_{O_2}}\right)_{25^\circ\text{C}}}$$

Il a été calculé à 25°C (température moyenne des expériences réalisées). D_A et D_{O_2} sont respectivement la diffusivité du gaz A dans le liquide correspondant et la diffusivité de l'oxygène dans l'eau. Loin d'être idéal, ce coefficient permet de comparer des valeurs en quelque sorte normées de $k_L A$. On trouvera les valeurs de ces coefficients de diffusivité en annexe AII.12.

Le tableau II.11 rassemble les facteurs obtenus :

Systèmes	SO ₂ - H ₂ SO ₄	CO ₂ - carbonates	O ₂ - hydrazine	O ₂ - sulfites
$\sqrt{\left(\frac{D_A}{D_{O_2}}\right)_{25^\circ\text{C}}}$	0,786	0,815	1,023	0,917

Tableau II.11 : Coefficient correcteur de diffusivité

On ne remarque pas de différences très grandes, ce qui peut s'expliquer par le fait que les liquides sont tous des solutions aqueuses.

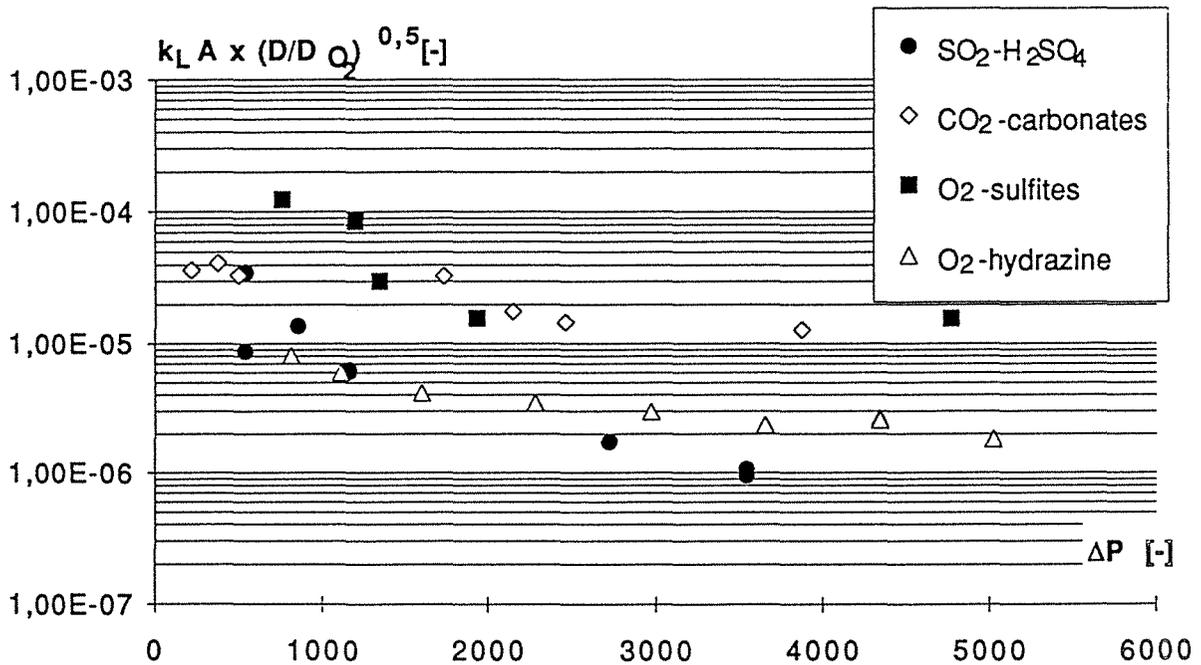


Figure II.26 : Evolution de $k_L A$ normé en fonction de ΔP à une vitesse de rotation de 50 s^{-1}

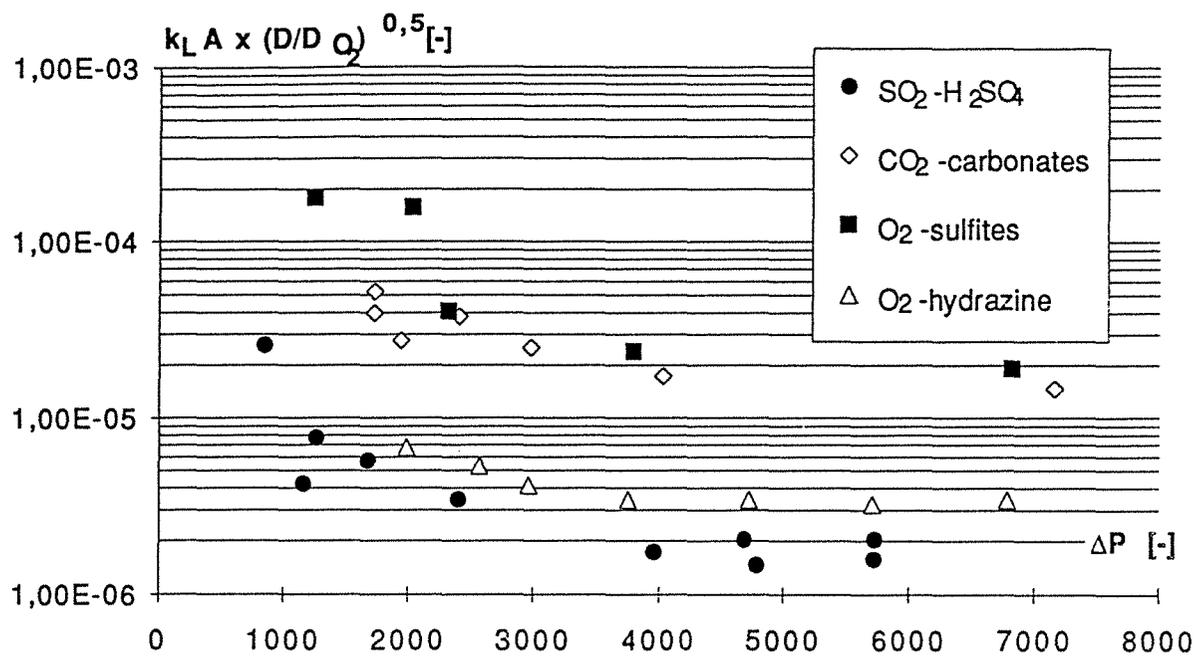


Figure II.27 : Evolution de $k_L A$ normé en fonction de ΔP
à une vitesse de rotation de $37,5 \text{ s}^{-1}$

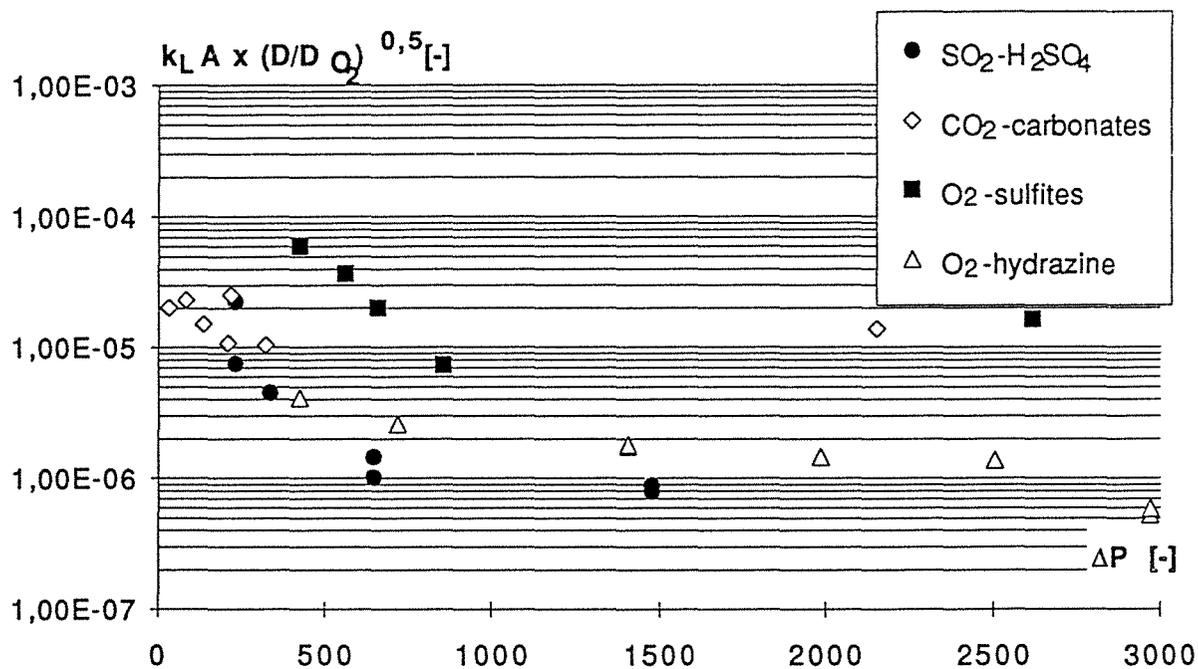


Figure II.28 : Evolution de $k_L A$ normé en fonction de ΔP
à une vitesse de rotation de 25 s^{-1}

Sur la figure II.26, nous pouvons remarquer, comme aux autres vitesses de rotation que nous avons étudiées, que les valeurs de $k_L A$ aux faibles ΔP sont élevées puis décroissent suivant les systèmes utilisés, plus ou moins rapidement, jusqu'à atteindre une valeur qui se stabilise. Comme nous l'avons déjà vu, c'est à ces contre-pressions que l'on rencontre les films liquides les plus riches en bulles. Plus les liquides sont coalescents et moins les bulles sont fines. Nous pouvons voir, sur la figure II.26, que ce phénomène influence les valeurs de $k_L A$ et surtout de A puisque les liquides coalescents (solution aqueuse d'hydrazine et d'acide sulfurique (1M)) sont situés dans un domaine de $k_L A$ plus faible que les liquides non coalescents (solution aqueuse de carbonate (0,2M), bicarbonates (0,6M) et hypochlorite de sodium (0,015M) et de sulfites (0,8M)); il semble même que l'on puisse regrouper les résultats en "deux classes" :

- comportement coalescent de la solution liquide.
- comportement non coalescent de la solution liquide.

Sur les figures II.27 et II.28, les écarts entre ces deux classes semblent cependant moins nettes et l'on peut voir des interférences entre les résultats obtenus par absorption de CO_2 dans une solution de carbonates - bicarbonates et ceux provenant de l'absorption de O_2 dans une solution d' H_2SO_4 . La vitesse de rotation du rotor paraît jouer, là encore, un rôle important dans la fluctuation des valeurs de $k_L A$, mais nous essayerons de découpler cette influence en divisant $k_L A$ par $V_R N$ (voir figure II.30).

Attardons-nous maintenant sur l'influence de la taille des bulles sur les valeurs de $k_L A$. Quelques études intéressantes ont été menées sur ce sujet : Hassan et Robinson (1980) ont travaillé sur un réacteur parfaitement agité et concluent que l'augmentation de la concentration en ions d'une solution aqueuse implique une diminution de la taille des bulles ainsi que leur fréquence de coalescence (ces résultats sont corroborés par ceux de Thibault et al. (1990)); de plus, ils prétendent que la présence de ces bulles non coalescentes augmente la force motrice pour le transfert de matière.

Tufano et al. (1992) vont plus loin car, obtenant des valeurs de k_L et du diamètre des bulles faibles et de grands $k_L a$, ils en déduisent que la force ionique et l'ajout de surfactant stabilisent les petites bulles (car leur coalescence est empêchée) et que les grandes valeurs de $k_L a$ sont dues à des k_L petites et à des valeurs de a très élevées. Ceci confirme ce que nous avons trouvé sur l'évolution de A en fonction de la contre-pression.

D'autres études ont été entreprises afin de déterminer l'influence de la taille des bulles sur le $k_L A$ dans des colonnes à bulles : Grund et Schumpe (1992) ont découvert, en réalisant l'absorption dynamique de l'oxygène dans l'eau, qu'une grande partie de la valeur du $k_L A$ était induite par la quantité de bulles de petit diamètre; ils ont comparé leur $k_L a$

expérimental à un $k_L a$ calculé grâce à la relation : $\varepsilon_{G,s} \left(\frac{k_L a}{\varepsilon_G} \right)_{\text{hom}}$ où $\varepsilon_{G,s}$ est la rétention due aux petites bulles à des grandes vitesses ascendantes de gaz et où le second terme est déterminé dans des conditions homogènes de taille de bulles (ε_G est la rétention gazeuse).

Müller et Davidson (1992), dans le même type de réacteur, ont réalisé l'oxydation de l'eau oxygénée (H_2O_2) en présence de CMC et attribuent aux bulles de faible diamètre une contribution de 20 à 50% dans la valeur de $k_L a$.

Ces conclusions ne peuvent, bien entendu, pas être directement appliquées aux résultats obtenus dans le réacteur à film centrifuge car les colonnes à bulles utilisent une technique de contact gaz-liquide différente; cependant, la présence de bulles dans le réacteur à film centrifuge peut justifier une telle analogie et les conclusions des études des auteurs précédents sur l'influence des petites bulles peuvent expliquer le fait que les valeurs de $k_L A$ obtenues avec des liquides non coalescents, donc où les bulles qui sont de faible taille sont en grande quantité, soient supérieures à celles obtenues avec des liquides coalescents.

Mais ces tentatives d'explications, valables pour des faibles ΔP dans des régimes de films riches en bulles, semblent ne pas être validées lorsque l'on augmente ΔP et que le film s'épaissit jusqu'à devenir exempt de bulles. Dans ce domaine de fonctionnement, les phénomènes de coalescence ne devraient plus intervenir et les valeurs de $k_L A$ devraient se rejoindre; or, ce n'est pas ce que nous observons (si ce n'est, peut-être, pour les "carbonates" et les "sulfites"). Cela prouve donc que, bien que prépondérante, la coalescence n'est pas le seul critère à étudier pour expliquer les divergences entre les méthodes. La force ionique est peut-être également très importante, comme le pense Tufano et al. (1992); une étude sérieuse de l'évolution de $k_L A$ en fonction de la force ionique, c'est-à-dire utilisant plus de quatre solutions liquides, serait intéressante.

Ces phénomènes semblent renforcés du fait du rotor car nous avons observé l'augmentation de la valeur de $k_L A$ avec celle de la vitesse de rotation du rotor. Koestier et Thoenes (1972) indiquent que, dans un réacteur agité, l'augmentation de la vitesse d'agitation diminue la taille des bulles. Cela peut être une explication de ce que nous observons car la taille des bulles diminuant fait augmenter la valeur de $k_L A$.

Le dernier phénomène observé sur les courbes tracées tout au long de ce chapitre est un décalage vers les ΔP plus élevés lorsque N augmente. Nous pensons que cela est dû au fait que la force centrifuge augmentant avec N oblige, pour maintenir l'épaisseur du film, à augmenter la contre-pression que nous appliquons en sortie liquide du réacteur.

Un autre point à soulever est celui des erreurs provoquées par l'utilisation des différentes méthodes. Comme nous l'avons vu, l'utilisation d'une sonde à oxygène peut conduire à obtenir des résultats peu sûrs dans le cas de l'absorption de l'oxygène dans l'eau.

Même une méthode très largement employée comme celle de l'oxydation des sulfites peut prêter à bon nombre d'incertitude. Van't Riet (1979) explique que la cinétique de cette réaction est très difficile à déterminer et est fortement dépendante de la pureté des produits utilisés (sulfites et sulfate de cobalt). Il conclut son article en écrivant que les résultats de $k_L A$ obtenus grâce à cette méthode ne sont applicables qu'au liquide utilisé et ne peuvent être étendus à d'autres liquides non visqueux. D'où l'intérêt de mener des études de détermination de $k_L A$ avec d'autres systèmes (ce que très peu de chercheurs font).

De même, Thibault et al. (1990) indique qu'avec cette méthode, on obtient de grandes valeurs de $k_L A$ par rapport à l'absorption de l'oxygène dans l'eau à cause, d'une part, du fort état ionique de la solution et, d'autre part, de l'accélération due à la réaction chimique. D'après Thibault et al. (1990), cette accélération est très sensible à la concentration en catalyseur et un surplus de celui-ci peut entraîner un changement de régime de réaction (évolution exponentielle de $k_L A$ en fonction de C_{Co}) et donc une modification des bilans et des hypothèses à effectuer. On voit donc que même la plus usitée des méthodes peut être source de nombreuses inexactitudes.

II462. Essais de corrélations

Tout au long de ce chapitre, nous avons présenté des corrélations, obtenues en essayant de modifier nos résultats de façon à les rendre adimensionnels.

Ainsi $k_L A$ ($m^3.s^{-1}$) a été divisé par le volume du réacteur V_R (m^3) puis par N (s^{-1}) pour avoir une expression adimensionnelle qui ne tient compte que d'un paramètre prépondérant : la vitesse de rotation du rotor (dont l'importance est décrite précédemment).

Une représentation de $\left(\frac{k_L A}{V_R N}\right)$ normé par $\sqrt{\left(\frac{D_A}{D_{O_2}}\right)_{25^\circ C}}$ en fonction du nombre d'Euler qui, lui, prend en compte les effets de pesanteur par rapport aux effets centrifuges, sera effectuée ultérieurement (Fig. II.30).

Avant de présenter ces courbes, nous pouvons essayer, pour les deux systèmes coalescents étudiés, de rendre adimensionnel $k_L A$ en divisant ses valeurs toujours par N mais également par le volume de liquide V_L qui est, en fait, plus significatif que V_R car indicatif du type de film dans le réacteur à film centrifuge (voir figure II.29). Nous ne

pouvons malheureusement pas étendre cette étude aux autres systèmes utilisés car V_L a été déterminé en réalisant un traçage dans de l'eau (Chapitre I), liquide lui-même coalescent, et qu'il serait incongru d'utiliser ces résultats pour des solutions liquides qui n'auraient pas des caractéristiques semblables.

Voici les courbes obtenues (Fig. II.29) pour les systèmes coalescents, mis à part l'absorption d' O_2 dans H_2O , $\left(\frac{k_L A}{V_L N}\right)$ ayant été corrigé par $\sqrt{\frac{D_A}{D_{O_2}}}$.

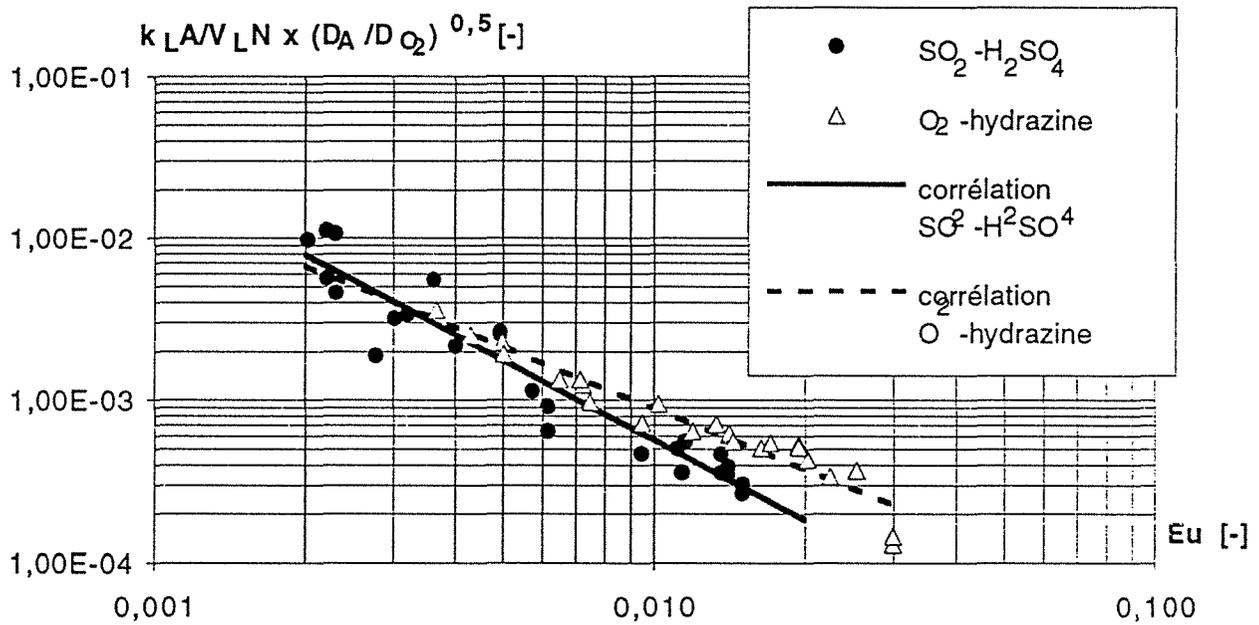


Figure II.29: Corrélations obtenues pour les méthodes utilisant des solutions coalescentes pour la détermination de $k_L a$

Le tableau II.12 regroupe les équations correspondant à ces droites :

Méthode	Gamme d'Eu	Corrélation	Coefficient de corrélation
$SO_2 - H_2SO_4$	2 à 15×10^{-3}	$\left(\frac{k_L A}{V_L N}\right) \times \left(\frac{D_A}{D_{O_2}}\right)^{0,5} = 3,1 \times 10^{-7} Eu^{-1,63}$	0,96
$O_2 - hydrazine$	4 à 25×10^{-3}	$\left(\frac{k_L A}{V_L N}\right) \times \left(\frac{D_A}{D_{O_2}}\right)^{0,5} = 2,8 \times 10^{-6} Eu^{-1,25}$	0,98

Tableau II.12 : Corrélations de $\left(\frac{k_L A}{V_L N}\right)$ en fonction du nombre d'Euler pour les techniques utilisant un liquide coalescent

Les deux méthodes utilisant des fluides coalescents sont relativement proches. Les coefficients de corrélation montrent que les points expérimentaux restent relativement dispersés autour des droites de corrélation.

On peut voir sur la figure II.30, tous les résultats obtenus en représentant $\left(\frac{k_L A}{V_R N}\right)$ en fonction du nombre d'Euler et corrigé par le rapport des diffusivités $\sqrt{\frac{D_A}{D_{O_2}}}$. La représentation du coefficient de transfert de matière côté liquide rapporté au volume de réacteur est préconisé par de nombreux auteurs; elle a également été réalisée par Mokrani (1991).

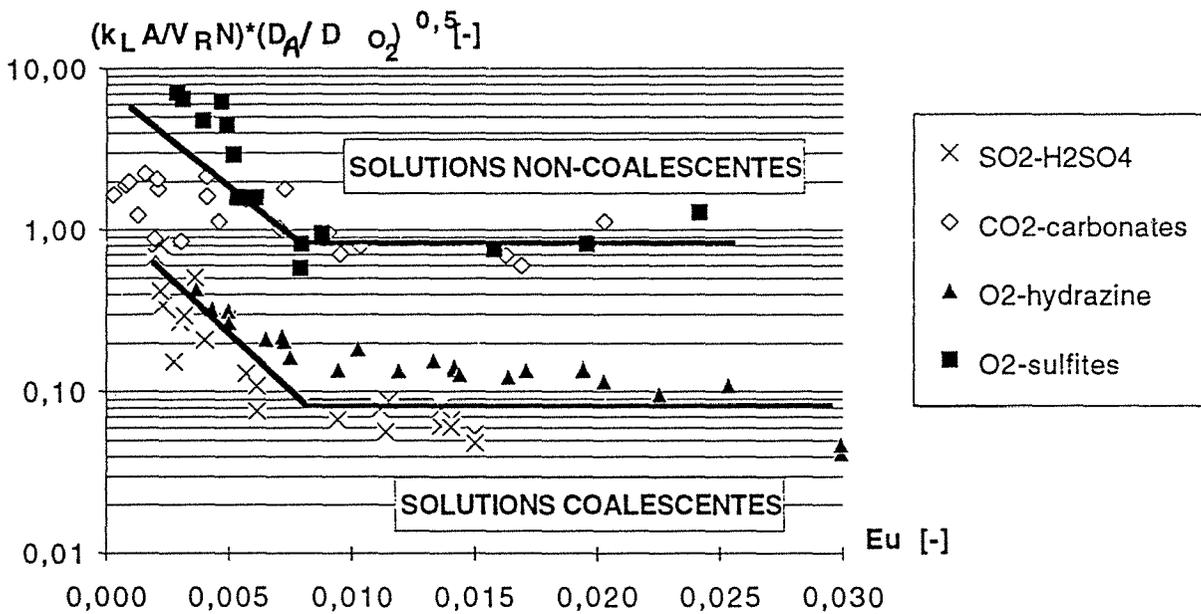


Figure II.30: $\left(\frac{k_L A}{V_R N}\right)$ corrigé en fonction du nombre d'Euler

On retrouve sur ce graphe le rapprochement entre comportement coalescent et comportement non coalescent des solutions. Les segments de droites tracés sont simplement indicatifs d'une allure générale : tout d'abord une chute des valeurs de $\frac{k_L A}{V_R N}$ puis une stabilisation plus nette dans le domaine non coalescent que coalescent.

Nous avons également cherché des nombres adimensionnels qui auraient pu être représentatifs du phénomène de coalescence en faisant intervenir la tension superficielle, la viscosité et la masse volumique des solutions liquides (Van't Riet, 1979). Ainsi les

nombre de Weber et de Schmitt ont été calculés (voir annexe AII.13); malheureusement, leurs variations sont trop infimes pour que l'on puisse en déduire une influence sur les valeurs de $k_L A$. Ceci est très certainement dû au fait que toutes les solutions utilisées sont des solutions aqueuses aux caractéristiques relativement proches (voir annexe AII.12 : tension superficielle, viscosité, etc...) qui n'entraînent pas de grands écarts dans les nombres adimensionnels qui sont une combinaison de ces grandeurs.

II.5. CONCLUSION

Pour conclure, nous allons tout d'abord comparer les caractéristiques de transfert du réacteur à film centrifuge avec celles d'autres réacteurs; nous reprendrons une partie des tableaux élaborés par Mokrani (1991) à partir d'études réalisées par Laurent et Charpentier (1983).

Dans le tableau suivant sont regroupées les performances de plusieurs réacteurs :

Réacteur	Aire interfaciale		Coefficients de transfert de matière	
	$A \times 10^4$	réf. : V_R $a \times 10^{-2}$	liquide k_L $k_L \times 10^6$	gazeux k_G $k_G \times 10^6$
	m^2	m^{-1}	$m.s^{-1}$	$mole.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$
jet laminaire	0,3 à 10	20 à 80	160 à 1600	10 à 40
film tombant cylindrique	10 à 100	25 à 60	36 à 160	1 à 9
colonne à disque	30 à 360	20 à 60	36 à 160	1 à 25
réacteur agité	4 à 80	2×10^{-3} à 0,54	16 à 210	1 à 15
tambour rotatif	2 à 100	100 à 1250	160 à 3560	/
cette étude*	200 à 1200	0,3 à 2	500 à 4000	1 à 10

* étant donné que les aires interfaciales ont été déterminées par la méthode d'oxydation des sulfites, les résultats présents dans ce tableau sont ceux obtenus avec cette méthode.

Tableau II.13 : Comparaison de A , a , k_L et k_G entre le réacteur à film centrifuge et quelques réacteurs de laboratoire

On peut noter immédiatement les excellentes performances du réacteur à film centrifuge, tant au niveau de l'aire interfaciale A que du coefficient de transfert côté liquide k_L . Comme nous l'avons écrit précédemment, le fait de ramener A au volume du réacteur n'a que peu de signification (voir les valeurs de a du tableau II.13). Le coefficient de transfert côté gaz, k_G , quant à lui, a une plage de valeurs moyennes par rapport à d'autres réacteurs de laboratoire : notre dispositif ne favorisait pas particulièrement le transfert de matière dans la phase gazeuse (voir la technique de mélangeage de cette phase dans le réacteur).

On peut voir, dans le tableau II.14, la comparaison des performances du réacteur à film centrifuge au niveau du transfert de matière avec quelques contacteurs industriels :

Réacteur	$a \times 10^{-2}$ (réf.: V_R)	$k_L \times 10^6$	$k_G \times 10^6$
	m^{-1}	$m.s^{-1}$	$mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$
Colonne à garnissage			
- à contre-courant	0,1 à 3,5	40 à 200	0,3 à 20
- à co-courant	0,1 à 17	40 à 600	1 à 30
Colonne à plateaux à calottes	1 à 4	100 à 400	5 à 20
Colonne à plateaux perforés	1 à 2	100 à 2000	5 à 60
Colonne à bulles	0,5 à 6	100 à 400	5 à 20
Colonne à goutte ou atomiseur	0,1 à 1	70 à 150	5 à 20
Colonne à film horizontal	0,5 à 7	100 à 1000	5 à 40
Colonne à film vertical	1 à 10	200 à 500	5 à 80
Cuve agitée mécaniquement	1 à 10	30 à 700	-
Réacteur à film centrifuge étudié	0,3 à 2	500 à 4000	1 à 10

Tableau II.14 : Comparaison de a , k_L et k_G entre le réacteur à film centrifuge et quelques réacteurs industriels

Ce réacteur se rapproche des colonnes à plateaux ou à goutte au niveau de a ; le coefficient k_G est relativement faible pour les raisons invoquées précédemment; par contre, le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L est très élevé et dépasse celui de tous les réacteurs.

Dans la plupart des tableaux comparatifs des contacteurs au niveau du transfert de matière, les résultats sont ramenés au volume du réacteur (Tab.II.13 et II.14). Or, dans le

cas du réacteur à film centrifuge, c'est le volume du liquide qui tient un rôle prépondérant dans le transfert alors que le volume du réacteur n'est pas significatif. Nous pouvons effectuer par conséquent une comparaison de notre réacteur avec d'autres contacteurs pour lesquels le même type d'approche est nécessaire : les éjecteurs.

Le tableau II.15 montre une comparaison du produit $k_L A$ de notre réacteur avec les coefficients $k_L S$ de quelques éjecteurs venturi (S représente la surface d'échange gaz-liquide de ces contacteurs).

Contacteur	Gamme de $k_L A$ ou $k_L S$ (en $m^3.s^{-1}$)
Ejecteur venturi à émulsion	$2 \times 10^{-4} < k_L S < 30 \times 10^{-4}$
Ejecteur venturi	$5 \times 10^{-5} < k_L S < 6 \times 10^{-4}$
Réacteur à film centrifuge	$3 \times 10^{-7} < k_L A < 2 \times 10^{-4}$

Tableau II.15 : Domaine de variation du produit $k_L A$ du réacteur à film centrifuge comparé à ceux de quelques éjecteurs

Ces résultats proviennent des travaux de Touré (1984) et Gentine (1988) et d'études antérieures (Jackson (1964), Tojo et Mijanami (1982); dans ce type de contacteur à faible rétention de liquide, on voit que le réacteur a des performances proches d'un éjecteur venturi mais qu'une puissance de 10 le sépare encore de celles d'un éjecteur à émulsion : l'utilisation de solution plus moussante permettrait éventuellement d'augmenter le "rendement" du réacteur à film centrifuge.

Nagel (1972) propose également de comparer les réacteurs en introduisant la notion de puissance dissipée W_T . Il représente ainsi $\frac{S}{V_E}$ en fonction de $\frac{W_T}{V_E}$ (V_E est le volume efficace de l'échange) ou $\frac{k_L S}{W_T}$ en fonction de W_T pour plusieurs types de contacteurs gaz-liquide. Suivant les cas, W_T est calculé ou estimé.

Pour le réacteur à film centrifuge, nous avons essayé de mesurer la puissance fournie au liquide grâce à une pince ampèremétrique multifonctions à effet Hall qui se branche directement aux bornes du moteur servant à entrainer le rotor. Cet appareil nous a permis de lire la puissance, l'intensité et la tension sur chacune des trois bornes du moteur.

Nous avons effectué une série de mesures aux vitesses de rotations habituellement étudiées sans débit de gaz ni de liquide, et une seconde série aux mêmes vitesses de

rotation, en se plaçant à un débit de liquide maximum de $6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et à une hauteur de surpression telle que nous étions en présence d'un film liquide épais. Les conditions étaient donc réunies pour mesurer la puissance maximale dissipée dans le liquide par le moteur.

Les résultats obtenus sont dans le tableau II.16 :

Vitesse de rotation du rotor (s^{-1})	25	37,5	50
Puissance dissipée à vide (kW)	0,58	0,74	0,86
Puissance dissipée avec Q_L (kW)	0,58	0,74	0,86

Tableau II.16 : Puissance dissipée dans le réacteur à film centrifuge avec et sans débit de liquide

Nous ne remarquons aucune différence entre les deux séries de manipulations; une explication semble s'imposer : la puissance fournie au liquide par le moteur du rotor est négligeable devant celle qui est dispersée par frottements dans les garnitures mécaniques du contacteur.

On ne peut donc malheureusement pas représenter les domaines d'utilisation du réacteur à film centrifuge sur des figures de type Nagel et al. (1972).

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ABSORPTION DE NO_x DANS UNE SOLUTION AQUEUSE D'UREE

III1. INTRODUCTION.....	103
III2. PRESENTATION DES PROCESSUS MIS EN JEU	103
III3. ETUDE EXPERIMENTALE.....	105
III31. Conditions opératoires et bilans de matière.....	105
III32. Résultats et discussions	106
III321. Influence du débit de liquide sur le flux d'absorption	106
III322. Efficacité d'épuration en fonction de la teneur d'entrée	108
III323. Influence du rapport (NO/NO _x) sur l'efficacité d'épuration - Rôle du pH.....	109
III324. Influence de O ₂ sur l'épuration des NO _x	113
III325. Estimation de l'accélération due à la réaction	115
III4. CONCLUSION.....	116

III.1. INTRODUCTION

De nombreux procédés d'élimination des NO_x (par voie sèche ou humide) ont déjà été proposés. Joshi et al. (1985) et Jethani et al. (1990) ont réalisé une étude comparative des procédés par voie humide. Parmi ceux-ci, on peut trouver celui utilisant l'urée diluée dans une solution aqueuse acide. Il est particulièrement intéressant à cause de la nature des produits de réaction en phase liquide (CO₂ et N₂) qui peuvent être directement relâchés dans l'atmosphère. Ce procédé a été breveté par Narshaw (1971) aux Etats-Unis et par Dyens (1985) en France.

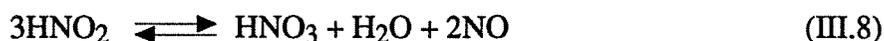
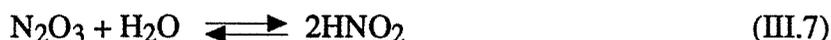
La présente étude a été menée dans le réacteur à film centrifuge. Elle a consisté à effectuer l'absorption de NO dilué dans l'azote, NO₂ dilué dans l'air et d'un mélange de ces deux gaz dilué dans l'air, dans une solution aqueuse d'acide nitrique contenant de l'urée. L'étude cinétique de l'absorption de l'acide nitreux (HNO₂) dans une solution d'urée, réalisée par Lasalle (1992) et Mercadier (1989), a été utilisée. Après un rappel des processus mis en jeu, nous avons tenté d'évaluer les performances du réacteur dans le cadre de l'élimination des NO_x par absorption avec réaction chimique dans une solution d'urée. Les expériences ont été réalisées avec l'aide de S. Charton (DEA, 1993).

III.2. PRESENTATION DES PROCESSUS MIS EN JEU

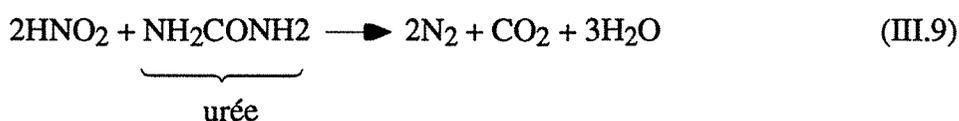
L'absorption des oxydes d'azote (NO_x) est très complexe à cause du grand nombre de réactions chimiques pouvant se produire. Sous la formule "NO_x" se cache en fait un mélange de plusieurs espèces NO, NO₂, N₂O₄ et N₂O₃ qui peuvent réagir entre elles dans la phase gazeuse suivant les réactions :



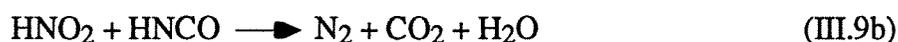
Les différents composés gazeux sont absorbés dans la phase liquide à l'exception de NO à cause de sa faible solubilité. Dans le cas d'eau pure ou de solution aqueuse d'acide nitrique, il se produit dans la phase liquide les réactions chimiques suivantes :



La réaction (III.8) montre que la décomposition de l'acide nitreux conduit à la formation de NO qui désorbe dans la phase gazeuse. Dans le cas du procédé étudié, l'acide nitreux réagit avec l'urée suivant le mécanisme :



La réaction (III.9) a lieu en milieu acide à pH inférieur à 2 et en excès d'urée. Son mécanisme est le suivant :



Lasalle et al. (1992) ont déterminé la cinétique apparente du processus global (III.9) dans un réacteur agité pour des concentrations initiales de nitrites comprises entre 10 et 20 mol.m⁻³ et d'urée comprises entre 330 et 3300 mol.m⁻³ et à un pH de 1. Les auteurs ont supposé que la cinétique suivait une loi du type :

$$r = k_{m,n} C_{\text{HNO}_2}^m C_{\text{urée}}^n \quad (\text{III.10})$$

En utilisant un excès d'urée à pH égal à 1, ils ont mis en évidence que l'ordre par rapport à HNO₂^(m) était égal à 1 et par rapport à l'urée (n) prenait la valeur 0 car les manipulations se déroulaient en excès d'urée. Quant à la constante cinétique k_{1,0}, elle suit une loi d'Arrhénius et a pour équation :

$$k = 1,82 \times 10^8 \exp\left(-\frac{60400}{RT}\right) \quad (\text{III.11})$$

La cinétique du processus global peut donc s'écrire, à partir de (III.10) et (III.11), à pH égal à 1 et en présence d'un excès d'urée :

$$r = 1,82 \times 10^8 C_{\text{HNO}_2} \exp\left(-\frac{60400}{RT}\right) \quad (\text{III.12})$$

III.3. ETUDE EXPERIMENTALE

III.3.1. Conditions opératoires et bilans de matière

Nous nous sommes placés, pour cette étude, dans des conditions optimales au niveau du transfert de matière (chapitre A.II) :

- * $N = 50 \text{ s}^{-1}$ pour la vitesse de rotation,
- * domaine hétérogène proche du domaine homogène pour le régime de film liquide.

Ce sont les conditions qui permettent d'avoir un excellent $k_L A$ tout en maintenant une bonne stabilité du film liquide.

La phase liquide est composée d'urée à 500 mol.m^{-3} , en excès pour les expériences, et d'une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3) de concentration égale à 10 ou 100 mol.m^{-3} suivant les cas afin de maintenir un pH bas. Les paramètres opératoires sont regroupés dans le tableau III.1.

	PHASE LIQUIDE	PHASE GAZEUSE
Concentration	urée : 500 mol.m^{-3} HNO_3 : 10 et 100 mol.m^{-3}	NO : 0 à 2000 ppmv NO_2 : 0 à 2000 ppmv
pH	2,26 et 1,10	/
Température (K)	294 à 304	293 à 300
Débits ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	0,5 à 6×10^{-6}	2,5 à 10×10^{-5} (TPN)

Tableau III.1 : Les paramètres opératoires des expériences d'absorption des NO_x dans une solution d'urée

Les bouteilles d'oxyde d'azote que nous avons utilisées sont des bouteilles étalonnées et diluées dans de l'air pour NO_2 et dans l'azote pour NO . Les résultats expérimentaux sont répertoriés en annexe AIII.1. Les teneurs en NO et NO_x ont été déterminées par chimiluminescence grâce à un analyseur COSMA® modèle Topaze; cet

appareil ne possédant que deux circuits d'analyse, la teneur en NO_2' a été déduite des deux premières par différence. De ce fait, ce que nous avons nommé y_{s,NO_2}' représente la teneur en ppmv de tous les NO_x mis à part NO .

L'installation expérimentale est identique à celle représentée dans le chapitre I sur la figure I.1. Un simple bilan de matière nous permet d'écrire la relation nous donnant le flux d'absorption d'une espèce gazeuse i , en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$\Phi = \frac{P_{\text{tot}} Q_G}{RT} (y_{i,e} - y_{i,s}) \quad (\text{III.13})$$

où Q_G est le débit volumique gazeux total ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) et y_i la fraction volumique de l'espèce i .

III32. Résultats et discussions

La plupart des expériences ont été réalisées à deux valeurs du pH (1,10 et 2,26) afin d'observer si le fait de s'écarter légèrement des conditions d'acidité préconisées par Lasalle et al. (1992) modifiait l'absorption des NO_x dans l'urée.

En effet, un pH de l'ordre de 1 évite que l'accélération de l'absorption due à la réaction chimique ne soit amoindrie par la réaction de décomposition de l'acide nitreux :



qui, à pH élevé, devient non négligeable et est accompagnée d'une forte désorption de NO .

III321. Influence du débit de liquide sur le flux d'absorption

On peut voir sur les figures III.1 et III.2 l'évolution des flux d'absorption respectifs de NO et NO_2' en fonction du débit d'urée, à plusieurs teneurs d'entrée de ces espèces et pour un pH égal à 2,26. Pour ces expériences, le débit de gaz a été fixé à $3,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (à 1 atm et 298 K).

On peut tout d'abord noter que, pour une teneur d'entrée égale en NO et NO_2' et dans les mêmes conditions de débits, le flux de NO_2' absorbé est environ dix fois supérieur à celui de NO ; ceci peut être expliqué par la faible solubilité de NO par rapport à NO_2' ,

mais aussi par le fait que le temps de séjour des gaz dans le réacteur n'est vraisemblablement pas suffisant pour que les réactions les plus lentes puissent se produire.

D'autre part, quelle que soit l'espèce étudiée, on peut voir que le flux global d'absorption est indépendant du débit du liquide; ceci est dû au fait que nous travaillons en excès d'urée.

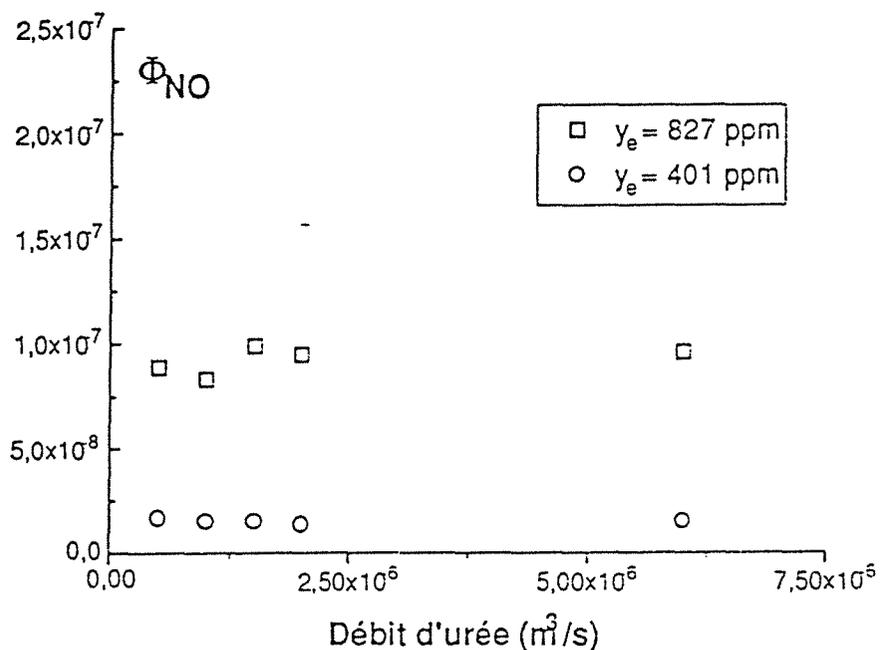


Figure III.1 : Variation du flux de NO absorbé en fonction du débit de liquide

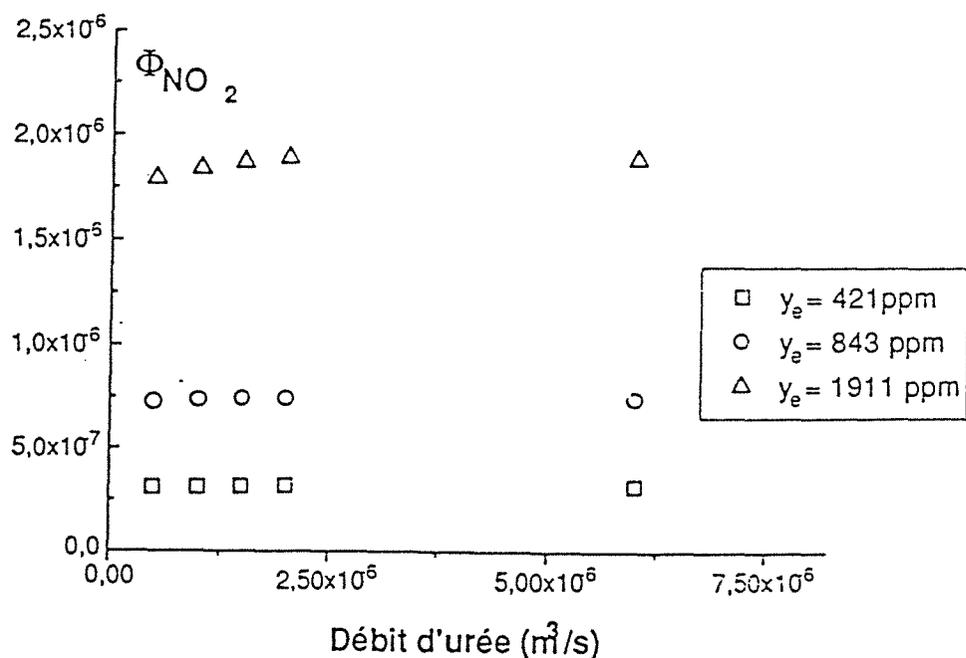


Figure III.2 : Variation du flux de NO_2 absorbé en fonction du débit de liquide

III322. Efficacité d'épuration en fonction de la teneur d'entrée

"L'efficacité d'épuration" est une terminologie qui peut prendre de nombreux sens; pour notre part, nous l'avons défini de la façon suivante :

- pour NO :

$$\text{Eff}_{\text{NO}} (\%) = \left(\frac{y_{\text{NO}_e} - y_{\text{NO}_s}}{y_{\text{NO}_e}} \right) \times 100$$

- pour NO_x :

$$\text{Eff}_{\text{NO}_x} (\%) = \left(\frac{y_{\text{NO}_{xe}} - y_{\text{NO}_{xs}}}{y_{\text{NO}_{xe}}} \right) \times 100$$

- pour NO₂' :

$$\text{Eff}_{\text{NO}_2'} (\%) = \left(\frac{y_{\text{NO}_2'_e} - y_{\text{NO}_2'_s}}{y_{\text{NO}_2'_e}} \right) \times 100$$

avec, rappelons-le, $y_{\text{NO}_2'} = y_{\text{NO}_x} - y_{\text{NO}}$ car l'analyseur ne permet pas une lecture directe de y_{NO_2} (voir III.31).

On peut voir, sur la figure III.3, l'évolution du rendement d'épuration de chaque espèce en fonction de leur teneur initiale, toutes les conditions étant égales par ailleurs. La phase gazeuse est composée dans un cas de (N₂ + NO seul) et dans l'autre de (air + NO₂'); aucun mélange n'a été effectué.

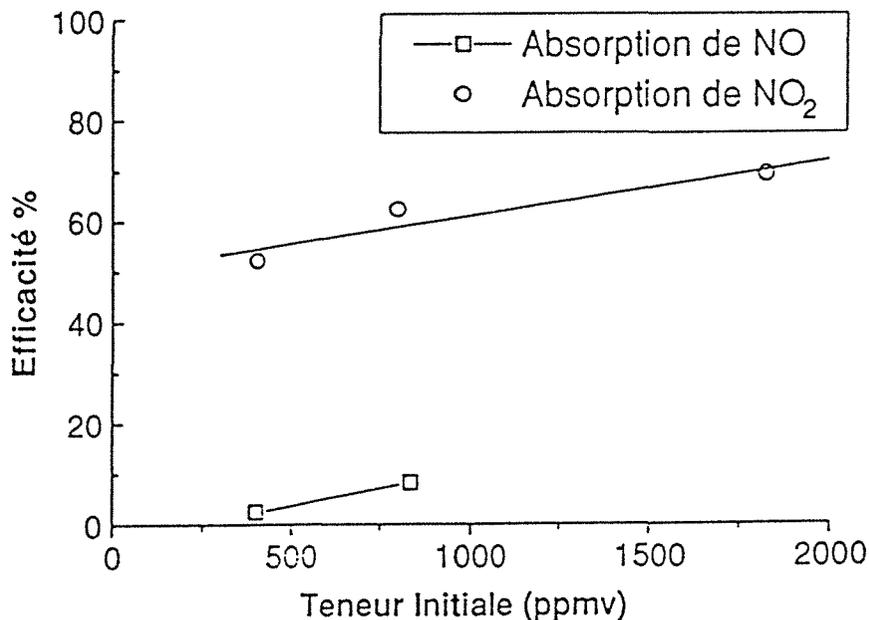


Figure III.3 : Efficacité d'épuration en fonction de la teneur initiale en polluant

On remarque que l'efficacité d'épuration augmente avec la teneur initiale en polluant de la phase gazeuse. Ce résultat est en accord avec le type de loi cinétique proposée par Lasalle et al. (1992).

III323. Influence du rapport (NO/NO_x) sur l'efficacité d'épuration - Rôle du pH

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler à un débit de liquide de $1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et à une teneur totale d'entrée en oxydes d'azote d'environ 800 ppmv.

On peut tout d'abord observer l'influence du rapport $\frac{NO}{NO_x}$, que nous nommerons "Ra", sur le flux de NO_x absorbés (figure III.4).

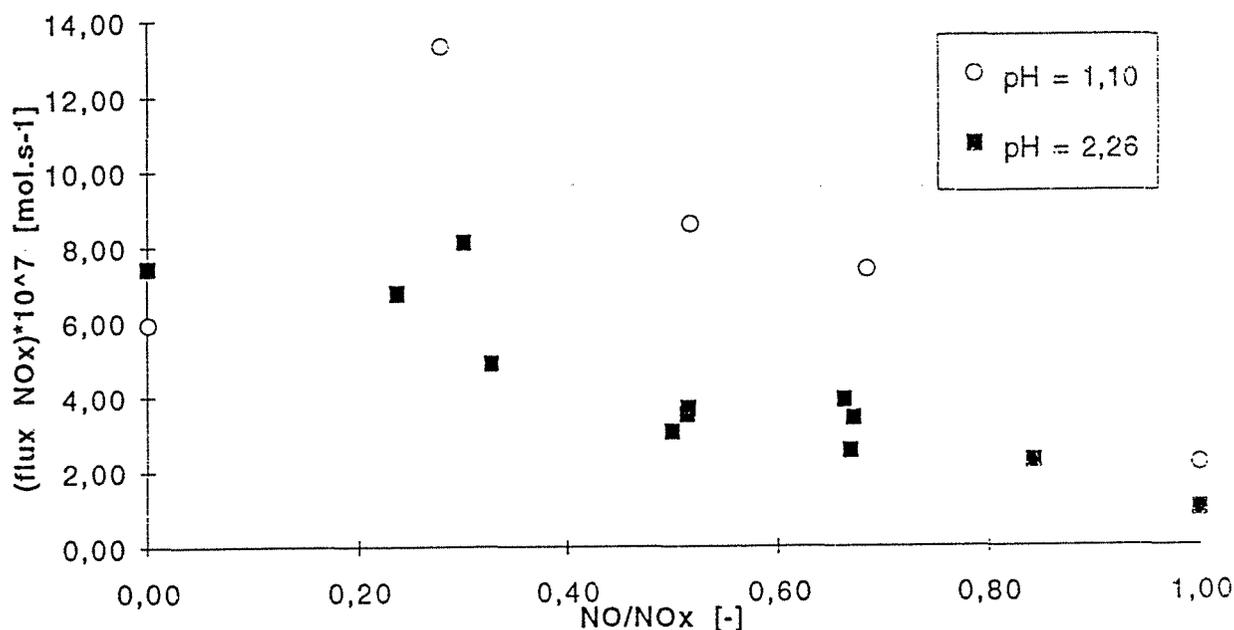


Figure III.4 : Evolution du flux d'absorption des NO_x en fonction de Ra à deux pH différents

Globalement, on peut remarquer que le flux d'oxydes azotés absorbés décroît avec l'augmentation de Ra quel que soit le pH étudié (pour $Ra \geq 0,2$). Ceci peut être à nouveau expliqué grâce à la faible solubilité de NO par rapport à NO_2 : quand Ra est petit, NO_2 prédomine et les flux d'absorption sont grands. Par contre, au fur et à mesure que l'on s'approche de Ra égal à 1, NO prédomine et le flux baisse.

En ce qui concerne l'influence du pH, on voit que les flux obtenus à un pH de 1,10 sont supérieurs à ceux obtenus à un pH de 2,26. Cependant, il est à noter que nous avons été contraints, lors des manipulations à pH faible, d'utiliser de grands débits gazeux ($1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) par rapport à ceux des expériences au pH de 2,26 (environ $3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). L'épuisement de la bouteille étalon de NO nous a obligé à utiliser du NO pur qu'il nous a fallu fortement diluer dans l'azote, provoquant ainsi l'emploi de débits gazeux très importants. Seul, le point correspondant à Ra égal à 0 a été réalisé à un débit de gaz identique pour les deux pH : on voit que l'écart entre les flux à cette abscisse est très faible. Ces considérations nous permettent d'émettre plusieurs remarques (qui sont confirmées par les graphes III.5 à III.7) :

- le pH ne semble pas avoir d'influence sur les flux d'oxydes d'azote absorbés,
- les flux d'absorption sont proportionnels au débit gazeux.

Cependant, il apparaît que les temps de séjour du liquide dans le réacteur centrifuge sont trop faibles par rapport au temps réactionnel moyen nécessaire à HNO_2 pour réagir selon la réaction III.9. En effet, dans nos conditions opératoires, le temps de séjour ne dépasse pas 130 s alors que, d'après la constante cinétique calculée par Lasalle et al. (1992) à pH = 1 et T = 20°C, le temps moyen réactionnel estimé ($\frac{1}{k}$) est de l'ordre de 250 s. Nous devons par conséquent apporter des nuances à toutes les conclusions que nous formulerons dans la mesure où toutes les réactions n'ont pas le temps de se produire.

Efficacité d'épuration sur NO

Cette efficacité reste faible même si on s'aperçoit (figure III.5) qu'elle croît quand la proportion de NO_2 augmente dans le mélange (Ra tend vers 0); elle ne dépasse cependant pas 25% d'élimination.

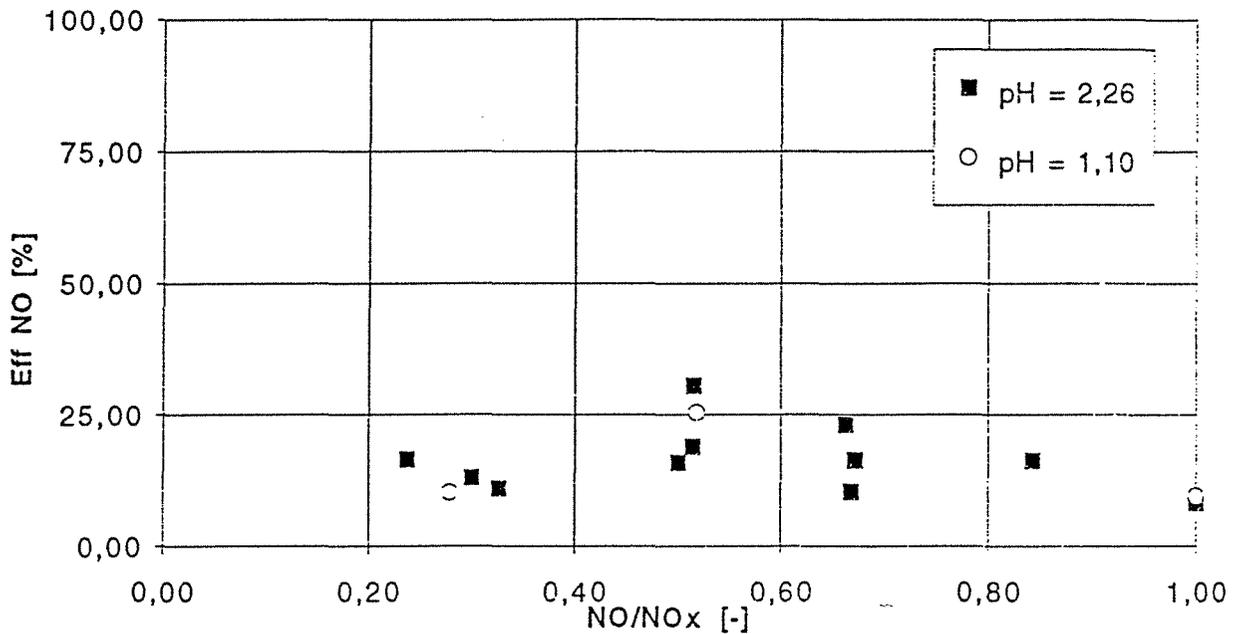


Figure III.5 : Efficacité d'élimination du NO en fonction de Ra à deux pH différents

Cette augmentation d'efficacité par rapport à l'élimination de NO pur est probablement due à l'ajout croissant d'oxygène présent avec le NO₂' (utilisation d'une bouteille étalon de NO₂ dilué dans l'air). La réaction suivante peut alors avoir lieu :



De plus, il est important de noter que d'autres réactions se produisent certainement au niveau de la colonne remplie d'anneaux Raschig, dans laquelle les gaz sont mis en contact avant l'entrée dans le réacteur. En dehors de la réaction III.15, on peut très bien avoir :



ou



Il semble donc que le transfert de NO dans la phase liquide se réalise essentiellement par le processus :



voire



Le pH ne paraît pas avoir d'influence sur l'élimination du NO malgré une acidité plus forte à pH 1,1.

Efficacité d'épuration sur NO₂'

La figure III.6 nous montre que l'efficacité d'épuration de NO₂' diminue lorsque Ra augmente.

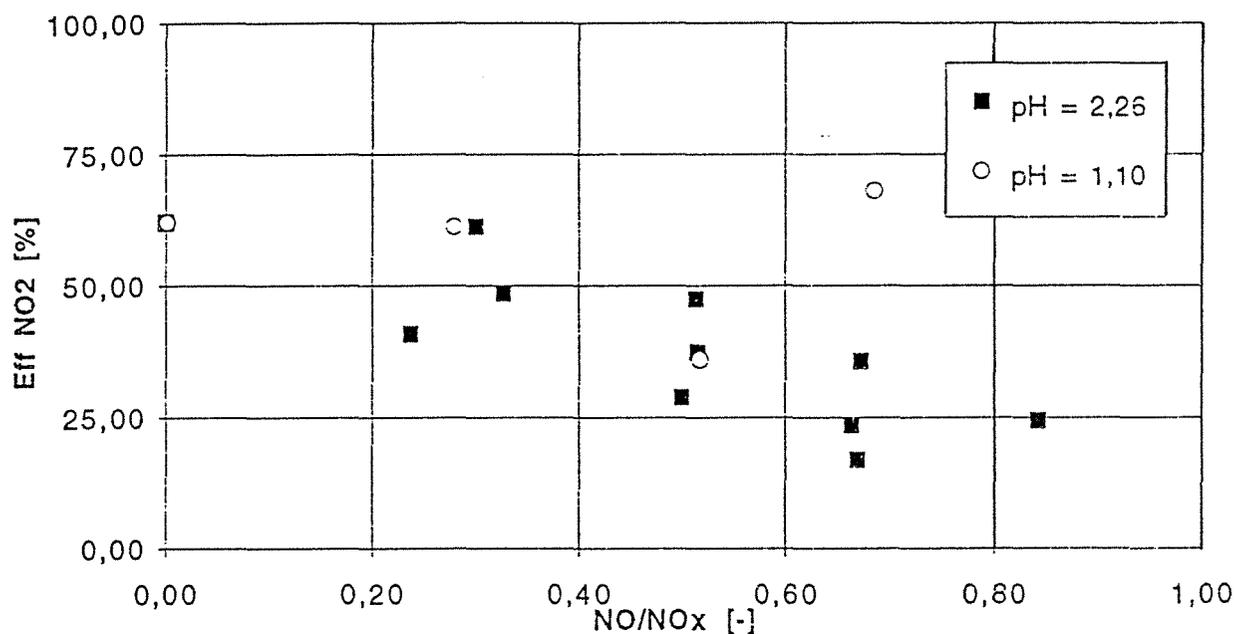


Figure III.6 : Efficacité d'élimination du NO₂' en fonction de Ra à deux pH différents

Jusqu'à une valeur de Ra de 0,3, on retrouve l'efficacité d'élimination de NO₂' seul; la baisse ultérieure s'explique par le fait qu'une augmentation de Ra implique un accroissement de la quantité de NO, ceci provoquant une absorption plus difficile de NO₂'; l'équilibre de dimérisation (III.16) est alors limité au profit de réactions faisant intervenir NO (III.17 à III.19).

Le fait de diminuer le pH ne semble pas, comme dans le cas de l'absorption du NO, augmenter les performances d'épuration de l'espèce NO₂' (on notera la présence d'un point aberrant pour un Ra compris entre 0,6 et 0,8 à un pH de 1,10; il n'est en effet pas logique que l'épuration de NO₂' soit facilitée quand le mélange d'entrée contient près de 70% de NO).

Efficacité d'épuration sur les NO_x

Sur la figure III.7 sont présentés les résultats globaux de l'efficacité d'épuration des NO_x.

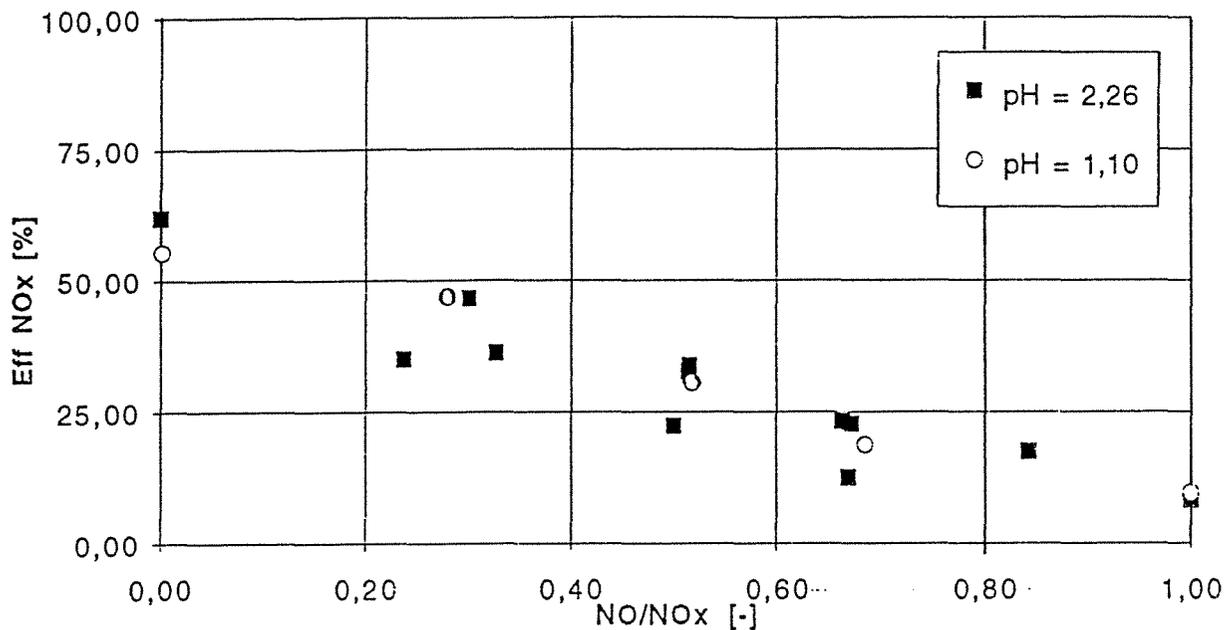


Figure III.7 : Efficacité d'élimination des NO_x en fonction de R_a à deux pH différents

Il est clair que l'efficacité d'élimination des NO_x diminue lorsque R_a augmente. Il semble, en effet, que l'augmentation de la quantité de NO dans le mélange ($\text{NO} + \text{NO}_2'$) limite l'absorption de NO_2' en l'impliquant dans des réactions complexes; comme l'espèce NO_2 est plus soluble que NO, sa faible absorption provoque une baisse sensible de l'efficacité globale d'élimination des NO_x (NO_2 est l'espèce qui contribue le plus à l'élimination globale des NO_x).

Le pH ne semble jouer aucun rôle dans l'élimination globale des NO_x avec les réserves émises concernant les temps de séjour dans le contacteur.

III324. Influence de O_2 sur l'épuration des NO_x

Même si les expériences réalisées ont permis de mettre en évidence certains phénomènes, il reste un certain nombre de points sur lesquels notre manque de connaissances de l'"univers" des NO_x nous a fortement handicapé.

Le premier de ces points est le fait que nous n'ayons pas pu faire d'étude spécifique du mélange NO, NO_2 et N_2 à cause des bouteilles étalons dont nous disposions. Par contre, nous avons tenté de réaliser des expériences à partir du mélange NO, NO_2' et air afin de pouvoir étudier l'influence de la réaction entre NO et O_2 (III.1) sur l'épuration des NO_x . Pour cela, nous avons estimé les titres "théoriques" d'entrée en NO_x à partir des débits

massiques respectifs de diluant et de gaz étalons (y_e dans le tableau III.2) afin de les comparer aux titres d'entrée "à l'équilibre" correspondant aux teneurs lues sur l'analyseur COSMA[®], une fois les valeurs stabilisées (y_e dans le tableau III.3). Il s'agit pour les deux tableaux des mêmes manipulations.

Si on observe en premier lieu le tableau III.2, on note la présence de rejet de NO₂' c'est-à-dire que le NO₂' n'est pas, ou peu, présent à l'entrée du réacteur et se retrouve en quantité non négligeable en sortie. En théorie, les valeurs de ce premier tableau devraient se retrouver dans le tableau III.3. Or, on remarque que ce phénomène de rejet est présent cette fois au niveau du NO lorsque l'on mesure les teneurs à l'équilibre (tableau III.3), pour des valeurs de Ra inférieures à 0,5. La comparaison qualitative de ces deux tableaux permet donc de montrer que des réactions se produisent en phase gazeuse (les teneurs étant différentes avant et après le mélange). Dans les deux cas, on note une décroissance de l'élimination des NO_x. On peut penser que l'élimination du NO se produit surtout au niveau du mélange gazeux par l'oxydation de cette espèce en NO₂ selon la réaction III.1, ce qui expliquerait les rejets de NO₂' observés dans le tableau III.2. Cette réaction étant très lente (Pirkl et Hofmann, 1992), c'est elle qui limiterait le rendement global d'épuration au fur et à mesure de l'augmentation de Ra et donc de la présence de plus en plus importante de NO dans le mélange. Le fait de relever un rejet de NO après le mélange, alors qu'une majorité de NO₂ est introduite, peut être expliqué par le pH trop élevé (2,26) de la solution qui conduit à la formation de NO à partir de HNO₂ (réaction III.8).

Ra théorique	Q _{Gaz} (m ³ .s ⁻¹)	y _e NO vppm	y _s NO vppm	y _e NO ₂ vppm	y _s NO ₂ ' vppm	Eff. en NO (%)	Eff. en NO _x (%)	Eff. en NO ₂ ' (%)
0	3,63x10 ⁻⁵	0	0	801	304	/	62,05	62,05
0,498	9,76x10 ⁻⁵	602	379	607	330	37,04	40,78	44,15
0,747	8,21x10 ⁻⁵	825	478	280	245	42,06	34,48	12,50
0,835	1,06x10 ⁻⁴	877	523	173	252	40,36	26,19	<i>rejet</i>
1	7,84x10 ⁻⁵	863	481	0	189	44,26	22,48	<i>rejet</i>
1	5,48x10 ⁻⁵	1235	584	0	222	52,71	34,74	<i>rejet</i>

Tableau III.2 : Absorption des NO_x dans l'urée (pH = 2,26) avec les teneurs d'entrée estimées "avant mélange"

Ra équilibre	Q _{Gaz} (m ³ .s ⁻¹)	y _e NO vppm	y _s NO vppm	y _e NO ₂ ' vppm	y _s NO ₂ ' vppm	Eff. en NO (%)	Eff. en NO _x (%)	Eff. en NO ₂ ' (%)
0	3,63x10 ⁻⁵	0	0	801	304	/	62,05	62,05
0,327	9,76x10 ⁻⁵	334	379	686	339	<i>rejet</i>	29,80	50,58
0,507	8,21x10 ⁻⁵	476	478	462	245	<i>rejet</i>	23,06	46,97
0,590	1,06x10 ⁻⁴	565	523	392	252	7,43	19,10	35,71
0,632	7,84x10 ⁻⁵	540	481	314	189	10,93	21,75	39,81
0,727	5,48x10 ⁻⁵	691	584	260	222	15,48	34,74	14,62

Tableau III.3 : Absorption des NO_x dans l'urée (pH = 2,26) avec les teneurs d'entrée mesurées "à l'équilibre"

Il est à noter qu'une exploitation plus complète des résultats n'a pu être réalisée du fait de la forte incertitude entachant les résultats du tableau III.2; nous nous sommes, en effet, trouvés très souvent dans les limites inférieures de fonctionnement des débitmètres massiques.

III325. Estimation de l'accélération due à la réaction

Une étude prenant en compte individuellement NO et NO₂ est vouée à l'échec car, comme nous l'avons vu, ces espèces ne sont jamais présentes seules dans la phase gazeuse. De plus, la loi cinétique, déterminée par Lasalle et al. (1992), ne permet pas de calculer les paramètres caractéristiques du transfert (nombre de Hatta et R) dans notre cas de figure; en effet, Lasalle a considéré les schémas réactionnels des espèces présentes en solution sans réaliser d'absorption. La solution serait d'écrire, pour chaque espèce, les lois d'absorption faisant appel aux phénomènes physico-chimiques originels (Bird, 1960).

Or, comme nous l'avons observé, les mécanismes de transfert gaz-liquide sont très complexes. En réalité, à la réaction III.9 est associé le schéma global de réaction des NO_x dans l'eau. Pour le calcul des nombres de Hatta caractéristiques, nous devrions donc faire intervenir toutes les réactions ainsi que tous les constituants transférables (NO, NO₂, N₂O₄, etc...). Pirkl et Hofmann (1992) se sont intéressés à ce problème et ont conclu que l'absorption des oxydes d'azote est un processus rapide et irréversible et que le transfert est assuré par NO₂ et son dimère N₂O₄ (regroupés sous la formule stoechiométrique : NO₂* = NO₂ + 2N₂O₄). Ces considérations montrent qu'un tel calcul est fort compliqué : nous nous limiterons ici à comparer les flux d'absorption obtenus avec ou sans urée afin de

définir un "pseudo facteur d'accélération" E' propre à la réaction III.9. Une telle démarche est simplement indicative étant donné les problèmes de temps de séjour trop faibles dans le réacteur.

Nous nous sommes donc placés au même pH que dans les expériences réalisées avec l'urée (2,26) et avons réalisé l'absorption de NO et NO₂, séparément et seuls, dans cette solution (tableau III.4), à un débit de liquide de $1,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

	Q _G (m ³ .s ⁻¹)	y _e (ppmv)	y _s (ppmv)	Efficacité (%)	Φ _{abs} (mol.s ⁻¹)	E'
NO ₂	3,5x10 ⁻⁵	746	273	63	6,8x10 ⁻⁷	1,17
NO	7,84x10 ⁻⁵	810	742	8	2,2x10 ⁻⁷	2,13

Tableau III.4 : Absorption de NO et NO₂ dans une solution aqueuse acidifiée à l'acide nitrique

Si on appelle Φ_{RC} , le flux d'absorption obtenu dans les mêmes conditions opératoires mais avec une solution contenant de l'urée, on peut définir E' comme étant égal à $\frac{\Phi_{RC}}{\Phi_{abs}}$.

On peut ainsi noter que l'accélération due à la présence d'urée est négligeable pour NO₂ et permet de doubler les performances d'absorption de NO (ces résultats sont bien entendu à confirmer par d'autres manipulations avec un réacteur à temps de séjour plus adapté).

III.4. CONCLUSION

Cette étude, menée dans le réacteur à film centrifuge, nous a permis de mettre en oeuvre l'absorption suivie d'une réaction chimique, d'un mélange d'oxydes d'azote dilués à des teneurs de l'ordre de 800 ppmv, dans une solution aqueuse d'urée ($500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) acidifiée par de l'acide nitrique jusqu'à un pH égal à 2,26 ou 1,10 selon les cas. Nous avons, rappelons-le, travaillé à faible débit gazeux (inférieur à $0,4 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Voici les quelques informations que nous pouvons dégager en nuanciant, bien entendu, notre propos par le fait que le temps de séjour dans le réacteur à film centrifuge est inférieur au temps

réactionnel moyen nécessaire à l'élimination de HNO_2 formé suite à l'absorption de NO et de NO_2 dans la solution d'urée :

- le rendement de l'épuration, tel que nous l'avons défini, semble indépendant du débit liquide (dans la gamme étudiée) et du pH de la solution d'urée (qui reste toujours en excès);

- le rendement apparaît comme étant fonction de la concentration initiale en oxyde d'azote (d'après l'étude sur les espèces individuelles) et croît lorsque celle-ci augmente;

- lors du mélange des espèces NO et NO_2 en présence d' O_2 et d'une majorité d'azote :

* le rendement global d'épuration des NO_x diminue quand la proportion de NO augmente (R_a tend vers 1).

* NO_2 est moins facilement éliminé quand R_a tend vers 1.

* NO semble mieux épuré jusqu'à ce que le mélange se fasse à parité entre NO et NO_2 ($R_a = 0,5$) où son élimination devient plus difficile.

Ces observations, bien qu'intéressantes, ne peuvent bien entendu pas être extrapolées au traitement d'effluents gazeux industriels bien plus concentrés et circulant à débit gazeux beaucoup plus importants. Cependant, des études réalisées à la SOCREMATIC S.A. dans des colonnes à garnissages, à forts débits gazeux (plusieurs centaines de $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et à des concentrations en NO_x supérieures à 900 ppmv, montrent que le rendement global d'épuration diminue lorsque le débit gazeux croît et augmente avec la concentration initiale en NO_x (jusqu'à 1200 ppmv où apparaît un palier). Dans ces études, le pH semble jouer un rôle primordial et l'écart avec lequel nous avons travaillé, paraît avoir de nettes conséquences sur l'épuration des NO_x ; là encore, les problèmes de temps réactionnels ont certainement eu une influence en masquant les différences entre les résultats obtenus aux deux pH étudiés.

Les quelques mesures, que nous avons faites, semblent montrer que l'on a une accélération du phénomène de transfert pour NO . De plus, compte-tenu des coefficients de transfert de matière déterminés au chapitre AII, tout porte à croire que le réacteur à film centrifuge ne soit pas tout à fait adapté pour la mise en oeuvre de l'absorption des oxydes d'azote suivie d'une réaction chimique dans une solution acidifiée d'urée; en effet, étant donné la lenteur de certaines réactions mises en jeu, ce contacteur ne dispose pas de temps

de séjour suffisamment grands; même en modifiant les conditions opératoires de façon à augmenter τ , le temps le plus long que nous obtiendrions serait de l'ordre de 200 s, ce qui resterait insuffisant par rapport au temps réactionnel. Nous pouvons donc penser qu'une colonne à bulles ou un réacteur agité (réacteurs à temps de séjour élevé) seraient plus efficaces pour ce type d'opération.

PARTIE B

**DETERMINATION DE LA CINETIQUE
D'ABSORPTION DU SO₂
DANS UNE SOLUTION AQUEUSE
DE CERIUM (IV)
A L'AIDE D'UN REACTEUR
A FILM TOMBANT LAMINAIRE**

I. INTRODUCTION	119
II. PRINCIPE DU REACTEUR A FILM TOMBANT LAMINAIRE.....	119
III. APPLICATION DU REACTEUR A FILM TOMBANT LAMINAIRE A L'ETUDE DE LA CINETIQUE D'ABSORPTION DU SO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE DE Ce (IV)	121
III.1. Description de l'installation expérimentale	121
III.2. Réactions mises en jeu	124
III.3. Rappels théoriques	124
III.4. Hypothèses de travail	125
III.5. Les paramètres hydrodynamiques	126
III51. Vérification des régimes d'écoulement	126
III511. Phase liquide	126
III512. Phase gazeuse.....	127
III52. Epaisseur du film laminaire	128
III.6. Les paramètres de transfert de matière	130
III61. L'aire interfaciale : A.....	130
III62. Le temps de contact : θ_c	130
III63. Le coefficient de transfert côté liquide : k_L	130
III64. Le coefficient de transfert côté gaz : k_G	131
III65. Récapitulatif	133
III.7. Détermination de la cinétique de la réaction	134
III71. Résultats expérimentaux	135
III72. Validation des résultats	136
IV. CONCLUSION	137

I. INTRODUCTION

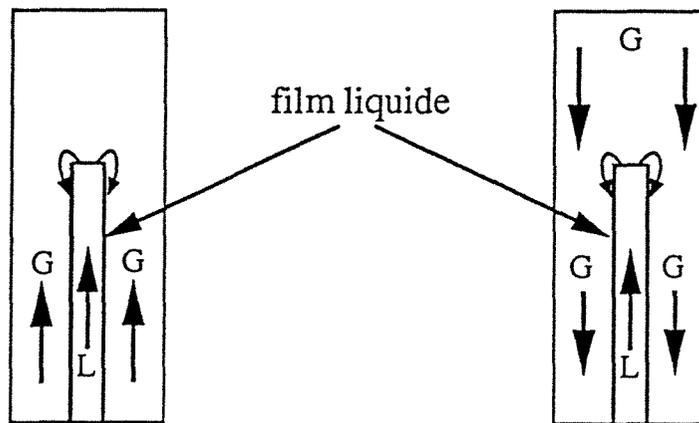
Initialement prévue dans le réacteur à film centrifuge, l'étude de la détermination de la cinétique d'absorption du SO_2 dans une solution aqueuse de cérium (IV) a finalement été menée dans un autre contacteur de laboratoire : le réacteur à film tombant cylindrique. Le fort pouvoir oxydant des solutions cériques diluées dans l'acide sulfurique n'a, en effet, pas permis d'utiliser le réacteur centrifuge car les pales de celui-ci, lors des essais préliminaires, ont été attaquées par la solution : nous avons remarqué une consommation de cérium (IV) alors qu'aucun gaz ne circulait dans le réacteur et une analyse du liquide en sortie nous a permis de constater la présence d'ions Ni^{2+} , Cr^{3+} et Fe^{2+} provenant, à notre avis, de l'acier composant le rotor.

Dans cette partie, nous donnerons les principes de fonctionnement ainsi que les paramètres nécessaires à l'utilisation du réacteur à film tombant cylindrique; puis, nous nous intéresserons plus particulièrement à son emploi pour l'étude de la cinétique d'absorption du SO_2 dans une solution aqueuse de Ce(IV) .

II. PRINCIPE DU REACTEUR A FILM TOMBANT LAMINAIRE

Le réacteur à film tombant cylindrique fait partie, comme le réacteur à film centrifuge, de la famille des appareils dits "à couche mince" (Danckwerts, 1970; Trambouze et al., 1984); leurs domaines d'application industrielle sont nombreux et diversifiés : on peut noter par exemple le séchage, la distillation ou les applications en tant que contacteurs biphasiques.

Le principe du réacteur à film tombant cylindrique est le suivant : le liquide s'écoule par gravité le long de l'extérieur d'un cylindre creux vertical, l'arrivée du liquide se faisant par l'intérieur de ce tube; le gaz, quant à lui, circule dans une enceinte cylindrique entourant le premier cylindre décrit (figures 1(a) et 1(b)).



(a) Fonctionnement à contre-courant

(b) Fonctionnement à co-courant

Figure 1 : Principe du réacteur à film tombant cylindrique

Les caractéristiques du film liquide dépendent du sens de l'écoulement ainsi que des caractéristiques physiques (viscosité, tension superficielle, température, etc....) de chacune des phases. Le film peut ainsi apparaître lisse, vaguelé (avec une onde de fréquence plus ou moins élevée) ou turbulent (vaguelé avec des crêtes) suivant les paramètres choisis (débits, nature des produits utilisés, etc...).

La configuration où le liquide s'écoule à l'intérieur du cylindre est la plus répandue dans la technologie des réacteurs à film tombant; il existe également des écoulements ruisselants faisant intervenir des géométries sphérique, plane ou conique (Laurent, 1975). Toutefois, pour des raisons techniques (meilleure visualisation du film, prises d'échantillons de la phase gazeuse à placer), nous avons choisi d'utiliser une configuration cylindrique avec film tombant externe (Fig. 1) plus adaptée à l'étude cinétique que nous voulions effectuer. Dans ce cas, les caractéristiques hydrodynamiques (vitesses relatives d'écoulement des deux phases, épaisseur du film, etc...) (Trambouze et al., 1984; Suzuki, 1986) et les paramètres spécifiques du transfert de matière (temps de contact entre les deux phases, aire interfaciale, etc...) (Trambouze et al., 1984; Leenaerts, 1988) peuvent être quantifiés avec précision, voire mis en équations directement utilisables. C'est ce qui en fait un réacteur parfaitement adapté pour l'étude des réactions gaz-liquide.

III. APPLICATION DU REACTEUR A FILM TOMBANT LAMINAIRE A L'ETUDE DE LA CINETIQUE D'ABSORPTION DU SO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE DE Ce (IV)

III.1. Description de l'installation expérimentale

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.

Le liquide, pompé du bac de stockage n° 2, s'écoule par gravité du réservoir d'alimentation (l'écoulement par gravité permet d'obtenir un débit très régulier), arrive ensuite dans le cylindre interne qu'il remonte avec un débit fixé par l'opérateur grâce à deux rotamètres placés en parallèle. Le film liquide ($H = 35,7 \times 10^{-2}$ m) se forme alors naturellement le long de la paroi externe de ce même cylindre ($d_e = 5 \times 10^{-2}$ m), par débordement du niveau de liquide (Fig. 2). Sur le dessus du cylindre interne, un capuchon en Téflon a été fixé, permettant au liquide d'être en contact avec le gaz uniquement au sommet du film (Fig. 2); ainsi, l'aire interfaciale est exclusivement déterminée par la surface latérale du film .

Un petit vase de débordement a été placé en sortie liquide; sa hauteur permet, comme dans le cas du réacteur centrifuge, de régler la pression de liquide dans le bas du réacteur. De cette façon, on crée un joint de liquide au niveau de l'évacuation de celui-ci, qui peut être ajusté quelles que soient les conditions opératoires, et maintenu afin de conserver la même aire interfaciale.

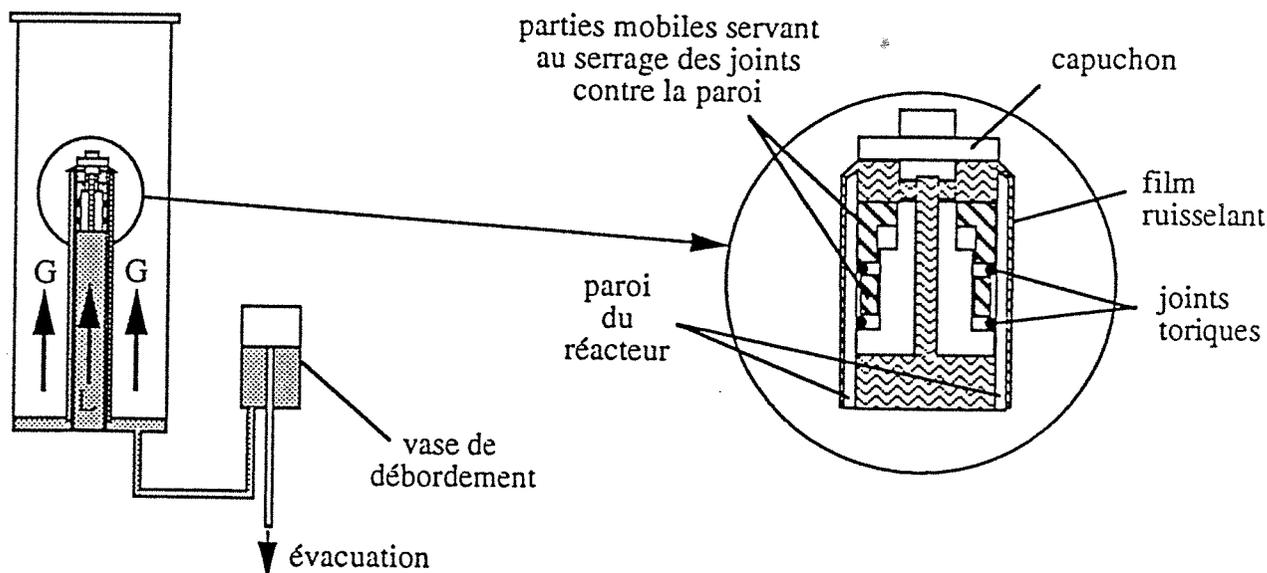


Figure 2 Dispositifs de circulation du liquide dans le réacteur

Un prélèvement est possible après ce vase de débordement afin d'effectuer des dosages du liquide en sortie.

La phase gazeuse est constituée de deux gaz (azote et dioxyde de soufre), dont les débits sont fixés, avant mélange, par un débitmètre massique pour le SO₂ et par un rotamètre pour l'azote. Le mélange, dont le débit, quant à lui, est réglé par un rotamètre, est effectué dans une colonne garnie d'anneaux en Téflon; il est ensuite introduit au pied du réacteur dans l'espace annulaire entre les deux cylindres (écoulement gaz-liquide à contre-courant).

Des piquages, réalisés le long du cylindre extérieur ($D_i = 15 \times 10^{-2}$ m), permettent d'effectuer des prélèvements dans la phase gazeuse. Le mélange gazeux d'entrée, aussi bien que le gaz prélevé dans ce cylindre, peuvent être analysés en continu et sur des voies séparées en jouant sur l'ouverture des vannes. Une pompe à vide, montée en parallèle, permet d'assurer une alimentation correcte de l'analyseur de SO₂ de type BINOS® (cf. paragraphe A.II41.).

Les caractéristiques principales des phases liquide et gazeuse utilisées sont présentées ci-dessous :

PHASE LIQUIDE

$$\begin{array}{lll}
 Q_L = 2,16 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s} & T_L = 298 \text{ K} & \rho_L = 1028 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\
 \mu_L = 1,093 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1} (*) & C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} & D_{\text{Ce(IV)}} = 4,54 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} (\text{£}) \\
 C_{\text{Ce(IV)}} = 51,3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} & C_{\text{Ce(IV)}} = 45,9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} &
 \end{array}$$

PHASE GAZEUSE

$$\begin{array}{lll}
 Q_{\text{Ge}} = 2,45 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} & Q_{\text{Gs}} = 2,71 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} & T_G = 298 \text{ K} \\
 v_G = 1,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} (*) & P_e = 112124 \text{ Pa} & P_s = 101325 \text{ Pa} \\
 D_{\text{SO}_2} = 1,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} (\text{£}) & &
 \end{array}$$

(*) d'après Weast et al. (1986).

(£) d'après Arousseau (1994).

Tous les autres paramètres ont été mesurés.

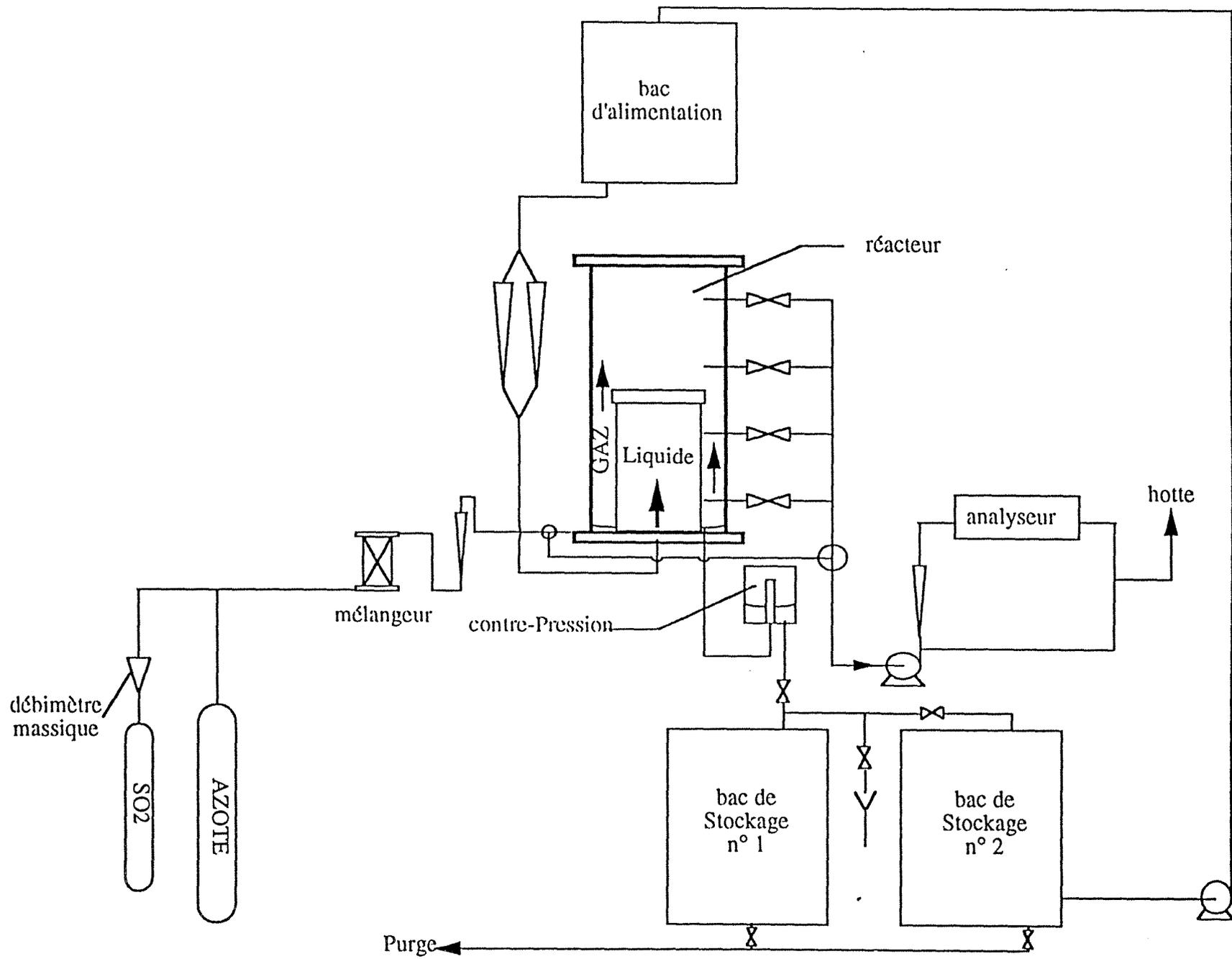
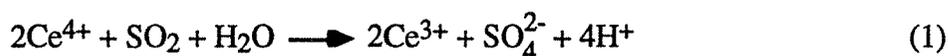


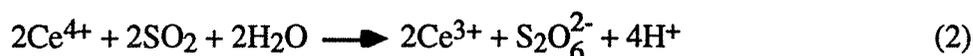
Figure 3: Plan de l'installation

III2. Réactions mises en jeu

La réaction chimique principalement mise en jeu dans l'absorption avec réaction chimique du SO₂ dans une solution acide de cérium est la suivante :



Il faut cependant noter l'existence d'une réaction secondaire en absence d'oxygène :



Des travaux, réalisés dans notre laboratoire (Aurousseau, 1994), ont permis de mettre en évidence que 28% du Ce(IV) réduit par le SO₂ était impliqué dans la réaction (2). Nous considérerons que la réaction globale est la suivante :



III3. Rappels théoriques

Le réacteur à film tombant laminaire est idéal pour l'application de la théorie de Higbie (1935). En effet, dans ce réacteur, des éléments de fluide à l'interface sont remplacés périodiquement par des éléments venus du sein du liquide avec sa composition. De plus, tant qu'il est à l'interface, il absorbe du gaz comme une couche de liquide stagnant d'épaisseur infinie; puis, il retourne au sein du liquide où il se mélange instantanément. Tous les éléments restent exposés au gaz pendant la même durée θ_c (temps de contact) pendant laquelle ils s'absorbent à la même quantité de gaz par unité d'aire interfaciale (Bird, 1960; Roizard, 1993).

Le transfert étant caractérisé par θ_c , on peut exprimer le coefficient global de transfert côté liquide par une valeur moyenne entre les instants 0 et θ_c :

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{\text{SO}_2}}{\pi \theta_c}} \quad (4)$$

Le flux moyen d'absorption dans le film, d'après Higbie (1935), se calcule à partir de θ_c et de la quantité de gaz $Q(\theta_c)$ absorbée par l'élément de fluide:

$$\varphi = \frac{Q(\theta_c)}{\theta_c} \quad (5)$$

En supposant que la réaction (3) est irréversible, rapide et du pseudo m-ième ordre, c'est-à-dire que sa vitesse r peut s'écrire : $r = k_m C_{SO_2}^m$, la quantité de gaz absorbée est égale à la quantité de gaz ayant réagi, on a donc, toujours d'après Higbie (1935) :

$$Q(\theta_c) = \theta_c \sqrt{\frac{2}{m+1} D_{SO_2} k_m C_{SO_2}^{*m+1}} \quad (6)$$

III.4. Hypothèses de travail

Certaines de ces hypothèses ont déjà été énoncées précédemment (notamment dans les paragraphes III.3 et III.2); nous les rappelons ici pour mémoire :

- H1: la solution est diluée pour éviter les effets de mélange.
- H2 : les pressions et les températures sont constantes; par conséquent D_{SO_2} et $D_{Ce(IV)}$ ainsi que ρ et k_m le sont également.
- H3 : il n'y a pas de résistance au transfert à l'interface.
- H4 : la résistance au transfert à travers le film liquide est largement supérieure à celle du film gazeux.
- H5 : le SO_2 disparaît avant d'avoir pu traverser le film diffusionnel côté liquide ce qui implique que la concentration en SO_2 au sein du liquide est nulle (Fig. 5).

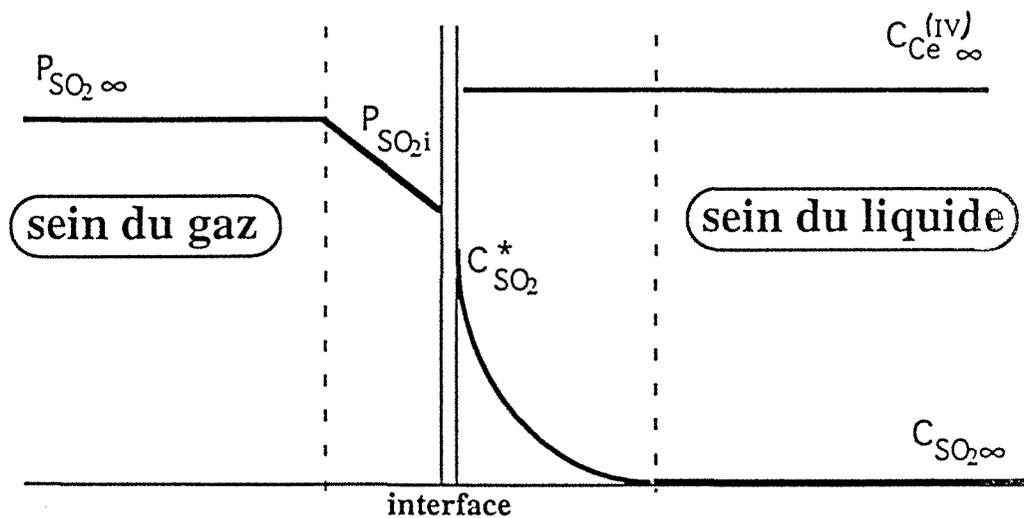


Figure 4 : Profil des concentrations des espèces réactives selon l'hypothèse H5

H6 : la réaction (3) est irréversible.

H7 : la réaction (3) est une réaction rapide du pseudo m-ième ordre
d'où la loi de vitesse est de type :

$$r = k_m C_{\text{SO}_2}^m \quad (7)$$

Ha est égal au facteur d'accélération E et tel que :

$$3 < Ha < \frac{Ei}{2} \quad (8)$$

H8 : la phase gazeuse est parfaitement mélangée dans l'enceinte de l'appareil ce qui implique que sa composition est celle du gaz en sortie.

H9 : le régime d'écoulement du film liquide est laminaire et lisse.

On trouvera la vérification de ces hypothèses au cours du texte.

III5. Les paramètres hydrodynamiques

III51. Vérification des régimes d'écoulement

III511. Phase liquide

Afin de connaître parfaitement l'aire géométrique donc l'aire interfaciale du film liquide, nous avons besoin de nous trouver à un régime d'écoulement laminaire "lisse", c'est-à-dire exempt de vagues (voir II).

Danckwerts (1970) définit ainsi un nombre de Reynolds dans le film liquide d'épaisseur δ par :

$$Re_L = \frac{\bar{u} \delta \rho_L}{\mu_L} \quad (9)$$

où ρ_L et μ_L sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du liquide; \bar{u} est la vitesse moyenne du liquide définie à partir du débit volumique par :

$$\bar{u} = \frac{Q_L}{\delta \pi d_e} \quad (10)$$

Le liquide est, rappelons-le, une solution à 500 mol.m^{-3} d'acide sulfurique avec une concentration en cerium (IV) d'environ 50 mol.m^{-3} , sa viscosité dynamique est de $1,093 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ et sa masse volumique de 1028 kg.m^{-3} .

Le débit de liquide que nous avons choisi est : $2,16 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le nombre de Reynolds qui découle de ces conditions opératoires a pour valeur 13 (éqn. 9). Leenaerts (1988) préconise une valeur inférieure à 25 pour se situer dans le régime d'écoulement laminaire lisse; alors que pour Trambouze et al. (1984), la limite se situe à 50, de telle sorte que les expériences ont été effectuées dans un régime adéquat également observé visuellement.

L'hypothèse H9 est donc bien vérifiée.

III512. Phase gazeuse

De la même façon que pour le liquide, nous pouvons définir un nombre de Reynolds :

$$Re_G = \frac{\rho_G \bar{u}_G D_H}{\mu_G} \quad (11)$$

où D_H est le diamètre hydraulique car le gaz s'écoule dans l'espace annulaire entre les deux cylindres (Fig. 6) et les autres paramètres sont équivalents à ceux du paragraphe III513..

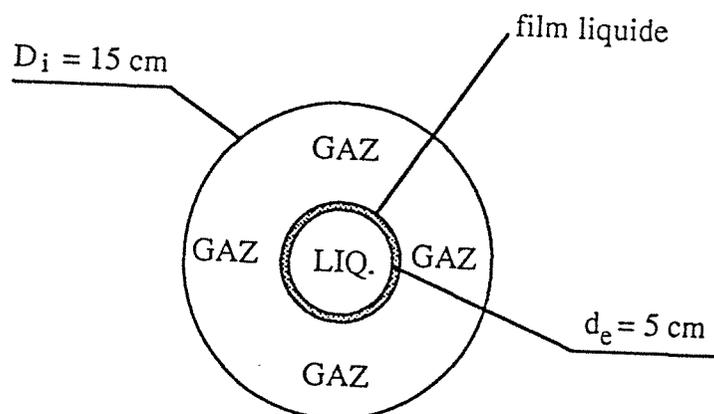


Figure 5 : Zone d'écoulement du gaz

Nous considérerons que la phase gazeuse est de l'air à pression atmosphérique, son débit maximum, pour des raisons technologiques, est de $2,45 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ alors que sa viscosité cinématique est de l'ordre de $6,25 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Weast et al., 1986). On obtient dans ces conditions un nombre de Reynolds de l'ordre de 100. Le gaz est donc en régime

d'écoulement intermédiaire. Pour améliorer l'agitation, nous avons placé des grilles en Téflon, décalées l'une par rapport à l'autre au niveau de l'arrivée du gaz dans le cylindre de plus grande taille; de cette façon, les lignes de courant gazeux sont "cassées" dès leur entrée dans le réacteur. Le fait que la phase gazeuse ne soit pas en régime fortement turbulent permet au film liquide de ne pas être perturbé par le débit gazeux; cependant, l'hypothèse H8 ne sera peut être pas vérifiée : une distribution des temps de séjour dans le réacteur côté gaz aurait été utile pour déterminer le bien-fondé de cette hypothèse.

III52. Epaisseur du film laminaire

En effectuant un bilan des forces s'exerçant sur un anneau de fluide de longueur dz (Figure 7), Yih (1986) propose, d'après Jackson (1955), une équation du profil de vitesse dans le film liquide d'épaisseur moyenne δ , en fonction de la distance par rapport à l'axe du cylindre :

$$u(r) = \frac{g R^2}{4 \nu_L} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 + 2 \ln \left(\frac{r}{R}\right) \left(1 + \frac{\delta}{R}\right)^2 \right] \quad (12)$$

Yih (1986) donne également une expression de l'épaisseur moyenne δ du film liquide valable lorsque le rapport $\frac{\delta}{R}$ est inférieur à 0,1 (ce qui est le cas d'après nos approximations) :

$$\delta = 0,91 \left(\frac{\nu_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} Re_L^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

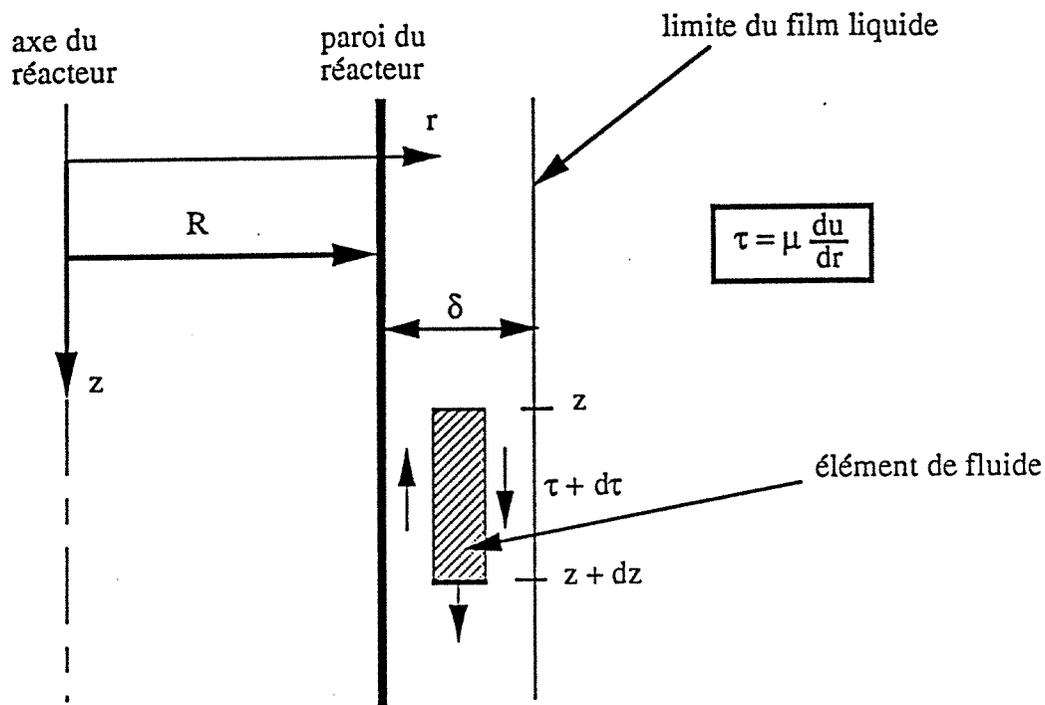


Figure 6 : Bilan des forces s'exerçant sur un anneau de liquide du film tombant

Danckwerts (1970) donne une autre expression de l'épaisseur moyenne de film :

$$\delta = \left(3 \frac{v_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} Re_L^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

Le changement de coefficient multiplicateur ($3^{\frac{1}{3}}$ pour l'équation (14) et 0,91 pour l'équation (13)) provient du fait que Yih (1986) donne une expression empirique de δ (éqn. 13) alors que l'expression présentée par Danckwerts (1970) est tirée de la théorie (éqn. 14).

Trambouze et al. (1984) présente également l'expression (14) dans son ouvrage. Les valeurs obtenues, suivant nos conditions opératoires, sont :

expression	(13)	(14)
auteur	Yih (1986)	Danckwerts (1970)
$\delta(\text{mm})$	0,10	0,17

Tableau 1 : épaisseur du film liquide

Nous conserverons $1,7 \times 10^{-4}$ m comme épaisseur pour la suite de ce travail.

III6. Les paramètres de transfert de matière

III61. L'aire interfaciale : A

D'après H8, déjà vérifié précédemment, on peut écrire que l'aire interfaciale est égale à l'aire géométrique d'un cylindre de rayon $(\frac{d_e}{2} + \delta)$, d'où :

$$A = 2\pi \left(\frac{d_e}{2} + \delta \right) H \quad (15)$$

où H représente la hauteur du film liquide ($= 35,7 \times 10^{-2}$ m).

On obtient, d'après nos calculs, une aire interfaciale égale à : $5,65 \times 10^{-2}$ m².

III62. Le temps de contact : θ_c

Dans la configuration utilisée (géométrie cylindrique), le temps de contact θ_c pour chaque élément de fluide en contact avec la phase liquide s'écrit, d'après Danckwerts (1970) :

$$\theta_c = \frac{H}{u_{\max}} = \frac{2H}{3} \left(\frac{3\mu_L}{g \rho_L} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\pi d_e}{Q_L} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (16)$$

(avec, selon Trambouze et al. (1984), $u_{\max} = 1,5 \bar{u}$)

L'application numérique de ces relations donne un temps de contact égal à 2,9 s.

III63. Le coefficient de transfert côté liquide : k_L

Yih (1986) donne une expression de calcul de k_L dans un réacteur cylindrique à film tombant laminaire :

$$k_L = 0,75 \left(\frac{D_{SO_2}}{H} \right)^{\frac{1}{2}} (v_L g)^{\frac{1}{6}} Re_L^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

Si on applique directement la théorie de Higbie (1935), l'expression de k_L devient :

$$k_L = 2 \left(\frac{D_{SO_2}}{\pi \theta_c} \right)^{0,5} \quad (18)$$

On trouve, dans le premier cas, une valeur de k_L égale à : $1,86 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et dans le second, k_L prend la valeur : $2,81 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

III.64. Le coefficient de transfert côté gaz : k_G

Trambouze et al. (1984) préconise d'utiliser les formules établies par Braun et Hiby (1970) pour calculer une valeur moyenne de k_G . Cependant, elles ne sont valables que pour des films ruisselants riches en vagues. Ainsi, nous avons réalisé des expériences en absorption physique de SO_2 dilué dans l'azote dans l'acide sulfurique (0,5 M) pour déterminer un ordre de grandeur de la valeur de k_G dans notre réacteur.

Par cette méthode, nous évaluons tout d'abord $K_L A$, puis $k_G A$ et enfin k_G .

Nous pouvons écrire, selon Higbie (1935) :

$$\Phi = K_L A \frac{P_{SO_2}}{He} \quad (19)$$

et tirer $K_L A$ de cette expression car, d'autre part, d'après le bilan sur la phase gazeuse :

$$\Phi = \frac{1}{RT_G} (P_e Q_{Ge} y_e - P_s Q_{Gs} y_s) \quad (20)$$

Nos résultats sont présentés dans le tableau 2; les conditions expérimentales sont rassemblées ci-dessous :

$P_e = 112124 \text{ Pa}$	$T_G = 295 \text{ K}$	$Q_{Gs} = 2,708 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$P_s = 101325 \text{ Pa}$	$Q_{Ge} = 2,447 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$He = 71,6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} (\text{£})$

(£) d'après Arousseau (1994), suivant un calcul similaire à celui de l'annexe AII.3.

$y_e \times 10^6$	$y_s \times 10^6$	$\Phi \times 10^6$ (mol.s ⁻¹)	$K_{LA} \times 10^6$ (m ³ .s ⁻¹)
1870	1600	3,02	1,334
1570	1370	2,24	1,155
1300	1140	1,79	1,110
1010	890	1,34	1,064

Tableau 2 : Résultats expérimentaux de l'absorption physique de SO₂ dans H₂SO₄ (0,5M)

Il s'avère que l'on obtient une valeur de K_{LA} qui n'est pas constante. Des calculs ont également été effectués en utilisant la moyenne logarithmique des pressions d'entrée et de sortie sans modifications de ce résultat; de même, une application des paramètres calculés d'après les relations données par Yih (1986) n'apporte aucun changement.

Cela implique que la phase gazeuse à l'intérieur du réacteur n'est vraisemblablement pas parfaitement mélangée et que nous avons un profil de concentrations du gaz à l'intérieur, fonction de la position verticale.

Si la valeur de K_{LA} était constante, nous pourrions écrire que la résistance globale côté liquide est égale à la somme des résistances de chacune des phases :

$$\frac{1}{K_{LA}} = \frac{1}{k_{LA}} + \frac{1}{H_e k_{GA}} \quad (21)$$

On déterminerait ainsi k_{GA} .

A titre indicatif, si on prend la moyenne des valeurs de K_{LA} déterminées (c'est-à-dire $1,16 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), on obtient un k_{GA} égal à $6,07 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et, par conséquent,

$$k_G = 1,07 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}.$$

La résistance en phase gazeuse représenterait environ 27% de la résistance globale et plus du tiers de la résistance en phase liquide; elle ne serait donc pas négligeable.

En conséquence, l'hypothèse H4 n'est pas vérifiée.

III65. Récapitulatif

Laurent et Charpentier (1983) donnent des plages de valeurs des paramètres de transfert de matière des appareils de laboratoire à film ruisselant; nous avons rassemblé ceux concernant la géométrie cylindrique avec nos propres résultats dans le tableau 3.

Auteurs	Temps de contact θ_c (s)	Aire interfaciale A (m ²)	Coefficient de transfert liquide k_L (m.s ⁻¹)	Coefficient de transfert gazeux k_G (mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
Laurent Charpentier (1983)	0,1 à 2	10 ⁻³ à 10 ⁻²	3,6x10 ⁻⁵ à 1,6x10 ⁻⁴	1 à 9x10 ⁻⁶
nos travaux	2,9	6x10 ⁻²	2,8x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁶

Tableau 3 : ordre de grandeur des paramètres de transfert de matière obtenus dans des réacteurs à film tombant cylindriques

On peut noter que seul le coefficient de transfert côté gaz, k_G , se situe dans plages présentées par Laurent et Charpentier (1983). Cependant, les autres paramètres ne sont pas trop éloignés des valeurs données par ces auteurs, mais ces faibles écarts sont explicables; en effet, ces paramètres sont calculés à partir de deux caractéristiques du réacteur qui sont : la hauteur du film et le diamètre du cylindre sur lequel se forme le film. Or, dans notre étude, contrairement à celles rencontrées habituellement, nous avons utilisé un diamètre plus élevé et une hauteur moins grande d'où les différences notées au niveau de θ_c , k_L et A. On peut noter, par exemple, que Contisk (1992) utilise un cylindre de 1,62 m de hauteur et de 19x10⁻³ m de diamètre; Norman (1961) donne l'exemple d'un cylindre de 28x10⁻³ m de diamètre; Laurent (1975) utilise un tube de 16x10⁻³ m de diamètre et 41,5x10⁻² m de hauteur; Weisweiler et Deiß (1981) ont travaillé avec un réacteur de 17x10⁻³ m de diamètre et Lynn et al. (1955) ont pris un réacteur de diamètre extérieur (15x10⁻³ m).

III.7. Détermination de la cinétique de la réaction

Il s'agit de montrer la procédure à employer pour déterminer les paramètres cinétiques.

Ayant déjà présenté les réactions mises en jeu lors de l'absorption du SO₂ dans une solution acide de cérium (IV) (cf III.2), nous pouvons écrire l'expression phénoménologique du flux Φ .

D'après Higbie (1935), si $Q(\theta_c)$ est la quantité de gaz absorbée, le flux Φ peut alors s'écrire, en mol.s⁻¹ (cf III.3) :

$$\Phi = A \frac{Q(\theta_c)}{\theta_c} \quad (22)$$

et donc, en régime de pseudo-mième ordre,

$$\Phi = A \sqrt{\frac{2}{m+1} D_{SO_2} k_m C_{SO_2}^{* m+1}} \quad (23)$$

Or, d'après H7 (cf III.4), en considérant que la loi de Henry peut s'appliquer à l'interface et que la résistance au transfert en phase gaz est négligeable, c'est-à-dire que l'on peut écrire :

$$C_{SO_2}^* = \frac{P_s y_{SO_2s}}{He} \quad (24)$$

On obtient alors :
$$\Phi = A \left(\frac{P_s}{He} \right)^{\frac{m+1}{2}} \sqrt{\frac{2}{m+1} D_{SO_2} k_m} (y_{SO_2s})^{\frac{m+1}{2}} \quad (25)$$

Une représentation de $\ln \Phi$ en fonction de $\ln (y_{SO_2s})$ donne, si l'on a bien à faire à une réaction rapide de pseudo m-ième ordre, une droite de pente $\left(\frac{m+1}{2}\right)$ et d'ordonnée à l'origine :

$$\ln \left[A \left(\frac{P_s}{He} \right)^{\frac{m+1}{2}} \sqrt{\frac{2}{m+1} D_{SO_2} k_m} \right]$$

Le flux Φ a été calculé expérimentalement d'après les mesures des teneurs en SO₂ effectuées en entrée et en sortie du réacteur à film tombant; l'expression de calcul est :

$$\Phi = \frac{1}{RT_G} (P_e Q_{Ge} y_e - P_s Q_{Gs} y_s) \quad (26)$$

III71. Résultats expérimentaux

Seules deux séries d'expériences ont pu être menées; le tracé de la courbe représentant $\ln\Phi$ en fonction de $\ln(y_{SO_2s})$ n'a pas donné une droite lors de l'exploitation des résultats, nous n'avons donc pas poursuivi nos investigations concernant m et k_m ; de plus, le flux a été calculé sans tenir compte de la résistance en phase gazeuse.

On peut voir, dans le tableau 3, les résultats de la première série et dans le tableau 4 ceux de la seconde:

y_{SO_2e} (ppmv)	y_{SO_2s} (ppmv)	$\Phi \times 10^6$ (mol.s ⁻¹)	E (-)	E_i (-)
1760	1130	6,98	2,31	9,62
1550	950	6,64	2,97	11,07
1320	780	5,98	3,34	13,05
1030	590	4,87	3,64	16,61
740	420	3,54	-	22,52

Tableau 3: Flux et vérification des résultats (hypothèse H6)

y_{SO_2e} (ppmv)	y_{SO_2s} (ppmv)	$\Phi \times 10^6$ (mol.s ⁻¹)	E (-)	E_i (-)
1800	1160	7,09	2,35	11,52
1520	930	6,53	2,92	13,88
1280	760	5,76	3,22	16,54
1000	570	4,76	3,55	21,39

Tableau 4 : Flux et vérification des résultats (hypothèse H6)

Sur la figure 7, nous pouvons voir les courbes obtenues, représentant $\ln\Phi$ en fonction de $\ln(y_{SO_2s})$:

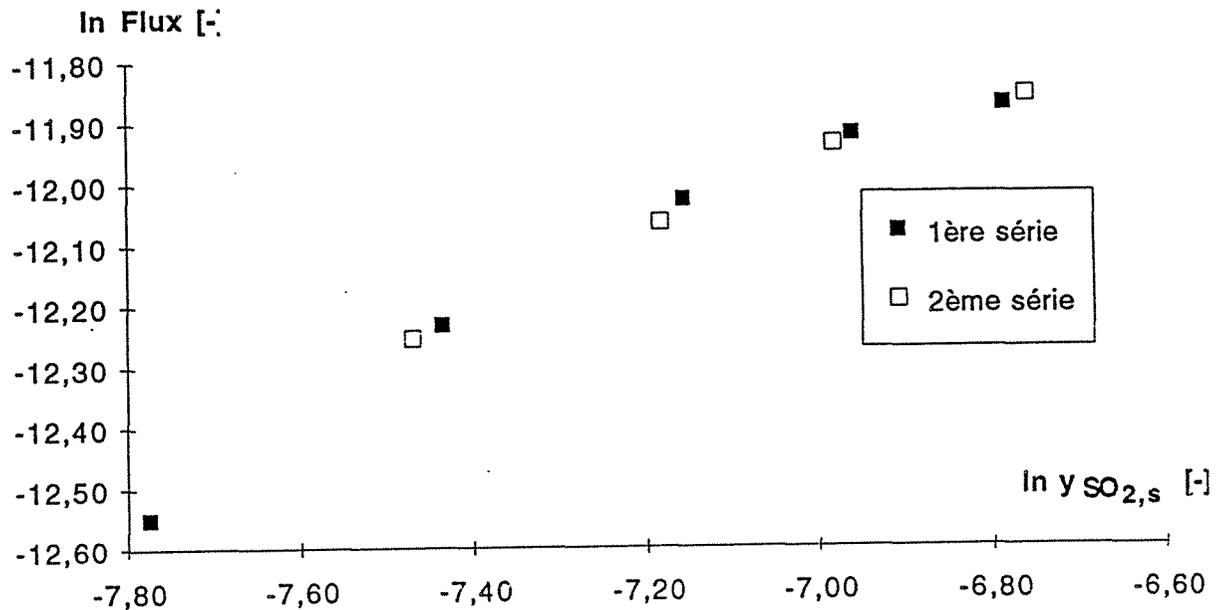


Figure 7 : Courbe représentant $\ln \Phi$ en fonction de $\ln (y_{SO_2,s})$

III72. Validation des résultats

On peut voir dans les tableaux 3 et 4, les valeurs du coefficient d'accélération instantané, E_i , et du coefficient d'accélération, E . Ce dernier a été directement calculé en effectuant le rapport du flux d'absorption avec réaction chimique (tableaux 3 et 4) sur le flux d'absorption physique (paragraphe III64.), puisque nous avons travaillé dans les mêmes conditions dans les deux cas.

E_i est donné par Brian et al. (1961), suivant le modèle de la pénétration de Higbie (1935) :

$$E_i = \sqrt{\frac{D_{SO_2}}{D_{Ce(IV)}}} + \sqrt{\frac{D_{Ce(IV)}}{D_{SO_2}} \frac{C_{Ce(IV)}}{1,56C^*SO_2}} \quad (27)$$

Le critère de Hatta n'a pu être calculé car nous ne sommes pas parvenu à déterminer m .

E a des valeurs très proches de 3; on remarque également que les courbes de la figure 7 sont un peu incurvées; on peut donc conclure que la réaction étudiée est modérément rapide à rapide.

IV. CONCLUSION

Le réacteur à film tombant cylindrique est un contacteur assez difficile à mettre en oeuvre principalement pour deux raisons :

- le mouillage du cylindre sur lequel se forme le film : non seulement le tube doit être parfaitement vertical et propre mais, suivant les propriétés des solutions utilisées (viscosité et tension superficielle), la formation du film est plus ou moins délicate,
- l'utilisation de grandes vitesses de gaz : la configuration du réacteur (espace annulaire de grande surface) rend difficile l'obtention de grandes vitesses; des débits trop importants provoquent le réentraînement du gaz en sortie liquide.

En ce qui concerne les manipulations, la plupart des hypothèses ont été vérifiées mise à part le parfait mélangeage de la phase gazeuse (H8) ainsi que les hypothèses cinétiques.

Les résultats obtenus nous ont montré que la réaction étudiée n'était pas tout à fait rapide mais presque modérément rapide (E trop proche de 3); les problèmes rencontrés peuvent être dus à plusieurs facteurs : les teneurs en SO_2 à l'entrée du réacteur sont peut-être trop élevées ce qui impliquerait une limitation du transfert par la réaction chimique, la force motrice trop faible ainsi engendrée ne donnerait pas des flux suffisants d'où les faibles valeurs des deux paramètres précédents; enfin, il s'agit probablement d'un problème d'homogénéisation de cette phase qui provoquerait des modifications dans nos hypothèses et des erreurs dans le calcul des flux de transfert.

Pour conclure, nous pensons que de nombreuses expériences doivent être réalisées afin de corroborer ces résultats, de confirmer ou non nos hypothèses et de déterminer m et k_m . Une étude en fonction de la température est également à envisager mais des paramètres opératoires comme la teneur du gaz en entrée ou les débits peut tout à fait être menée.

CONCLUSION

L'étude du réacteur à film centrifuge a conduit à une bonne connaissance de ce réacteur sur le plan :

- **hydrodynamique**, où nous avons mis en évidence l'existence de 3 régimes de films liquides, du plus mince, riche en fines bulles de gaz, au plus épais, exempt de bulles; où une méthode de DTS a montré l'indépendance du volume de liquide vis à vis du débit ainsi que comportement du réacteur, de parfaitement agité à piston en fonction de l'épaisseur du film; et enfin, où deux paramètres ont clairement été identifiés comme étant prépondérants dans l'obtention des film liquides : il s'agit de la vitesse de rotation N du rotor (25 à 50 s^{-1}) et la contre-pression ΔP (0 à 10 000 Pa).

- du **transfert de matière**, où l'utilisation de plusieurs techniques, nous a permis de déterminer les coefficients de transfert volumiques $k_L A$ et $k_G A$ ainsi que par l'aire interfaciale A , les valeurs de ces paramètres variant de 1 à $3,7 \times 10^{-4} m^3 \cdot s^{-1}$ pour $k_G A$, de $5,2 \times 10^{-7}$ à $1,9 \times 10^{-4} m^3 \cdot s^{-1}$ pour $k_L A$ et de 200 à $1200 \times 10^{-4} m^2$ pour A ; nous avons montré que ces grandeurs étaient fonctions de la vitesse de rotation du rotor N , de la contre-pression ΔP et des propriétés coalescentes des solutions liquides utilisées; la représentation de ces coefficients de transfert de matière et de l'aire interfaciale en fonction de ΔP ou du nombre d'Euler a montré que les valeurs obtenues sont élevées lorsque le film liquide est mince, puis décroissent plus ou moins rapidement suivant le type de solution employée; enfin, les valeurs se stabilisent pour les contre-pressions les plus grandes.

Ses caractéristiques de transfert de matière ($k_L A$ et A) font du réacteur à film centrifuge, un intéressant appareil de laboratoire et un réacteur industriel dont les performances sont proches de celles d'un éjecteur venturi. Cependant, sa mise en oeuvre est trop complexe pour que l'on puisse songer à une extrapolation du réacteur dans l'industrie (ce qui est contraire à l'opinion de Versteeg (1986) qui suggère l'utilisation d'un réacteur de ce type dans l'industrie); de plus, nous sommes limités dans ce genre d'opérations, par la résistance mécanique d'un tel procédé : un diamètre maximum de 0,5 m est envisageable. Enfin, le coût d'un tel contacteur serait phénoménal alors que ses performances sont du même ordre que celles de procédés déjà existants (éjecteurs venturi).

En ce qui concerne l'utilisation du réacteur à film centrifuge comme réacteur de laboratoire, nous pouvons envisager plusieurs champs de recherche. Tout d'abord, compléter l'étude de l'influence de la coalescence dans le contacteur par l'emploi de solutions dont le comportement coalescent est bien différencié, car les résultats que nous avons obtenus ne concernaient que des solutions aqueuses de caractéristiques semblables. Ensuite, pour renforcer la résistance du réacteur face à des solutions très oxydantes, nous pourrions envisager de recouvrir les pales avec une couche de Téflon; ainsi, nous pourrions reprendre l'étude de l'absorption du mélange SO_2 et NO_x dans une solution de cérium prévue par le programme B.R.I.T.E..

Quelques applications peuvent, également, être envisagées : le réacteur à film centrifuge pourrait ainsi être employé dans le domaine des réactions photochimiques car sa configuration (film liquide mince, effet centrifuge) est bien adaptée à ce genre d'application. Une autre perspective serait de développer le réacteur dans le domaine de l'adsorption en modifiant le rotor de façon à y appliquer un matériau adsorbant (charbon actif), ou, en modifiant l'ensemble du dispositif, à remplacer le rotor par un rotor en charbon actif par exemple.

Enfin, dans l'optique d'utiliser ce contacteur comme réacteur chimique, il serait intéressant d'y mettre en oeuvre des réactions chimiques produisant de grandes quantités de gaz (sa configuration permettant l'évacuation facile de celui-ci) ou des réactions catalytiques (le catalyseur serait employé de la même façon que le matériau adsorbant proposé précédemment).

En ce qui concerne le réacteur à film tombant cylindrique laminaire, sa mise en oeuvre est assez délicate notamment au niveau de la verticalité du cylindre sur lequel s'écoule le liquide (des zones sèches apparaissent de temps à autre et l'épaisseur est très difficile à maintenir constante) ainsi qu'au niveau de l'entraînement de gaz dans la sortie de liquide. Des problèmes d'homogénéisation de la phase gazeuse sont également à régler avant de compléter l'étude débutée dans ce réacteur; divers travaux sont, par conséquent, à entreprendre, comme, par exemple, une DTS en phase gazeuse, la détermination expérimentale de k_{LA} ainsi que la vérification des valeurs de k_GA .

NOMENCLATURE

PARTIE A

Lettres latines

A	aire interfaciale, [m ²]
a	aire interfaciale spécifique (= A/V _R), [m ⁻¹]
C _A	concentration molaire du constituant A, [mol m ⁻³]
C _A [*]	concentration molaire du constituant A à l'équilibre thermodynamique, [mol m ⁻³]
C _{Ai}	concentration molaire du constituant A à l'interface, [mol m ⁻³]
D _{AL}	coefficient de diffusion de A dans le liquide, [m ² s ⁻¹]
D _{AG}	coefficient de diffusion de A dans le gaz, [m ² s ⁻¹]
E	facteur d'accélération, [-]
E(t)	réponse impulsionnelle, [-]
E _i	facteur d'accélération instantané, [-]
g	accélération de la pesanteur, [= 9,81 m s ⁻²]
H	hauteur des pales du rotor, [m]
He	coefficient de Henry, [Pa m ³ mol ⁻¹]
k ₁	constante cinétique de réaction d'ordre 1, [s ⁻¹]
k ₂	constante cinétique de réaction d'ordre 2 (absorption du SO ₂ dans la soude), [(m ³ mol ⁻¹) ² s ⁻¹]
K _G	coefficient global de transfert de matière côté gaz, [m s ⁻¹]
k _G	conductance de transfert de matière côté gaz, [m s ⁻¹]
K _{GA}	conductance globale de transfert de matière côté gaz, [m ³ s ⁻¹]
k _{GA}	coefficient spécifique de transfert de matière côté gaz, [m ³ s ⁻¹]
K _L	coefficient global de transfert de matière côté liquide, [m s ⁻¹]
k _L	conductance de transfert de matière côté liquide, [m s ⁻¹]
K _{LA}	conductance globale de transfert de matière côté liquide, [m ³ s ⁻¹]
k _{LA}	coefficient spécifique de transfert de matière côté liquide, [m ³ s ⁻¹]
k _{m,n}	constante cinétique de réaction du m, nième ordre, [m ^{3(m+n-1)} mol ^{1-m-n} s ⁻¹]
k _R	constante cinétique de réaction d'ordre global 2 (oxydation des sulfites), [(m ³ mol ⁻¹) ² s ⁻¹]
m	ordre de la réaction par rapport au gaz absorbé A, [-]
m _A	molalité de l'espèce A, [mol (kg d'eau) ⁻¹]
N	vitesse de rotation du rotor, [s ⁻¹]
n	ordre de la réaction par rapport au réactif B, [-]
P _{Ai}	pression partielle de A, [Pa]
P _{atm}	pression atmosphérique, [= 10 ⁵ Pa]
P _{tot}	pression totale, [Pa]

Q	débit volumique, [m ³ s ⁻¹]
R	constante des gaz parfaits, [8,314 Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹]
R	rayon intérieur du réacteur, [m]
Ra	rapport $\frac{NO}{NO_x}$, [-]
r _A	vitesse de réaction de l'espèce A, [mol s ⁻¹]
S	surface d'échange gaz-liquide des éjecteurs venturi, [m ²]
T	température, [K]
t	temps, [s]
V	volume, [m ³]
V ₀	volume de liquide compris entre chaque sonde utilisée pour la DTS et le réacteur, [= 3,18x10 ⁻⁵ m ³]
V _R	volume du réacteur [= πR ² H = 7,1x10 ⁻⁴ m ³]
x _A	rapport molaire de l'espèce A (= $\frac{C_A}{C_A^*}$), [-]
y _i	fraction molaire de l'espèce i, [-]
z	coefficient stoechiométrique, [-]

Symboles

δ _G	épaisseur du film gazeux d'après la théorie de Whitman, [m]
δ _L	épaisseur du film liquide d'après la théorie de Whitman, [m]
δ _n	racines n-ième de l'équation : $\cos \delta_n = \frac{\delta_n}{Pe} - \frac{Pe}{4\delta_n}$, [-]
ε _G	rétenion gazeuse, [-]
ε _{G,s}	rétenion due aux petites bulles de gaz à des grandes vitesses ascendantes de gaz, [-]
Φ	flux global d'absorption, [mol s ⁻¹]
φ	flux spécifique d'absorption, [mol s ⁻¹ m ⁻²]
μ	viscosité dynamique, [Pa s]
θ	temps de séjour réduit, [-]
ρ	masse volumique, [kg m ⁻³]
σ	tension superficielle, [N m ⁻¹]
τ	temps de séjour, [s]
ω	vitesse angulaire du rotor, [rad s ⁻¹]
ΔH	hauteur de liquide dans le module de surpression, [m]
ΔP	écart entre la surpression en sortie de liquide (P _{atm} + ρ _L gΔH) et la pression de gaz à l'intérieur du réacteur (P _G) auquel sont retranchés les pertes de charge de chacun des fluides dans les canalisations, [Pa]

Nombres adimensionnels

- Eu nombre d'Euler = $\frac{\Delta P}{\rho_L R^2 \omega^2}$, [-]
Ha nombre de Hatta, [-]
Pe nombre de Péclet, [-]
 V_L^* volume de liquide adimensionnel ramené au volume total du réacteur, [-]

Indices

- e entrée du réacteur
s sortie du réacteur
G gazeux
L liquide
 ∞ sein de la phase
A gaz absorbé
B réactif

PARTIE B

Lettres latines

- A aire interfaciale, [m²]
 C_A concentration molaire du constituant A, [mol m⁻³]
 C_A^* concentration molaire du constituant A à l'équilibre thermodynamique, [mol m⁻³]
 D_{AL} coefficient de diffusion de A dans le liquide, [m² s⁻¹]
 d_e diamètre extérieur du cylindre sur lequel s'écoule le liquide, [= 5x10⁻² m]
 D_H diamètre hydraulique, [m]
 D_i diamètre intérieur du cylindre dans lequel s'écoule le gaz, [= 15x10⁻² m]
E facteur d'accélération, [-]
 E_i facteur d'accélération instantané, [-]
g accélération de la pesanteur, [= 9,81 m s⁻²]
H hauteur du film tombant, [m]
 H_e coefficient de Henry, [Pa m³ mol⁻¹]
 K_G coefficient global de transfert de matière côté gaz, [m s⁻¹]

k_G	conductance de transfert de matière côté gaz, [m s ⁻¹]
K_{GA}	conductance globale de transfert de matière côté gaz, [m ³ s ⁻¹]
k_{GA}	coefficient spécifique de transfert de matière côté gaz, [m ³ s ⁻¹]
K_L	coefficient global de transfert de matière côté liquide, [m s ⁻¹]
k_L	conductance de transfert de matière côté liquide, [m s ⁻¹]
K_{LA}	conductance globale de transfert de matière côté liquide, [m ³ s ⁻¹]
k_{LA}	coefficient spécifique de transfert de matière côté liquide, [m ³ s ⁻¹]
k_m	constante cinétique de réaction du pseudo mième ordre, [m ^{3(m-1)} mol ^{1-m} s ⁻¹]
m	ordre de la réaction par rapport au gaz absorbé, [-]
P	pression totale, [Pa]
Q	débit volumique, [m ³ s ⁻¹]
$Q(\theta_c)$	quantité de gaz absorbé par l'élément fluide, [mol m ⁻²]
R	constante des gaz parfaits, [8,314 Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹]
R	rayon extérieur du cylindre sur lequel s'écoule le liquide, [= 2,5x10 ⁻² m]
r	vitesse de réaction, [mol s ⁻¹]
\bar{u}	vitesse moyenne du liquide dans le film ($= \frac{Q_L}{\delta \pi d_e}$), [m s ⁻¹]
$u(r)$	vitesse du film à une position r par rapport au centre du cylindre sur lequel s'écoule le liquide, [m s ⁻¹]
u_{max}	vitesse maximale du liquide dans le film ($= 1,5 \bar{u}$)
y_i	fraction molaire de l'espèce i , [-]

Symboles

δ	épaisseur du film tombant liquide, [m]
Φ	flux global d'absorption, [mol s ⁻¹]
ϕ	flux spécifique d'absorption, [mol s ⁻¹ m ⁻²]
μ	viscosité dynamique, [Pa s]
ν	viscosité cinématique, [m ² s ⁻¹]
θ_c	temps de contact, [s]
ρ	masse volumique, [kg m ⁻³]
τ	contrainte subit par un élément de fluide dans le film liquide ($= \mu \frac{du}{dr}$), [Pa]

Nombres adimensionnels

Ha	nombre de Hatta, [-]
Re_L	nombre de Reynolds dans la phase liquide ($= \frac{\bar{u} \delta \rho_L}{\mu_L}$), [-]

Re_G nombre de Reynolds dans la phase gazeuse ($= \frac{\rho_G \bar{u}_G D_H}{\mu_G}$), [-]

Indices

e entrée du réacteur

s sortie du réacteur

G gazeux

L liquide

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Astarista G., Savage D.W. et Longo J.M., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 36, 1981, p. 581.

Aurouseau M., "Etude d'un Procédé Electrochimique de Dépollution d'Effluents Gazeux Contenant du Dioxyde de Soufre et d'Oxydes d'Azote, par Voie Directe ou Indirecte à l'aide du Couple Rédox Ce(III)/Ce(IV)", 1994, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Barnea D., Taitel Y., "Flow Pattern Transition in Two-Phase Gas-Liquid Flows", *Handbook of Heat and Mass Transfer*, Chap. 16, N. Cheremisinoff Editor, Houston U.S.A., 1986, p.404.

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., "Transport Phenomena", J. Wiley and Sons, 1960, New-York.

Braun D., Hiby J.W., *Chem. Ing. Tech.*, 42, n°6, 1970, p.345.

Brian P.L.T., Hurley J.F., Hasseltine E.H., *A.I.Ch.E. J.*, 7, 1961, p. 226.

Charpentier J.-C., *Adv. in Chem. Eng.*, vol. 11, Academic Press, New-York, 1981, p.1.

Charpentier J.C., Wild G., *Techniques de l'ingénieur*, J . 2640, 1983, p. 12.

Conlisk A.T., *A.I.Ch.E. J.*, vol. 38, n°11, 1992, p.1716.

Danckwerts P.V., "Gas Liquid Reactions", Mac Graw Hill Book Company, 1970, London.

Danckwerts P.V., Gilham , "The Design of Gas Absorbers", *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, Vol. 44, 1966, T42.

Danckwerts P.V., *Ind. and Eng. Chem.*, 43, 1951, p.1460.

De Waal K.J.A., Okeson J.C., *Chem. Eng. Sci.*, 21, 1966, p. 559.

Djerid S., "Un Type non Classique de Laveur de Gaz : le Contacteur Multicellulaire. Ses Performances Comparées", 1983, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Dyens P.-J., "Procédé et Dispositif d'Elimination par Voie Humide des Oxydes d'Azote d'un Effluent Gazeux", French Patent 85 13 146, 1985, SOCREMATIC S.A..

Fichter A., *Advances in Biochemical Engineering*, 24, 1982, p. 1.

Fu C.C., Mc Coy B.J., Smith J.A., *A.I.Ch.E. J.*, 35-2, 1989, p. 259.

Gentine M., "Caractéristiques des Ejecteurs Gaz-Liquide Utilisés pour des Opérations de Transfert de Matière", Mémoire d'ingénieur C.N.A.M., 7/1988, Nancy.

Grund G., Schumpe A., Deckwer W.D., *Chem. Eng. Sci.*, 47, n° 13-14, 1992, p. 3509.

Hadjidakis D., "Etude du Transfert de Matière et des Dépenses Energétiques dans deux Laveurs Gaz-Liquide : le Venturi de Haute Energie et l'Ejecteur Venturi", 1983, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Hassan I.T.M., Robinson C.W., *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1980, p. 1277.

Hayduk W., Laudie H., *A.I.Ch.E. J.*, 20(3), 1974, p.611.

Higbie R., *Trans. A.I.Ch.E.*, 35, 1935, p. 365.

Higbie R., *Trans. A.I.Ch.E.*, vol. 35, 1935, p.365.

Hikita H., Asai S., Tsuji T., *A.I.Ch.E. J.*, 23 (4), 1977, p. 538.

Hunger T., "Etude Fondamentale de l'Absorption de SO₂ dans une Solution Aqueuse et de son Oxydation Electrochimique en vue d'un Procédé de Dépollution", 1991, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Jackson M.L., *A.I.Ch.E. J.*, 1, 1955, p.231.

Jackson M.L., *A.I.Ch.E. J.*, 11/1964, p. 474.

Jethani K.R., Suchak N.J., Joshi J.-B., *Gas Sep. Purif.*, 4, 1990, p.9.

Joshi J.-B., Mahajani V.V., Juvekar V.A., *Chem. Eng. Comm.*, 33, 1985, p.1.

Kemp D.D., "Global Environmental Issues : a Climatological Approach", Londres, 1990, Routledge.

Koestier W.T., Thoenes P., Proceedings, Symposium on Chemical Reaction Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1972, p. B3-15.

Lapicque F., Aurousseau M., Roizard C., Storck A., Monographien Band 128, 1993, DECHEMA, VCH Verlagsgesellschaft, p. 487.

Lara Marquez A., "Les Réacteurs à Lit Fixe à Co-Courant vers le Haut de Gaz et de Liquide. Etude du Transfert de Matière Gaz-Liquide", 1992, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Lasalle A., Roizard C., Midoux N., Bourret P., Dyens P.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1992, p. 777.

Laurent A., Charpentier J.-C., *Int. Chem. Eng.*, 23, 1983, p.265.

Laurent A., "Etude de l'Hydrodynamique et du Transfert de Matière dans une Colonne à Garnissage", 1975, Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Leenaerts R., "Technique Industrielle de la Couche Mince", *Techniques de l'Ingénieur*, J 2-360, 1988, p.15.

Leygonie R. et Fontelle J.-P., "Législations et réglementations françaises et européennes", 1993, stage du Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques".

Linek V., Benes P., Vacek V., Hovorka F., *Chem. Eng. J.*, 25, 1982, p. 77.

Linek V., Vacek V., *Chem. Eng. Sci.*, 25, 1981, p. 787.

Linek V., Vacek V., *Chem. Eng. Technology*, 11, 1988, p. 249.

Lynn S., Straatemeier J.R., Kramers H., *Chem. Eng. Sci.*, vol.4, n°2, 1955, p.49.

Mercadier J., "Cinétique de la Réaction des Nitrites avec l'urée en vue de l'Épuration d'Effluents Gazeux contenant des Oxydes d'Azote", DEA 1989, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Midoux N., "Pollution de l'air : solutions et verrous", 1993, stage du Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques.

Midoux N., Laurent A., Charpentier J.C., *A.I.Ch.E. J.*, 26, 1980, p. 157.

Mokrani F., "Contribution à l'étude d'un procédé de traitement d'effluents gazeux contenant SO₂ et NO_x : mise en oeuvre et caractérisation d'un réacteur à film centrifuge", 1991, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Müller F.L., Davidson J.F., *Chem. Eng. Sci.*, 47, n° 13-14, 1992, p. 3525.

Nagel O., Kürten H., Sinn R., *Chem. Ing. Tech.*, 44, 7, 1972, p. 899.

Norman W.S., "Absorption, Distillation and Cooling Towers", Longmans, Londres, 1961, p.54.

Onda K., Sada E., Kobayashi T., Kito S., Ito K., *J. of Chem. Eng. of Japan*, 3 (1), 1970, p. 18.

Onken U., Sick R., Weiland P., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 40, n° 10, 1985, p. 1990.

Oyevaar M.H. et Westerterp K.R., *Chem. Eng. Process*, 25, 1989, p. 85.

Park C., *Geography*, 76(1), 1991, p. 21.

Pigeon P., "Ville et environnement", col. Géographie d'Aujourd'hui, Nathan Université, 1994, Paris.

Pirkl H.G., Hofmann H., *Chem. Ing. Tech.*, n°12, 64, 1992, p. 1096.

Pitzer K.S., Roy R.N., Silvester L.F., *J. Amerc. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 4930.

Redlich O., *J. Phys. Chem.*, 44, 1940, p. 619.

Roizard C., (a), "Pollution de l'air : solutions et verrous", 1993, stage du Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques.

Roizard C., (b), cours de thèse, module : "Sélectivité dans les systèmes complexes. Interfaces et couches limites", 1993.

Roizard C., Mokrani F., Le Gall H., Midoux N., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, n° 14, 1993, p. 2599.

Saal R.N., *Rec. Trav. Chim.*, 47, 73, 1928, p. 264.

Sharma M.M., Danckwerts P.V., *Brit. Chem. Eng.*, 15 (4), 1970, p. 522.

Sharma M.M., Danckwerts P.V., *Brit. Chem. Eng.*, 15, 1970, p. 522.

Sick R., "Die homogene katalysierte Hydrazin-Oxidation : eine Methode zur Bestimmung volumenbezogener Stoffübergangskoeffizienten", Dissertation, 1985, Universität Dortmund.

Suzuki K., "Heat Transfer and Hydrodynamics of Two Phase Annular Flow", *Handbook of Heat and Mass Transfer*, Chap. 45, N. Chermisinoff Editor, Houston U.S.A., 1986, p. 1357.

Tabeaud M. et Simon L., *Annales de Géographie*, 572, 1993, p. 339.

Thibault J., Leduy A., Denis A., *Can. J. of Chem. Enging.*, 68, 1990, p. 324.

Tojo K., Miyunami K., *Chem. Eng. J.*, 24, 1982, p. 89.

Touré S., "Contribution à l'Etude de l'Hydrodynamique et du Transfert de Matière dans des Réacteurs Gaz-Liquide de Type Venturi à Emulsion", mémoire d'ingénieur C.N.A.M., 12/1984, Nancy.

Trambouze P., Van Landeghem H., Fournier J.P., "Les Réacteurs Chimiques : Conception, Calcul, Mise en Oeuvre", collection "*Sciences et Techniques du Pétrole*", 26, publication de l'I.F.P., 1984, Technip Edition.

Tufano V. et al., *Chem. Eng. Sci.*, 47, n°9-11, 1992, p. 2239.

Van Krevelen D.W., Hoftijzer P.J., 21ème Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles, 1948, p.168.

Van't Riet K., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol.18, n° 3, 1979, p. 357.

Villiermaux J., "Génie de la Réaction Chimique", *Technique et Documentation*, Lavoisier, 1982, p. 147.

Versteeg G.F., "Mass Transfer and Chemical Reaction Kinetics in Acid Gas Treating Processes", Thèse de Doctorat, 1986, Université de Twente (Pays-Bas).

Wagnerova D.M., Schwertnerova E., Veprek-Siska J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 38, 1973, p.756.

Warshaw A., "Removal of Nitrogen Oxides from a Gas Stream", U.S. Patent 3 565 575, 1971, Chemical Construction Corporation.

Weast R.C. et al., "Handbook of Chemistry and Physics", 66ème édition, CRC Press, 1986, U.S.A..

Weiland P., Sick R. et Onken U., *Ger. Chem. Eng.*, 4, 1981, p 379.

Weiland P., Sick R., Onken U., *Ger. Chem. Eng.*, 6, 1986, p 143.

Weisweiler W., Deiß K.H., *Ger. Chem. Eng.*, 4, 1981, p.79.

Westerterp K.R., Van Swaaij W.P.M., Beenackers A.A.C.M., "Chemical Reactor Design and Operation", John Wiley & Sons, New-York, 1984, p. 185.

Whitman W.G., *Chem. Metall. Eng.*, 29, 1923, p.147.

Wilke C.R., Chang P., *A.I.Ch.E. J. (USA)*, 1, 1955, p. 264.

Yih S.-M., "Modelling Heat and Mass Transfer in Falling Liquid Films", Handbook of Heat and Mass Transfer, vol. 2, Chap. 5, N. Chermisinoff Editor, Houston U.S.A., 1986, p.111.

Young T.F., Blatz L.A., *Chem. Rev.*, 44, 1949, p. 93.

Zlokarnik M., *Adv. in Biochem. Eng.*, 8, 1978, p. 133.

ANNEXES

PARTIE A

CHAPITRE I

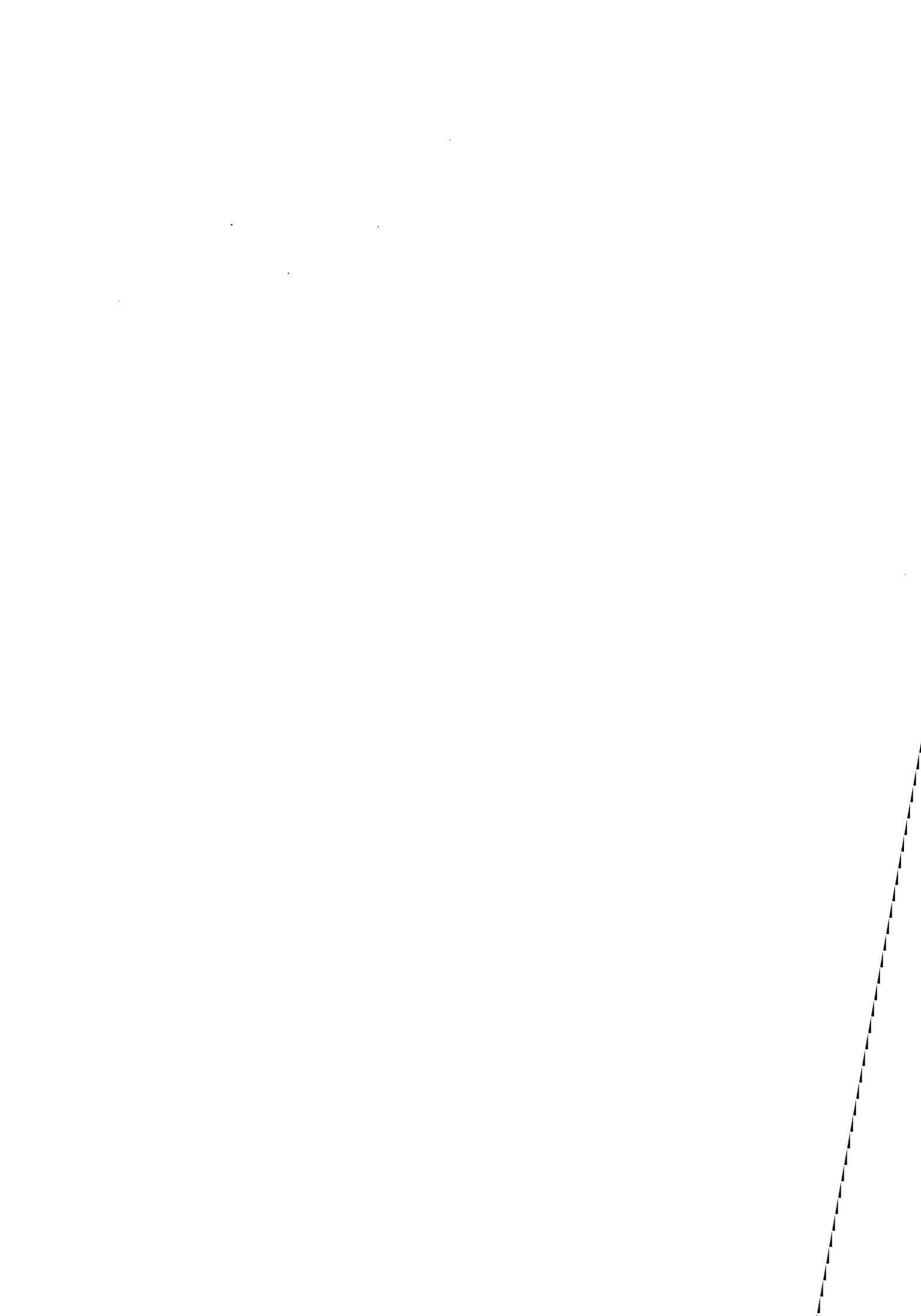
- AI.1 : Pertes de charge des fluides dans les canalisations.....A1
AI.2 : Résultats des expériences de DTS.....A3

CHAPITRE II

- AII.1 : Résultats de l'absorption de SO₂ dans NaOH.....A8
AII.2 : Dosage du SO₂ dissous par iodométrie.....A35
AII.3 : Solubilité de SO₂ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique...A37
AII.4 : Résultats de l'absorption de SO₂ dans H₂SO₄.....A41
AII.5 : Résultats de l'absorption de O₂ dans H₂O.....A43
AII.6 : Influence des débits de gaz et de liquide sur les valeurs de $k_L A$
à 25 s⁻¹ dans le cas de l'absorption de O₂ dans H₂O.....A46
AII.7 : Détermination de la concentration de bicarbonate provenant de
l'absorption de CO₂ dans un solution aqueuse de K₂CO₃, KHCO₃
catalysé par NaClO.....A47
AII.8 : Détermination de la solubilité du CO₂ dans un solution aqueuse de
K₂CO₃ et KHCO₃.....A52
AII.9 : Résultats de l'absorption de CO₂ dans un solution aqueuse de
K₂CO₃, KHCO₃ catalysée par NaClO.....A55
AII.10 : Résultats de l'absorption de O₂ dans une solution d'hydrazine...A57
AII.11 : Résultats de l'absorption de O₂ dans une solution de sulfites.....A58
AII.12 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions utilisées.....A59
AII.13 : Calcul des nombres de Weber et de Schmidt.....A63

CHAPITRE III

- AIII.1 : Résultats de l'absorption d'un mélange de NO₂ et de NO dans
une solution aqueuse d'urée.....A64



ANNEXE A1.1

PERTES DE CHARGE DES FLUIDES DANS LES CANALISATIONS

La contre-pression dans le réacteur représente l'écart entre la surpression en sortie du liquide ($P_{atm} + \rho_L g \Delta H$) et la pression de gaz à l'intérieur du réacteur (P_G) à laquelle sont retranchées les pertes de charge de chacun des fluides dans les canalisations :

$$\Delta P = P_{atm} + \rho_L g \Delta H - P_G - J \quad \text{avec } J = \partial P_G - \partial P_L$$

où ∂P_L et ∂P_G représentent les pertes de charge respectives du circuit liquide et du circuit gazeux.

Les pertes de charge dues au circuit liquide s'ajoutent à la surpression car elles jouent le même rôle au niveau de la formation du film, alors que les pertes de charge dues au circuit gazeux empêchent, comme la pression de gaz régnant dans le réacteur, la formation du film.

P_G étant égale à la pression atmosphérique, on obtient :

$$\Delta P = \rho_L g \Delta H + \partial P_L - \partial P_G$$

Mokrani (1991) indique que, pour les manipulations correspondant à l'oxydation des sulfites, ∂P_L est nul et que ∂P_G est fonction de Q_L suivant la relation :

$$\partial P_G (Pa) = 5,7 \times 10^{10} Q_G^2 \quad (Q_G \text{ en } m^3 \cdot s^{-1})$$

Dans le cas de l'absorption de l'oxygène dans une solution d'hydrazine et de celui de l'absorption physique de l'oxygène de l'air dans l'eau, nous avons mesuré les pertes de charges en fixant visuellement une épaisseur de film, puis en augmentant le débit de gaz ou de liquide et en déterminant quelle hauteur de surpression devait être imposée pour retrouver la même épaisseur de film, la différence, en valeur absolue, entre la hauteur de surpression initiale et la hauteur de surpression finale donnant les pertes de charge entre les deux débits étudiés.

En partant d'un débit gazeux nul, à débit de liquide constant, nous avons pu obtenir une relation reliant ∂P_G et Q_G :

$$\partial P_G \text{ (Pa)} = 451,7 Q_G + 92,3 Q_G^2 \quad (Q_G \text{ variant de } 0 \text{ à } 4 \text{ l.mn}^{-1})$$

De la même façon, en partant d'un débit très faible de liquide à débit gazeux constant, dans le cas des expériences citées précédemment, nous avons obtenu une relation donnant ∂P_L en fonction de Q_L :

$$\partial P_L \text{ (Pa)} = 0,244 Q_L + 0,0197 Q_L^2 \quad (Q_L \text{ variant de } 0 \text{ à } 350 \text{ ml.mn}^{-1})$$

Pour l'étude de l'absorption du SO_2 dans H_2SO_4 , le débit gazeux est resté constant et égal à $7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; nous avons mesuré les pertes de charges globales d'une valeur de 3283 Pa, pour un débit liquide de $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et de 4218 Pa, pour un débit liquide de $6 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

En ce qui concerne les expériences d'absorption du CO_2 dans une solution de carbonates-bicarbonates, les débits de gaz et de liquide sont restés constants, les pertes de charge globales se sont élevées à 450 Pa.

Les différences observées entre les pertes de charge sont dues aux propriétés coalescentes des liquides utilisés ainsi qu'aux modifications apportées à l'installation suivant l'expérience réalisée.

ANNEXE A1.2

Résultats des expériences de DTS

N = 1500 RPM

Ql (m3/s)	Qg (m3/s)	H (m)	ΔP (Pa)	T δ (s)	Pe	VI=Ql*T δ -Vo	Eu	VI*
5,50E-07	0	0,11	383	115,17	2,013	3,15E-05	3,85E-03	4,45E-02
5,50E-07	0	0,13	579	125,57	2,636	3,73E-05	5,82E-03	5,25E-02
5,50E-07	0	0,13	579	138,2	2,378	4,42E-05	5,82E-03	6,23E-02
5,50E-07	0	0,16	873	140,01	1,976	4,52E-05	8,78E-03	6,37E-02
5,50E-07	0	0,16	873	121,13	2,377	3,48E-05	8,78E-03	4,91E-02
5,50E-07	0	0,2	1265	147,24	1,877	4,92E-05	1,27E-02	6,93E-02
5,50E-07	0	0,21	1364	191,28	1,447	7,34E-05	1,37E-02	1,03E-01
5,50E-07	0	0,26	1854	158,63	1,991	5,54E-05	1,86E-02	7,82E-02
5,50E-07	0	0,29	2148	128,79	3,4	3,90E-05	2,16E-02	5,50E-02
1,00E-06	0	0,1	284	48,47	3,966	1,67E-05	2,86E-03	2,35E-02
1,00E-06	0	0,1	284	63,9	2,788	3,21E-05	2,86E-03	4,53E-02
1,00E-06	0	0,14	677	87,43	1,892	5,56E-05	6,80E-03	7,84E-02
1,00E-06	0	0,17	971	103,15	1,851	7,14E-05	9,76E-03	1,01E-01
1,00E-06	0	0,18	1069	111,37	1,911	7,96E-05	1,07E-02	1,12E-01
1,00E-06	0	0,22	1462	110,52	1,445	7,87E-05	1,47E-02	1,11E-01
1,00E-06	0	0,23	1560	84,35	2,045	5,26E-05	1,57E-02	7,41E-02
1,00E-06	0	0,43	3522	163,1	0,738	1,31E-04	3,54E-02	1,85E-01
1,50E-06	0	0,11	383	41,32	3,935	3,02E-05	3,85E-03	4,25E-02
1,50E-06	0	0,14	677	58,82	2,373	5,64E-05	6,80E-03	7,95E-02
1,50E-06	0	0,16	873	61,42	2,61	6,03E-05	8,78E-03	8,50E-02
1,50E-06	0	0,19	1167	64,94	3,114	6,56E-05	1,17E-02	9,25E-02
1,50E-06	0	0,31	2345	92,37	2,04	1,07E-04	2,36E-02	1,50E-01
2,07E-06	0	0,1	284	26,96	3,834	2,39E-05	2,86E-03	3,37E-02
2,07E-06	0	0,13	579	33,75	3,624	3,80E-05	5,82E-03	5,35E-02
2,07E-06	0	0,15	775	41,07	3,289	5,31E-05	7,79E-03	7,48E-02
2,07E-06	0	0,2	1265	49,69	2,52	7,09E-05	1,27E-02	9,99E-02
2,07E-06	0	0,26	1854	57,83	2,004	8,77E-05	1,86E-02	1,24E-01
4,23E-06	0	0,1	284	13,28	5,19	2,44E-05	2,86E-03	3,44E-02
4,23E-06	0	0,11	383	16,24	3,628	3,69E-05	3,85E-03	5,21E-02
4,23E-06	0	0,14	677	18,66	3,707	4,72E-05	6,80E-03	6,65E-02
4,23E-06	0	0,17	971	22,25	2,68	6,24E-05	9,76E-03	8,80E-02
4,23E-06	0	0,22	1462	27,99	1,861	8,67E-05	1,47E-02	1,22E-01
5,78E-06	0	0,08	88	9,72	5,225	2,44E-05	8,87E-04	3,44E-02
5,78E-06	0	0,08	88	10,09	4,302	2,66E-05	8,87E-04	3,74E-02
5,78E-06	0	0,1	284	13,07	2,908	4,38E-05	2,86E-03	6,17E-02
5,78E-06	0	0,12	481	14,65	3,325	5,29E-05	4,83E-03	7,46E-02
5,78E-06	0	0,15	775	16,78	2,733	6,52E-05	7,79E-03	9,20E-02
5,78E-06	0	0,2	1265	18,06	2,443	7,26E-05	1,27E-02	1,02E-01
<i>circuit hydrazine</i>								
1,50E-06	0	0,09	49	40,62	0,792	2,91E-05	4,90E-04	4,11E-02
1,50E-06	0	0,29	2011	68,61	0,976	7,11E-05	2,02E-02	1,00E-01

A3

N = 2250 RPM

Ql (m3/s)	Qg (m3/s)	h (m)	ΔP (Pa)	T δ (s)	Pe	VI=Ql*ts-Vo	Eu	VI*
5,50E-07	0	0,14	677	104,3	2,199	2,56E-05	3,02E-03	3,60E-02
5,50E-07	0	0,14	677	140,95	2,109	4,57E-05	3,02E-03	6,45E-02
5,50E-07	0	0,18	1 069	128,07	1,515	3,86E-05	4,78E-03	5,45E-02
5,50E-07	0	0,19	1 167	168,06	2,017	6,06E-05	5,21E-03	8,55E-02
5,50E-07	0	0,27	1 952	146,3	1,879	4,87E-05	8,72E-03	6,86E-02
5,50E-07	0	0,31	2 345	174,94	1,584	6,44E-05	1,05E-02	9,08E-02
5,50E-07	0	0,30	2 246	148,3	2,112	4,98E-05	1,00E-02	7,02E-02
5,50E-07	0	0,39	3 129	157,55	2,211	5,49E-05	1,40E-02	7,73E-02
5,50E-07	0	0,48	4 012	179,89	1,751	6,71E-05	1,79E-02	9,46E-02
1,00E-06	0	0,13	579	65,81	2,705	3,40E-05	2,59E-03	4,79E-02
1,00E-06	0	0,17	971	71,4	2,960	3,96E-05	4,34E-03	5,58E-02
1,00E-06	0	0,27	1 952	114,12	1,542	8,23E-05	8,72E-03	1,16E-01
1,00E-06	0	0,38	3 031	119,04	1,208	8,72E-05	1,35E-02	1,23E-01
1,00E-06	0	0,39	3 129	133,23	1,239	1,01E-04	1,40E-02	1,43E-01
1,00E-06	0	0,47	3 914	136,8	1,156	1,05E-04	1,75E-02	1,48E-01
1,00E-06	0	0,53	4 503	146,75	1,057	1,15E-04	2,01E-02	1,62E-01
1,50E-06	0	0,10	284	38,18	3,307	2,55E-05	1,27E-03	3,59E-02
1,50E-06	0	0,19	1 167	62,88	2,170	6,25E-05	5,21E-03	8,81E-02
1,50E-06	0	0,26	1 854	76,7	2,350	8,33E-05	8,28E-03	1,17E-01
1,50E-06	0	0,36	2 835	75,08	2,323	8,08E-05	1,27E-02	1,14E-01
1,50E-06	0	0,55	4 699	106,52	1,379	1,28E-04	2,10E-02	1,80E-01
2,07E-06	0	0,15	775	37,05	1,954	4,49E-05	3,46E-03	6,33E-02
2,07E-06	0	0,18	1 069	28,86	4,105	2,79E-05	4,78E-03	3,94E-02
2,07E-06	0	0,24	1 658	45,01	2,259	6,14E-05	7,41E-03	8,65E-02
2,07E-06	0	0,36	2 835	46,59	2,436	6,46E-05	1,27E-02	9,11E-02
2,07E-06	0	0,50	4 208	65,11	1,506	1,03E-04	1,88E-02	1,45E-01
4,23E-06	0	0,09	186	12,16	4,657	1,96E-05	8,33E-04	2,77E-02
4,23E-06	0	0,14	677	18,59	2,991	4,68E-05	3,02E-03	6,60E-02
4,23E-06	0	0,22	1 462	23,17	2,335	6,62E-05	6,53E-03	9,33E-02
4,23E-06	0	0,31	2 345	25,69	2,147	7,69E-05	1,05E-02	1,08E-01
4,23E-06	0	0,41	3 326	30,31	1,910	9,64E-05	1,49E-02	1,36E-01
5,78E-06	0	0,10	284	10,11	4,382	2,66E-05	1,27E-03	3,75E-02
5,78E-06	0	0,17	971	17,38	2,858	6,87E-05	4,34E-03	9,68E-02
5,78E-06	0	0,18	1 069	11,6	4,523	3,52E-05	4,78E-03	4,97E-02
5,78E-06	0	0,23	1 560	16,56	2,633	6,39E-05	6,97E-03	9,01E-02
5,78E-06	0	0,33	2 541	19,72	1,703	8,22E-05	1,14E-02	1,16E-01
5,78E-06	0	0,42	3 424	17,3	2,525	6,82E-05	1,53E-02	9,61E-02

Ql (m3/s)	Qg (m3/s)	h (m)	ΔP (Pa)	T δ (s)	Pe	VI=Ql*ts-Vo	Eu	VI*
<i>avec écoulement de gaz</i>								
5,50E-07	8,33E-06	0,16	624	109,97	1,239	2,87E-05	2,79E-03	4,04E-02
5,50E-07	8,33E-06	0,56	4 548	202,65	1,350	7,97E-05	2,03E-02	1,12E-01
1,00E-06	8,33E-06	0,20	1 017	75,43	1,143	4,36E-05	4,54E-03	6,15E-02
1,00E-06	8,33E-06	0,64	5 333	126,17	0,910	9,44E-05	2,38E-02	1,33E-01
4,23E-06	6,67E-05	0,47	628	12,27	1,172	2,01E-05	2,81E-03	2,83E-02
4,23E-06	6,67E-05	0,80	3 866	23,77	0,974	6,87E-05	1,73E-02	9,69E-02
5,78E-06	6,67E-05	0,47	628	8,46	4,172	1,71E-05	2,81E-03	2,41E-02
5,78E-06	6,67E-05	0,83	4 160	16,63	1,220	6,43E-05	1,86E-02	9,07E-02
<i>circuit hydrazine</i>								
5,50E-07	8,33E-06	0,17	709	126,73	1,787	3,79E-05	3,17E-03	5,34E-02
5,50E-07	8,33E-06	0,60	4 927	228,42	0,921	9,38E-05	2,20E-02	1,32E-01
1,00E-06	0,00E+00	0,13	523	56,24	0,679	2,44E-05	2,33E-03	3,45E-02
1,00E-06	0,00E+00	0,60	5 133	105,71	1,041	7,39E-05	2,29E-02	1,04E-01
1,00E-06	8,33E-06	0,15	470	76,32	1,384	4,45E-05	2,10E-03	6,28E-02
1,00E-06	8,33E-06	0,59	4 786	123,73	1,086	9,19E-05	2,14E-02	1,30E-01
2,07E-06	3,33E-05	0,25	211	36,58	2,702	4,39E-05	9,45E-04	6,19E-02
2,07E-06	3,33E-05	0,71	4 724	81,13	1,100	1,36E-04	2,11E-02	1,92E-01

N = 3000 RPM

Ql (m3/s)	Qg (m3/s)	h (m)	ΔP (Pa)	T δ (s)	Pe	VI=Ql*ts-Vo	Eu	VI*
5,50E-07	0	0,19	1 167	112,22	1,471	2,99E-05	2,93E-03	4,22E-02
5,50E-07	0	0,20	1 265	136,45	2,028	4,32E-05	3,18E-03	6,10E-02
5,50E-07	0	0,26	1 854	135,60	1,455	4,28E-05	4,66E-03	6,03E-02
5,50E-07	0	0,26	1 854	141,90	1,907	4,62E-05	4,66E-03	6,52E-02
5,50E-07	0	0,35	2 737	131,99	1,419	4,08E-05	6,88E-03	5,75E-02
5,50E-07	0	0,42	3 424	168,06	2,017	6,06E-05	8,60E-03	8,55E-02
5,50E-07	0	0,52	4 405	165,62	1,515	5,93E-05	1,11E-02	8,36E-02
5,50E-07	0	0,60	5 189	176,32	1,696	6,52E-05	1,30E-02	9,19E-02
5,50E-07	0	0,69	6 072	213,09	1,187	8,54E-05	1,53E-02	1,20E-01
5,50E-07	0	0,78	6 955	186,72	1,757	7,09E-05	1,75E-02	9,99E-02
1,00E-06	0	0,13	579	71,19	2,202	3,94E-05	1,45E-03	5,55E-02
1,00E-06	0	0,15	775	65,10	2,276	3,33E-05	1,95E-03	4,69E-02
1,00E-06	0	0,25	1 756	70,90	2,929	3,91E-05	4,41E-03	5,51E-02
1,00E-06	0	0,26	1 854	88,09	1,739	5,63E-05	4,66E-03	7,93E-02
1,00E-06	0	0,36	2 835	122,94	1,165	9,11E-05	7,12E-03	1,28E-01
1,00E-06	0	0,44	3 620	95,71	1,354	6,39E-05	9,10E-03	9,01E-02
1,00E-06	0	0,49	4 110	126,83	1,431	9,50E-05	1,03E-02	1,34E-01
1,00E-06	0	0,60	5 189	133,07	0,862	1,01E-04	1,30E-02	1,43E-01
1,00E-06	0	0,82	7 348	136,80	1,556	1,05E-04	1,85E-02	1,48E-01
1,00E-06	0	0,82	7 348	149,14	1,626	1,17E-04	1,85E-02	1,65E-01
1,50E-06	0	0,16	873	48,03	2,368	4,02E-05	2,19E-03	5,67E-02
1,50E-06	0	0,25	1 756	72,29	1,665	7,66E-05	4,41E-03	1,08E-01
1,50E-06	0	0,42	3 424	79,67	1,475	8,77E-05	8,60E-03	1,24E-01
1,50E-06	0	0,64	5 582	96,97	1,432	1,14E-04	1,40E-02	1,60E-01
1,50E-06	0	0,82	7 348	106,88	1,265	1,29E-04	1,85E-02	1,81E-01
2,07E-06	0	0,10	284	18,32	5,065	6,12E-06	7,15E-04	8,63E-03
2,07E-06	0	0,10	284	19,33	5,164	8,21E-06	7,15E-04	1,16E-02
2,07E-06	0	0,29	2 148	37,87	2,698	4,66E-05	5,40E-03	6,57E-02
2,07E-06	0	0,42	3 424	36,27	3,153	4,33E-05	8,60E-03	6,10E-02
2,07E-06	0	0,62	5 386	45,31	2,375	6,20E-05	1,35E-02	8,74E-02
2,07E-06	0	0,70	6 170	45,45	2,696	6,23E-05	1,55E-02	8,78E-02
4,23E-06	0	0,09	186	11,61	5,159	1,73E-05	4,68E-04	2,44E-02
4,23E-06	0	0,14	677	15,89	5,893	3,54E-05	1,70E-03	4,99E-02
4,23E-06	0	0,19	1 167	16,75	3,514	3,91E-05	2,93E-03	5,51E-02
4,23E-06	0	0,31	2 345	19,93	3,092	5,25E-05	5,89E-03	7,40E-02
4,23E-06	0	0,57	4 895	20,48	3,001	5,48E-05	1,23E-02	7,73E-02
4,23E-06	0	0,74	6 563	28,30	2,048	8,79E-05	1,65E-02	1,24E-01
5,78E-06	0	0,15	775	10,58	3,332	2,94E-05	1,95E-03	4,14E-02
5,78E-06	0	0,20	1 265	11,04	2,530	3,20E-05	3,18E-03	4,51E-02
5,78E-06	0	0,31	2 345	13,71	2,632	4,74E-05	5,89E-03	6,69E-02
5,78E-06	0	0,52	4 405	15,48	2,444	5,77E-05	1,11E-02	8,13E-02
5,78E-06	0	0,64	5 582	18,65	1,862	7,60E-05	1,40E-02	1,07E-01

Ql (m3/s)	Qg (m3/s)	h (m)	ΔP (Pa)	T δ (s)	Pe	Vi=Ql*ts-Vo	Eu	VI*
<i>avec écoulement de gaz</i>								
5,50E-07	1,67E-05	0,31	1 799	170,27	0,307	6,18E-05	4,52E-03	8,72E-02
5,50E-07	1,67E-05	0,82	6 802	206,69	0,400	8,19E-05	1,71E-02	1,15E-01
1,00E-06	1,67E-05	0,23	1 015	54,31	2,247	2,25E-05	2,55E-03	3,17E-02
1,00E-06	1,67E-05	0,84	6 999	134,88	0,566	1,03E-04	1,76E-02	1,45E-01
1,50E-06	3,33E-05	0,36	1 564	42,43	1,494	3,18E-05	3,93E-03	4,49E-02
1,50E-06	3,33E-05	0,84	6 273	84,28	0,793	9,46E-05	1,58E-02	1,33E-01
4,23E-06	3,33E-05	0,32	1 172	19,59	3,767	5,11E-05	2,94E-03	7,20E-02
4,23E-06	3,33E-05	0,84	6 273	61,35	0,696	2,28E-04	1,58E-02	3,21E-01
<i>circuit hydrazine</i>								
5,50E-07	0,00E+00	0,14	663	120,35	2,253	3,44E-05	1,67E-03	4,85E-02
5,50E-07	0,00E+00	0,64	5 568	221,75	0,797	9,02E-05	1,40E-02	1,27E-01
5,50E-07	1,67E-05	0,19	609	94,07	0,761	1,99E-05	1,53E-03	2,81E-02
5,50E-07	1,67E-05	0,72	5 808	243,21	1,864	1,02E-04	1,46E-02	1,44E-01
1,00E-06	1,67E-05	0,19	566	46,22	2,413	1,44E-05	1,42E-03	2,03E-02
1,00E-06	1,67E-05	0,72	5 765	175,76	0,816	1,44E-04	1,45E-02	2,03E-01
1,50E-06	3,33E-05	0,31	936	39,11	2,228	2,69E-05	2,35E-03	3,79E-02

ANNEXE AII.1

Résultats de l'absorption de SO_2 dans NaOH

kGA 1500 rpm

N = 25 s⁻¹

T s gaz = 20,6 °C

DF = double film

RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot

B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2535	52	4559	0,044	2580	993	102000	1,13E-07	1,05E-04	702	552	1299	1283	4,4E-06	1,4E-02	1,4E-02
				3450	1330		1,50E-07								
				4330	1670		1,89E-07								
				5170	2000		2,25E-07								
				6890	2690		2,98E-07								
8550	3400	3,65E-07													
4,2611	51	4457	0,043	2580	1048	101799	1,09E-07	1,00E-04	669	526	1298	1283	4,4E-06	1,4E-02	1,4E-02
				3450	1390		1,46E-07								
				4330	1740		1,84E-07								
				5170	2100		2,18E-07								
				6890	2810		2,90E-07								
8550	3520	3,57E-07													
4,2646	50	4356	0,042	2580	1055	102858	1,08E-07	1,01E-04	652	513	1301	1283	4,5E-06	1,4E-02	1,4E-02
				3450	1405		1,45E-07								
				4330	1750		1,83E-07								
				5170	2110		2,17E-07								
				6890	2810		2,90E-07								
8550	3530	3,57E-07													
4,2661	49	4254	0,041	2580	1050	101366	1,09E-07	1,01E-04	665	523	1435	1383	4,4E-06	1,0E-02	1,0E-02
				3450	1400		1,46E-07								
				4330	1750		1,83E-07								
				5170	2100		2,18E-07								
				6890	2800		2,91E-07								
8550	3520	3,58E-07													
4,269	47	4051	0,039	2580	1010	101366	1,12E-07	1,11E-04	688	542	1437	1383	4,7E-06	1,0E-02	1,0E-02
				3450	1340		1,50E-07								
				4330	1670		1,89E-07								
				5170	2000		2,26E-07								
				6890	2670		3,00E-07								
8550	3340	3,71E-07													

kGA 1500 rpm

N = 25 s⁻¹
T s gaz = 20,9 °C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot
B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4.2443	47	4051	0,039	2540	1040	102338	1,06E-07	1,00E-04	674	529	1430	1383	4,4E-06	1,0E-02	1,0E-02
				3410	1380		1,44E-07								
				4280	1730		1,80E-07								
				5150	2090		2,16E-07								
				6850	2780		2,88E-07								
				8520	3520		3,54E-07								
4.2473	44	3747	0,036	2540	932	102253	1,14E-07	1,13E-04	752	591	1203	1181	4,4E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3410	1300		1,49E-07								
				4280	1590		1,90E-07								
				5150	1920		2,29E-07								
				6850	2580		3,02E-07								
				8520	3250		3,73E-07								
4.2473	41	3442	0,033	2540	940	102338	1,13E-07	1,17E-04	739	581	1434	1383	4,6E-06	1,0E-02	1,0E-02
				3410	1280		1,51E-07								
				4280	1580		1,91E-07								
				5150	1900		2,30E-07								
				6850	2540		3,05E-07								
				8520	3210		3,76E-07								
4.2432	39	3239	0,031	2540	945	102632	1,13E-07	1,19E-04	738	580	1432	1383	4,7E-06	1,0E-02	1,0E-02
				3410	1270		1,51E-07								
				4280	1580		1,91E-07								
				5150	1900		2,30E-07								
				6850	2530		3,06E-07								
				8520	3180		3,78E-07								

kGA 1500 rpm

N = 25 s-1
T s gaz = 24 °C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot
B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2676	35	2833	0,028	2570	935	102632	1,16E-07	1,15E-04	763	598	1196	1181	4,5E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1260		1,54E-07								
				4300	1570		1,94E-07								
				5120	1880		2,30E-07								
				6820	2540		3,04E-07								
				8510	3200		3,78E-07								
4,269	32	2528	0,025	2570	941	102744	1,16E-07	1,19E-04	768	601	1192	1181	4,7E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1250		1,55E-07								
				4300	1570		1,94E-07								
				5120	1880		2,31E-07								
				6820	2510		3,07E-07								
				8510	3160		3,81E-07								
4,2678	29	2224	0,022	2570	940	102632	1,16E-07	1,18E-04	765	599	1193	1181	4,6E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1250		1,55E-07								
				4300	1570		1,94E-07								
				5120	1880		2,30E-07								
				6820	2530		3,05E-07								
				8510	3160		3,81E-07								
4,2748	26	1919	0,019	2570	927	102566	1,17E-07	1,18E-04	780	610	1192	1181	4,6E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1240		1,56E-07								
				4300	1560		1,95E-07								
				5120	1880		2,31E-07								
				6820	2510		3,07E-07								
				8510	3160		3,81E-07								
4,279	23	1614	0,016	2570	912	102500	1,18E-07	1,18E-04	780	611	1197	1181	4,5E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1250		1,55E-07								
				4300	1560		1,95E-07								
				5120	1880		2,31E-07								
				6820	2510		3,07E-07								
				8510	3150		3,82E-07								

kGA 1500 rpm

N = 25 s-1
T s gaz = 24 °C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot
B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2818	21	1411	0,014	2570	940	102566	1,16E-07	1,20E-04	763	598	1195	1181	4,7E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1240		1,56E-07								
				4300	1550		1,96E-07								
				5120	1860		2,33E-07								
				6820	2500		3,08E-07								
				8510	3150		3,83E-07								
4,2819	18	1123	0,011	2570	934	102566	1,17E-07	1,22E-04	764	599	1196	1181	4,7E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1240		1,56E-07								
				4300	1550		1,96E-07								
				5120	1840		2,34E-07								
				6820	2480		3,10E-07								
				8510	3130		3,84E-07								
4,2819	15	802	0,008	2570	933	102566	1,17E-07	1,22E-04	765	600	1196	1181	4,7E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1240		1,56E-07								
				4300	1550		1,96E-07								
				5120	1860		2,33E-07								
				6820	2480		3,10E-07								
				8510	3130		3,84E-07								
4,2819	13	599	0,006	2570	936	102525	1,17E-07	1,23E-04	760	596	1197	1181	4,8E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1230		1,57E-07								
				4300	1550		1,96E-07								
				5120	1860		2,33E-07								
				6820	2470		3,10E-07								
				8510	3110		3,85E-07								

kGA 1500 rpm

N = 25 s⁻¹
T s gaz = 25,4 °C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot
B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,3023	11	396	0,004	2560	928	102458	1,17E-07	1,21E-04	843	655	1167	1181	4,6E-06	1,2E-02	1,2E-02
				3430	1240		1,57E-07								
				4310	1540		1,99E-07								
				5140	1860		2,35E-07								
				6840	2500		3,11E-07								
				8530	3150		3,86E-07								
4,3037	9	193	0,002	2560	917	102458	1,18E-07	1,22E-04	836	651	1174	1181	4,6E-06	1,2E-02	1,1E-02
				3430	1230		1,58E-07								
				4310	1530		1,99E-07								
				5140	1850		2,36E-07								
				6840	2490		3,12E-07								
				8530	3120		3,88E-07								
4,3051	8	91	0,001	2560	910	102658	1,18E-07	1,21E-04	833	649	1178	1181	4,6E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1230		1,58E-07								
				4310	1540		1,99E-07								
				5140	1850		2,36E-07								
				6840	2480		3,13E-07								
				8530	3130		3,87E-07								
4,2982	7	-10	-	2560	916	102658	1,18E-07	1,24E-04	822	641	1179	1181	4,7E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1215		1,59E-07								
				4310	1530		1,99E-07								
				5140	1840		2,36E-07								
				6840	2450		3,14E-07								
				8530	3100		3,89E-07								
4,2996	6	-112	-	2560	923	103063	1,17E-07	1,24E-04	816	636	1179	1181	4,7E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3430	1220		1,58E-07								
				4310	1530		1,99E-07								
				5140	1840		2,36E-07								
				6840	2460		3,14E-07								
				8530	3100		3,89E-07								

kGA 1500 rpm

N = 25 s⁻¹
T s gaz = 24,1 °C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot
B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2629	5	-213	-	2560	930	102924	1,16E-07	1,16E-04	810	631	1178	1181	4,5E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3450	1240		1,57E-07								
				4280	1560		1,93E-07								
				5150	1880		2,32E-07								
				6860	2540		3,07E-07								
				8550	3190		3,81E-07								
4,2662	4	-315	-	2560	924	102792	1,16E-07	1,21E-04	806	629	1182	1181	4,7E-06	1,1E-02	1,1E-02
				3450	1230		1,58E-07								
				4280	1570		1,93E-07								
				5150	1860		2,34E-07								
				6860	2490		3,11E-07								
				8550	3140		3,85E-07								
4,2739	3	-416	-	2560	780	103191	1,27E-07	1,55E-04	944	738	2185	2152	5,0E-06	1,5E-02	1,6E-02
				3450	1030		1,72E-07								
				4280	1350		2,09E-07								
				5150	1590		2,54E-07								
				6860	2120		3,38E-07								
				8550	2660		4,20E-07								
4,2588	2,5	-467	-	2560	790	103191	1,26E-07	1,55E-04	929	726	2185	2152	5,1E-06	1,5E-02	1,6E-02
				3450	1050		1,70E-07								
				4280	1310		2,11E-07								
				5150	1580		2,53E-07								
				6860	2110		3,37E-07								
				8550	2670		4,17E-07								
4,2588	2	-518	-	2560	780	103191	1,26E-07	1,56E-04	933	729	2190	2152	5,1E-06	1,5E-02	1,6E-02
				3450	1050		1,70E-07								
				4280	1310		2,11E-07								
				5150	1590		2,53E-07								
				6860	2110		3,37E-07								
				8550	2650		4,19E-07								

kGA 1500 rpm

N = 25 s-1
T s gaz= 24,1 °C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A= kG.A*ys*Ptot
B= [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C= [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2588	1,5	-569	-	2560	785	103191	1,26E-07	1,54E-04	931	728	2187	2152	5,0E-06	1,5E-02	1,6E-02
				3450	1050		1,70E-07								
				4280	1310		2,11E-07								
				5150	1590		2,53E-07								
				6860	2150		3,34E-07								
				8550	2660		4,18E-07								
4,2511	1	-619	-	2560	783	103325	1,26E-07	1,57E-04	924	723	2192	2152	5,1E-06	1,5E-02	1,6E-02
				3450	1050		1,70E-07								
				4280	1300		2,11E-07								
				5150	1560		2,54E-07								
				6860	2100		3,37E-07								
				8550	2650		4,18E-07								
4,2526	0	-721	-	2560	782	103325	1,26E-07	1,58E-04	933	729	2187	2152	5,2E-06	1,5E-02	1,6E-02
				3450	1050		1,70E-07								
				4280	1310		2,11E-07								
				5150	1590		2,52E-07								
				6860	2110		3,37E-07								
				8550	2630		4,20E-07								

N = 25 s-1

ΔP (Pa)	Eu [-]	kG.A (m3/s)	kG A/VR N [-]	kG A/VL N [-]	kGA/Agéom (m/s)
4559	4,43E-02	1,05E-04	5,9E-03	2,4E-02	4,7E-03
4457	4,33E-02	1,00E-04	5,6E-03	2,3E-02	4,5E-03
4356	4,23E-02	1,01E-04	5,7E-03	2,3E-02	4,5E-03
4254	4,13E-02	1,01E-04	5,7E-03	2,3E-02	4,5E-03
4051	3,93E-02	1,11E-04	6,3E-03	2,6E-02	5,0E-03
4051	3,93E-02	1,00E-04	5,6E-03	2,4E-02	4,5E-03
3747	3,64E-02	1,13E-04	6,4E-03	2,8E-02	5,1E-03
3442	3,34E-02	1,17E-04	6,6E-03	3,0E-02	5,2E-03
3239	3,15E-02	1,19E-04	6,7E-03	3,2E-02	5,3E-03
2833	2,75E-02	1,15E-04	6,5E-03	3,3E-02	5,2E-03
2528	2,46E-02	1,19E-04	6,7E-03	3,6E-02	5,3E-03
2224	2,16E-02	1,18E-04	6,7E-03	3,8E-02	5,3E-03
1919	1,86E-02	1,18E-04	6,7E-03	4,1E-02	5,3E-03
1614	1,57E-02	1,18E-04	6,7E-03	4,4E-02	5,3E-03
1411	1,37E-02	1,20E-04	6,8E-03	4,8E-02	5,4E-03
1123	1,09E-02	1,22E-04	6,9E-03	5,5E-02	5,4E-03
802	7,79E-03	1,22E-04	6,9E-03	6,5E-02	5,4E-03
599	5,82E-03	1,23E-04	7,0E-03	7,6E-02	5,5E-03
396	3,85E-03	1,21E-04	6,8E-03	9,1E-02	5,4E-03
193	1,87E-03	1,22E-04	6,9E-03	1,3E-01	5,5E-03
91	8,87E-04	1,21E-04	6,8E-03	1,9E-01	5,4E-03
-10	-	1,24E-04	7,0E-03		5,6E-03
-115	-	1,24E-04	7,0E-03		5,6E-03
-219	-	1,16E-04	6,6E-03		5,2E-03
-324	-	1,21E-04	6,8E-03		5,4E-03
-428	-	1,55E-04	8,8E-03		7,0E-03
-481	-	1,55E-04	8,7E-03		6,9E-03
-533	-	1,56E-04	8,8E-03		7,0E-03
-585	-	1,54E-04	8,7E-03		6,9E-03
-637	-	1,57E-04	8,8E-03		7,0E-03
-742	-	1,58E-04	8,9E-03		7,1E-03

kGA 2250 rpm

N = 37,5 s-1

DF = double film

A= kG.A*ys*Ptot

T s gaz= 23 °C

RS= renouvellement de surface

B= [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C= [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2074	75	6894	0,030	2560	590	104101	1,38E-07	2,39E-04	1379	1065	1721	1610	6,0E-06	1,2E-02	1,3E-02
				3410	781		1,84E-07								
				4260	961		2,31E-07								
				5110	1160		2,77E-07								
				6780	1540		3,67E-07								
				8470	1930		4,59E-07								
4,2292	73	6691	0,029	2560	593	103564	1,39E-07	2,34E-04	1374	1062	1723	1610	5,8E-06	1,2E-02	1,3E-02
				3410	785		1,85E-07								
				4260	975		2,32E-07								
				5110	1170		2,78E-07								
				6780	1565		3,68E-07								
				8470	1960		4,59E-07								
4,2349	71	6488	0,028	2560	591	103564	1,39E-07	2,19E-04	1373	1061	1725	1610	5,4E-06	1,2E-02	1,3E-02
				3410	784		1,85E-07								
				4260	981		2,31E-07								
				5110	1200		2,76E-07								
				6780	1600		3,66E-07								
				8470	2030		4,55E-07								
4,236	69	6285	0,027	2560	600	103433	1,38E-07	1,94E-04	1360	1051	1723	1610	4,9E-06	1,2E-02	1,3E-02
				3410	804		1,84E-07								
				4260	1020		2,29E-07								
				5110	1230		2,74E-07								
				6780	1690		3,59E-07								
				8470	2170		4,45E-07								
4,2427	67	6082	0,026	2560	620	103200	1,37E-07	1,78E-04	1314	1015	1044	984	4,6E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3410	855		1,81E-07								
				4260	1070		2,26E-07								
				5110	1320		2,68E-07								
				6780	1800		3,52E-07								
				8470	2300		4,36E-07								

kGA 2250 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2454	64	5777	0,025	2560	690	103098	1,32E-07	1,70E-04	1172	907	1046	984	4,9E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3410	926		1,76E-07								
				4260	1180		2,18E-07								
				5110	1410		2,62E-07								
				6780	1910		3,45E-07								
8470	2430	4,27E-07													
4,2317	63	5676	0,024	2560	690	103433	1,32E-07	1,70E-04	1169	904	1046	984	4,9E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3410	925		1,75E-07								
				4260	1180		2,17E-07								
				5110	1420		2,60E-07								
				6780	1920		3,43E-07								
8470	2420	4,27E-07													

N = 37,5 s-1

DF = double film

A = kG.A*ys*Ptot

T s gaz = 23,6 °C

RS = renouvellement de surface

B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,243	62	5574	0,024	2540	684	103331	1,31E-07	1,57E-04	1255	965	1028	984	4,5E-06	1,5E-02	1,5E-02
				3410	920		1,76E-07								
				4260	1200		2,16E-07								
				5110	1470		2,57E-07								
				6830	1980		3,43E-07								
8510	2530	4,23E-07													
4,243	62	5574	0,024	2540	677	103331	1,32E-07	1,77E-04	1268	975	1028	984	5,0E-06	1,5E-02	1,5E-02
				3410	919		1,76E-07								
				4260	1160		2,19E-07								
				5110	1400		2,62E-07								
				6830	1890		3,49E-07								
8510	2380	4,33E-07													

kGA 2250 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,247	60	5371	0,023	2540	690	103200	1,31E-07	1,74E-04	1222	941	1034	984	5,0E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3410	923		1,76E-07								
				4260	1175		2,18E-07								
				5110	1410		2,62E-07								
				6830	1910		3,48E-07								
				8510	2410		4,32E-07								
4,2524	58	5168	0,022	2540	687	103068	1,31E-07	1,76E-04	1229	947	1034	984	5,1E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3410	930		1,76E-07								
				4260	1180		2,18E-07								
				5110	1420		2,62E-07								
				6830	1910		3,49E-07								
				8510	2400		4,33E-07								
4,2484	54	4762	0,021	2540	694	103200	1,31E-07	1,87E-04	1206	930	1036	984	5,4E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3410	920		1,76E-07								
				4260	1160		2,20E-07								
				5110	1400		2,63E-07								
				6830	1870		3,51E-07								
				8510	2330		4,38E-07								
4,2499	52	4559	0,020	2540	680	103200	1,32E-07	1,89E-04	1226	945	1102	1049	5,4E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3410	915		1,77E-07								
				4260	1140		2,21E-07								
				5110	1370		2,65E-07								
				6830	1840		3,53E-07								
				8510	2310		4,39E-07								
4,2553	47	4051	0,017	2540	680	103068	1,32E-07	1,89E-04	1228	947	1102	1049	5,4E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3410	889		1,79E-07								
				4260	1130		2,22E-07								
				5110	1360		2,66E-07								
				6830	1830		3,55E-07								
				8510	2300		4,40E-07								

kGA 2250 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2484	42	3544	0,015	2540	680	103200	1,32E-07	1,91E-04	1231	949	1101	1049	5,4E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3410	910		1,77E-07								
				4260	1130		2,22E-07								
				5110	1370		2,65E-07								
				6830	1820		3,55E-07								
				8510	2300		4,40E-07								
4,2484	37	3036	0,013	2540	680	103200	1,32E-07	1,94E-04	1217	939	1104	1049	5,5E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3410	906		1,77E-07								
				4260	1130		2,22E-07								
				5110	1350		2,66E-07								
				6830	1800		3,56E-07								
				8510	2280		4,41E-07								

N = 37,5 s-1

T s gaz= 21,9 °C

DF = double film

RS = renouvellement de surface

A= kG.A*ys*Ptot

B= [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C= [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2503	80	7402	0,032	2540	606	102632	1,37E-07	2,24E-04	1389	1070	1712	1610	5,7E-06	1,2E-02	1,3E-02
				3380	795		1,83E-07								
				4230	990		2,30E-07								
				5070	1200		2,74E-07								
				6740	1600		3,64E-07								
				8400	2010		4,53E-07								
4,246	80	7402	0,032	2540	596	102632	1,38E-07	2,40E-04	1412	1088	1712	1610	6,0E-06	1,2E-02	1,3E-02
				3380	783		1,84E-07								
				4230	972		2,31E-07								
				5070	1160		2,77E-07								
				6740	1540		3,68E-07								
				8400	1930		4,58E-07								

kGA 2250 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2364	78	7199	0,031	2540	592	102901	1,38E-07	2,38E-04	1385	1070	1723	1610	5,9E-06	1,2E-02	1,3E-02
				3380	776		1,84E-07								
				4230	970		2,30E-07								
				5070	1160		2,76E-07								
				6740	1550		3,66E-07								
				8400	1930		4,57E-07								
4,2364	76	6996	0,030	2540	592	102896	1,38E-07	2,39E-04	1401	1081	1717	1610	5,9E-06	1,2E-02	1,3E-02
				3380	775		1,84E-07								
				4230	969		2,30E-07								
				5070	1160		2,76E-07								
				6740	1530		3,68E-07								
				8400	1930		4,57E-07								
4,2405	35	2833	0,012	2540	690	102764	1,31E-07	1,86E-04	1176	910	1111	1049	5,4E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3380	921		1,74E-07								
				4230	1140		2,18E-07								
				5070	1380		2,61E-07								
				6740	1850		3,46E-07								
				8400	2300		4,31E-07								
4,2376	30	2325	0,010	2540	702	102764	1,30E-07	1,86E-04	1147	888	1114	1049	5,5E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3380	930		1,73E-07								
				4230	1160		2,17E-07								
				5070	1400		2,59E-07								
				6740	1860		3,45E-07								
				8400	2310		4,30E-07								
4,246	27	2021	0,009	2540	690	102632	1,31E-07	1,86E-04	1159	898	1116	1049	5,4E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3380	928		1,74E-07								
				4230	1160		2,17E-07								
				5070	1385		2,61E-07								
				6740	1850		3,46E-07								
				8400	2310		4,31E-07								

A20

kGA 2250 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,228	22	1513	0,007	2540	695	103037	1,30E-07	1,85E-04	1142	885	1118	1049	5,4E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3380	921		1,73E-07								
				4230	1150		2,17E-07								
				5070	1390		2,59E-07								
				6740	1850		3,45E-07								
				8400	2310		4,29E-07								
4,2335	17	1005	0,004	2540	682	102896	1,31E-07	1,84E-04	1170	907	1116	1049	5,3E-06	1,7E-02	1,8E-02
				3380	910		1,74E-07								
				4230	1150		2,17E-07								
				5070	1360		2,62E-07								
				6740	1830		3,46E-07								
				8400	2310		4,30E-07								

N = 37,5 s-1
T s gaz= 21°C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot
B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,1946	18	1107	0,005	2540	705	103463	1,28E-07	1,76E-04	1090	848	1126	1049	5,2E-06	1,6E-02	1,8E-02
				3400	933		1,72E-07								
				4240	1150		2,16E-07								
				5080	1400		2,57E-07								
				6720	1870		3,39E-07								
				8340	2350		4,19E-07								
4,2138	16	904	0,004	2540	706	103066	1,29E-07	1,78E-04	1106	859	1122	1049	5,3E-06	1,6E-02	1,8E-02
				3400	936		1,73E-07								
				4240	1180		2,15E-07								
				5080	1410		2,58E-07								
				6720	1860		3,41E-07								
				8340	2350		4,21E-07								

N = 37,5 s⁻¹

ΔP (Pa)	Eu [-]	kG.A (m ³ /s)	kG A/VR N [-]	kG A/VL N [-]	kGA/Agéom (m/s)
6894	2,98E-02	2,39E-04	3,9E-02	4,3E-02	1,1E-02
6691	2,89E-02	2,34E-04	8,8E-03	4,3E-02	1,0E-02
6488	2,80E-02	2,19E-04	8,2E-03	4,1E-02	9,8E-03
6285	2,71E-02	1,94E-04	7,3E-03	3,7E-02	8,7E-03
6082	2,62E-02	1,78E-04	6,7E-03	3,4E-02	8,0E-03
5777	2,49E-02	1,70E-04	6,4E-03	3,4E-02	7,6E-03
5676	2,45E-02	1,70E-04	6,4E-03	3,4E-02	7,6E-03
5574	2,41E-02	1,57E-04	5,9E-03	3,2E-02	7,0E-03
5574	2,41E-02	1,77E-04	6,7E-03	3,6E-02	7,9E-03
5371	2,32E-02	1,74E-04	6,6E-03	3,6E-02	7,8E-03
5168	2,23E-02	1,76E-04	6,6E-03	3,7E-02	7,9E-03
4762	2,06E-02	1,87E-04	7,0E-03	4,1E-02	8,4E-03
4559	1,97E-02	1,89E-04	7,1E-03	4,2E-02	8,5E-03
4051	1,75E-02	1,89E-04	7,1E-03	4,5E-02	8,5E-03
3544	1,53E-02	1,91E-04	7,2E-03	4,8E-02	8,5E-03
3036	1,31E-02	1,94E-04	7,3E-03	5,3E-02	8,7E-03
7402	3,19E-02	2,24E-04	8,4E-03	3,9E-02	1,0E-02
7402	3,19E-02	2,40E-04	9,0E-03	4,2E-02	1,1E-02
7199	3,11E-02	2,38E-04	8,9E-03	4,2E-02	1,1E-02
6996	3,02E-02	2,39E-04	9,0E-03	4,3E-02	1,1E-02
2833	1,22E-02	1,86E-04	7,0E-03	5,3E-02	8,3E-03
2325	1,00E-02	1,86E-04	7,0E-03	5,8E-02	8,3E-03
2021	8,72E-03	1,86E-04	7,0E-03	6,2E-02	8,3E-03
1513	6,53E-03	1,85E-04	6,9E-03	7,2E-02	8,3E-03
1005	4,34E-03	1,84E-04	6,9E-03	8,8E-02	8,2E-03
1107	4,78E-03	1,76E-04	6,6E-03	8,0E-02	7,9E-03
904	3,90E-03	1,78E-04	6,7E-03	8,9E-02	8,0E-03
701	3,02E-03	1,82E-04	6,9E-03	1,0E-01	8,2E-03
599	2,59E-03	1,82E-04	6,8E-03	1,1E-01	8,1E-03
396	1,71E-03	1,85E-04	7,0E-03	1,4E-01	8,3E-03
193	8,33E-04	2,94E-04	1,1E-02	3,2E-01	1,3E-02
91	3,94E-04	2,41E-04	9,1E-03	3,8E-01	1,1E-02
-112	-	2,61E-04	9,8E-03	-	1,2E-02
-264	-	2,40E-04	9,0E-03	-	1,1E-02
-518	-	2,25E-04	8,5E-03	-	1,0E-02
-619	-	2,31E-04	8,7E-03	-	1,0E-02
-721	-	2,36E-04	8,9E-03	-	1,1E-02
1411	6,09E-03	1,82E-04	6,8E-03	7,3E-02	8,1E-03
5371	2,32E-02	1,62E-04	6,1E-03	3,3E-02	7,2E-03

kGA 3000 rpm

N = 50 s-1
T s gaz = 19 °C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot
B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2435	94	8823	0,021	2450	440	102095	1,42E-07	3,14E-04	1664	1301	1581	1387	5,8E-06	1,2E-02	1,4E-02
				3280	590		1,90E-07								
				4080	737		2,36E-07								
				4910	883		2,85E-07								
				6500	1180		3,76E-07								
				8130	1485		4,70E-07								
4,2305	83	7706	0,019	2450	440	102095	1,42E-07	2,93E-04	1595	1252	968	843	5,4E-06	1,4E-02	1,6E-02
				3280	590		1,90E-07								
				4080	740		2,36E-07								
				4910	890		2,83E-07								
				6500	1210		3,73E-07								
				8130	1540		4,65E-07								
4,2416	61	5473	0,013	2450	517	101832	1,3665E-07	2,52E-04	1343	1056	970	836	5,4E-06	2,0E-02	2,3E-02
				3280	692		1,8295E-07								
				4080	867		2,2714E-07								
				4910	1050		2,7288E-07								
				6500	1400		3,6054E-07								
				8130	1760		4,5032E-07								
4,2527	35	2833	0,007	2450	435	101558	1,4282E-07	3,17E-04	1587	1248	896	778	5,8E-06	4,7E-02	5,5E-02
				3280	590		1,9066E-07								
				4080	700		2,3957E-07								
				4910	980		2,7855E-07								
				6500	1120		3,8133E-07								
				8130	1470		4,7205E-07								
4,3022	20	1310	0,003	2450	345	100474	1,5094E-07	3,27E-04	1857	1472	2568	2162	4,7E-06	3,8E-02	4,5E-02
				3280	465		2,0184E-07								
				4080	586		2,5053E-07								
				4910	797		2,9492E-07								
				6500	1070		3,8935E-07								
				8130	1336		4,8715E-07								

kGA 3000 rpm

N = 50 s⁻¹

DF = double film

A = kG.A*ys*Ptot

T s gaz = 16,9 °C

RS = renouvellement de surface

B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2209	82	7605	0,018	2440	457	101670	1,395E-07	2,39E-04	1670	1301	1223	1083	4,6E-06	1,3E-02	1,5E-02
				3330	625		1,9029E-07								
				4150	810		2,3496E-07								
				4970	998		2,7942E-07								
				6650	1380		3,7074E-07								
				8300	1780		4,5867E-07								
4,2195	51	4457	0,011	2440	532	101670	1,3418E-07	2,46E-04	1394	1089	957	841	5,5E-06	3,2E-02	3,6E-02
				3330	711		1,8418E-07								
				4150	898		2,287E-07								
				4970	1090		2,7286E-07								
				6650	1450		3,6569E-07								
				8300	1830		4,55E-07								
4,2388	36	2934	0,007	2500	530	101132	1,3917E-07	2,47E-04	1366	1070	961	836	5,5E-06	2,0E-02	2,3E-02
				3330	721		1,8432E-07								
				4130	890		2,289E-07								
				4950	1080		2,734E-07								
				6610	1440		3,6524E-07								
				8250	1815		4,5461E-07								
4,2332	30	2325	0,006	2500	453	101264	1,4442E-07	2,63E-04	1636	1279	881	778	5,0E-06	5,0E-02	5,6E-02
				3330	665		1,8802E-07								
				4130	825		2,3318E-07								
				4950	1000		2,7869E-07								
				6610	1360		3,7041E-07								
				8250	1675		4,6389E-07								
4,2332	25	1817	0,004	2500	412	101264	1,4732E-07	3,71E-04	1739	1364	2491	2162	6,4E-06	4,1E-02	4,8E-02
				3330	483		2,0087E-07								
				4130	604		2,4877E-07								
				4950	747		2,9654E-07								
				6610	1040		3,9298E-07								
				8250	1290		4,9105E-07								

A24

kGA 3000 rpm

N = 50 s-1
T s gaz = 18,5 °C

DF = double film
RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot
B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)
C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2418	94	8823	0,021	2480	480	101933	1,4139E-07	3,16E-04	1724	1332	1530	1387	6,3E-06	1,3E-02	1,4E-02
				3350	632		1,9215E-07								
				4200	783		2,4157E-07								
				5090	936		2,9367E-07								
				6790	1255		3,9131E-07								
				8480	1578		4,8795E-07								
4,2389	83	7706	0,019	2480	475	101933	1,4165E-07	2,51E-04	1702	1318	933	843	5,0E-06	1,5E-02	1,7E-02
				3350	634		1,9188E-07								
				4200	814		2,3922E-07								
				5090	1008		2,8839E-07								
				6790	1390		3,815E-07								
				8480	1780		4,7334E-07								
4,2316	65	5879	0,014	2480	525	101933	1,3788E-07	2,47E-04	1391	1088	959	843	5,4E-06	1,4E-02	1,6E-02
				3350	710		1,8619E-07								
				4200	885		2,338E-07								
				5090	1075		2,8316E-07								
				6790	1460		3,7591E-07								
				8480	1860		4,6689E-07								
4,236	56	4965	0,012	2480	565	101933	1,352E-07	2,53E-04	1314	1027	953	836	6,0E-06	2,0E-02	2,3E-02
				3350	748		1,837E-07								
				4200	930		2,3086E-07								
				5090	1120		2,8028E-07								
				6790	1495		3,7383E-07								
				8480	1875		4,6631E-07								
4,2374	51	4457	0,011	2480	557	101933	1,3581E-07	2,52E-04	1262	991	967	836	5,9E-06	2,0E-02	2,3E-02
				3350	745		1,8397E-07								
				4200	933		2,3073E-07								
				5090	1120		2,8037E-07								
				6790	1495		3,7395E-07								
				8480	1870		4,6682E-07								

kGA 3000 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2316	42	3544	0,009	2480	565	101933	1,3506E-07	2,54E-04	1266	992	962	836	6,0E-06	2,0E-02	2,3E-02
				3350	750		1,8337E-07								
				4200	933		2,3041E-07								
				5090	1120		2,7999E-07								
				6790	1495		3,7344E-07								
				8480	1870		4,6618E-07								
4,2302	31	2427	0,006	2480	562	101933	1,3523E-07	2,55E-04	1235	971	970	836	6,0E-06	2,0E-02	2,3E-02
				3350	745		1,8366E-07								
				4200	932		2,304E-07								
				5090	1120		2,799E-07								
				6790	1495		3,7332E-07								
				8480	1860		4,6673E-07								

N = 50 s-1

T s gaz = 21,0 °C

DF = double film

RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot

B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2278	94	8823	0,021	2620	479	102896	1,5086E-07	3,06E-04	1973	1500	1469	1387	6,2E-06	1,5E-02	1,5E-02
				3400	632		1,9504E-07								
				4300	786		2,4761E-07								
				5160	941		2,9728E-07								
				6900	1260		3,9741E-07								
				8600	1610		4,9254E-07								
4,2249	91	8519	0,021	2620	472	102896	1,5125E-07	3,17E-04	1910	1460	1490	1387	6,3E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3400	625		1,954E-07								
				4300	775		2,4821E-07								
				5160	925		2,9821E-07								
				6900	1245		3,982E-07								
				8600	1565		4,9537E-07								

kGA 3000 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,222	88	8214	0,020	2620	469	102896	1,5136E-07	3,17E-04	1866	1431	1502	1387	6,3E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3400	616		1,959E-07								
				4300	770		2,4839E-07								
				5160	922		2,9821E-07								
				6900	1240		3,9828E-07								
				8600	1560		4,9538E-07								

N = 50 s-1

DF = double film

A= kG.A*ys*Ptot

T s gaz= 19,6 °C

RS = renouvellement de
surface

B= [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C= [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,1764	94	8823	0,021	2600	480	101548	1,4757E-07	3,03E-04	1882	1441	1494	1387	6,1E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3470	630		1,9768E-07								
				4340	787		2,4731E-07								
				5220	945		2,9757E-07								
				6950	1280		3,9467E-07								
				8680	1610		4,9212E-07								
4,1735	91	8519	0,021	2600	476	101548	1,4774E-07	3,15E-04	1821	1400	1181	1083	6,3E-06	1,4E-02	1,6E-02
				3470	626		1,9782E-07								
				4340	783		2,4742E-07								
				5220	930		2,9841E-07								
				6950	1260		3,9579E-07								
				8680	1570		4,9456E-07								

kGA 3000 rpm

N = 50 s-1

T s gaz = 23,8 °C

DF = double film

RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot

B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2388	94	8823	0,021	2570	470	103392	1,4836E-07	2,98E-04	1839	1412	1506	1387	5,9E-06	1,4E-02	1,5E-02
				3470	627		2,0085E-07								
				4330	782		2,5065E-07								
				5210	933		3,0216E-07								
				6950	1290		3,9986E-07								
				8660	1630		4,9665E-07								
4,228	91	8519	0,021	2570	466	103737	1,4826E-07	3,14E-04	1841	1414	913	843	6,1E-06	1,6E-02	1,7E-02
				3470	618		2,0097E-07								
				4330	753		2,5206E-07								
				5210	905		3,0336E-07								
				6950	1240		4,0236E-07								
				8660	1580		4,989E-07								
4,2211	88	8214	0,020	2570	453	103833	1,4893E-07	2,83E-04	1871	1439	916	843	5,4E-06	1,6E-02	1,7E-02
				3470	604		2,0163E-07								
				4330	757		2,5137E-07								
				5210	912		3,0237E-07								
				6950	1280		3,9889E-07								
				8660	1660		4,9246E-07								
4,2144	85	7909	0,019	2570	454	104030	1,4863E-07	2,78E-04	1849	1423	918	843	5,3E-06	1,6E-02	1,7E-02
				3470	612		2,0075E-07								
				4330	763		2,5055E-07								
				5210	924		3,0105E-07								
				6950	1290		3,9756E-07								
				8660	1680		4,9028E-07								
4,2363	56	4965	0,012	2570	547	103595	1,4283E-07	2,44E-04	1518	1170	920	836	5,6E-06	2,3E-02	2,5E-02
				3470	736		1,9303E-07								
				4330	925		2,4041E-07								
				5210	1130		2,8807E-07								
				6950	1520		3,8339E-07								
				8660	1910		4,7658E-07								

kGA 3000 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2597	36	2934	0,007	2570	548	103068	1,4355E-07	2,44E-04	1552	1195	915	836	5,6E-06	2,3E-02	2,5E-02
				3470	730		1,9453E-07								
				4330	917		2,4231E-07								
				5210	1130		2,8966E-07								
				6950	1520		3,855E-07								
				8660	1910		4,7922E-07								

N = 50 s-1

DF = double film

A = kG.A*ys*Ptot

T s gaz = 23,8 °C

RS = renouvellement de surface

B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2946	75	6894	0,017	2580	477	102369	1,5053E-07	2,41E-04	2056	1558	881	843	4,9E-06	1,8E-02	1,9E-02
				3440	645		2,0006E-07								
				4330	817		2,5145E-07								
				5180	1030		2,9704E-07								
				6870	1420		3,9009E-07								
				8580	1840		4,8243E-07								
4,2762	70	6386	0,016	2580	528	102632	1,4625E-07	2,35E-04	1724	1317	899	836	5,2E-06	2,4E-02	2,6E-02
				3440	719		1,9393E-07								
				4330	905		2,441E-07								
				5180	1100		2,9078E-07								
				6870	1510		3,8201E-07								
				8580	1920		4,7466E-07								
4,2678	65	5879	0,014	2580	550	102764	1,4439E-07	2,46E-04	1599	1226	907	836	5,6E-06	2,3E-02	2,5E-02
				3440	736		1,9234E-07								
				4330	920		2,4255E-07								
				5180	1130		2,8808E-07								
				6870	1510		3,8126E-07								
				8580	1890		4,7586E-07								

kGA 3000 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,2622	60	5371	0,013	2580	514	102896	1,4676E-07	2,33E-04	1715	1315	906	836	5,0E-06	2,3E-02	2,5E-02
				3440	704		1,9436E-07								
				4330	890		2,4437E-07								
				5180	1100		2,8983E-07								
				6870	1500		3,8147E-07								
				8580	1910		4,7381E-07								
4,283	30	2325	0,006	2580	555	102369	1,4455E-07	2,40E-04	1615	1236	903	836	5,5E-06	2,4E-02	2,6E-02
				3440	742		1,9259E-07								
				4330	927		2,4292E-07								
				5180	1140		2,8839E-07								
				6870	1530		3,8119E-07								
				8580	1920		4,7541E-07								
4,2774	28	2122	0,005	2580	550	102500	1,4472E-07	2,43E-04	1597	1225	908	836	5,6E-06	2,3E-02	2,5E-02
				3440	735		1,9284E-07								
				4330	923		2,4289E-07								
				5180	1130		2,8872E-07								
				6870	1520		3,814E-07								
				8580	1900		4,7622E-07								

N = 50 s-1

T s gaz = 23,5 °C

DF = double film

RS = renouvellement de surface

A = kG.A*ys*Ptot

B = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (DF)

C = [(1/z)*kl.A*DBL*CB0/DAL] (RS)

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,275	29	2224	0,005	2580	540	102521	1,4535E-07	2,45E-04	1725	1315	893	836	5,5E-06	2,4E-02	2,6E-02
				3500	726		1,9765E-07								
				4350	940		2,4296E-07								
				5220	1130		2,9141E-07								
				6960	1520		3,876E-07								
				8660	1900		4,8165E-07								

kGA 3000 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,265	26	1919	0,005	2580	530	102794	1,4572E-07	2,44E-04	1753	1336	893	836	5,4E-06	2,4E-02	2,6E-02
				3500	715		1,9797E-07								
				4350	930		2,4311E-07								
				5220	1120		2,9144E-07								
				6960	1500		3,8812E-07								
				8660	1900		4,8052E-07								
4,268	24	1716	0,004	2580	532	102662	1,4568E-07	2,49E-04	1717	1311	898	836	5,5E-06	2,4E-02	2,6E-02
				3500	715		1,9811E-07								
				4350	895		2,4577E-07								
				5220	1110		2,9236E-07								
				6960	1490		3,891E-07								
				8660	1870		4,83E-07								
4,266	22	1513	0,004	2580	535	102662	1,454E-07	2,47E-04	1689	1291	901	836	5,5E-06	2,4E-02	2,6E-02
				3500	720		1,9766E-07								
				4350	940		2,4245E-07								
				5220	1130		2,908E-07								
				6960	1500		3,8821E-07								
				8660	1890		4,8135E-07								
4,266	20	1310	0,003	2580	532	102662	1,4561E-07	2,49E-04	1680	1286	903	836	5,5E-06	2,4E-02	2,6E-02
				3500	711		1,983E-07								
				4350	890		2,4601E-07								
				5220	1110		2,9222E-07								
				6960	1490		3,8892E-07								
				8660	1870		4,8277E-07								
4,228	13,5	650	0,002	2580	482	103595	1,4784E-07	3,37E-04	1823	1397	835	778	6,8E-06	5,8E-02	6,2E-02
				3500	630		2,0224E-07								
				4350	800		2,5016E-07								
				5220	933		3,0209E-07								
				6960	1260		4,0166E-07								
				8660	1520		5,0313E-07								

kGA 3000 rpm

Qg réel (l/mn)	H de surp. (cm NaOH)	ΔP surp. (Pa)	Eu (-)	y entrée (vppm)	y sortie (vppm)	P tot (Pa)	flux (m3/s)	kG.A (m3/s)	Ei (DF)	Ei (RS)	Ha (DF)	Ha (RS)	A	B (DF)	C (RS)
4,236	13	599	0,001	2580	462	103321	1,4953E-07	3,29E-04	1879	1442	838	778	6,4E-06	5,7E-02	6,1E-02
				3500	600		2,0474E-07								
				4350	760		2,5345E-07								
				5220	874		3,0683E-07								
				6960	1230		4,0454E-07								
				8660	1520		5,0408E-07								
4,231	10	294	0,001	2580	410	103463	1,5302E-07	3,32E-04	2130	1633	2346	2162	5,7E-06	4,9E-02	5,3E-02
				3500	560		2,0732E-07								
				4350	712		2,5654E-07								
				5220	970		2,997E-07								
				6960	1160		4,09E-07								
				8660	1460		5,0772E-07								

N = 50 s-1

ΔP [Pa]	Eu [-]	kG.A [m ³ /s]	kG A/VR N [-]	kG A/VL N [-]	kGA/Agéom (m/s)
8823	2,14E-02	3,14E-04	8,8E-03	4,5E-02	1,4E-02
7706	1,87E-02	2,93E-04	8,3E-03	4,5E-02	1,3E-02
5473	1,33E-02	2,52E-04	7,1E-03	4,5E-02	1,1E-02
2833	6,88E-03	3,17E-04	8,9E-03	7,8E-02	1,4E-02
1310	3,18E-03	3,27E-04	9,2E-03	1,2E-01	1,5E-02
7605	1,85E-02	2,39E-04	6,7E-03	3,7E-02	1,1E-02
4457	1,08E-02	2,46E-04	6,9E-03	4,9E-02	1,1E-02
2934	7,12E-03	2,47E-04	7,0E-03	6,0E-02	1,1E-02
2325	5,64E-03	2,63E-04	7,4E-03	7,1E-02	1,2E-02
1817	4,41E-03	3,71E-04	1,0E-02	1,1E-01	1,7E-02
8823	2,14E-02	3,16E-04	8,9E-03	4,6E-02	1,4E-02
7706	1,87E-02	2,51E-04	7,1E-03	3,9E-02	1,1E-02
5879	1,43E-02	2,47E-04	7,0E-03	4,3E-02	1,1E-02
4965	1,21E-02	2,53E-04	7,1E-03	4,8E-02	1,1E-02
4457	1,08E-02	2,52E-04	7,1E-03	5,0E-02	1,1E-02
3544	8,60E-03	2,54E-04	7,2E-03	5,6E-02	1,1E-02
2427	5,89E-03	2,55E-04	7,2E-03	6,7E-02	1,1E-02
8823	2,14E-02	3,06E-04	8,6E-03	4,4E-02	1,4E-02
8519	2,07E-02	3,17E-04	8,9E-03	4,7E-02	1,4E-02
8214	1,99E-02	3,17E-04	8,9E-03	4,7E-02	1,4E-02
8823	2,14E-02	3,03E-04	8,5E-03	4,4E-02	1,4E-02
8519	2,07E-02	3,15E-04	8,9E-03	4,6E-02	1,4E-02
8823	2,14E-02	2,98E-04	8,4E-03	4,3E-02	1,3E-02
8519	2,07E-02	3,14E-04	8,8E-03	4,6E-02	1,4E-02
8214	1,99E-02	2,83E-04	8,0E-03	4,2E-02	1,3E-02
7909	1,92E-02	2,78E-04	7,8E-03	4,2E-02	1,2E-02
4965	1,21E-02	2,44E-04	6,9E-03	4,6E-02	1,1E-02
2934	7,12E-03	2,44E-04	6,9E-03	5,9E-02	1,1E-02
6894	1,67E-02	2,41E-04	6,8E-03	3,9E-02	1,1E-02
6386	1,55E-02	2,35E-04	6,6E-03	3,9E-02	1,1E-02
5879	1,43E-02	2,46E-04	6,9E-03	4,3E-02	1,1E-02
5371	1,30E-02	2,33E-04	6,6E-03	4,2E-02	1,0E-02
2325	5,64E-03	2,40E-04	6,8E-03	6,5E-02	1,1E-02
2122	5,15E-03	2,43E-04	6,9E-03	6,9E-02	1,1E-02
2224	5,40E-03	2,45E-04	6,9E-03	6,8E-02	1,1E-02
1919	4,66E-03	2,44E-04	6,9E-03	7,2E-02	1,1E-02
1716	4,17E-03	2,49E-04	7,0E-03	7,8E-02	1,1E-02
1513	3,67E-03	2,47E-04	7,0E-03	8,2E-02	1,1E-02

ΔP [Pa]	Eu [-]	kG.A [m ³ /s]	kG A/VR N [-]	kG A/VL N [-]	kGA/Agéom (m/s)
1 310	3,18E-03	2,49E-04	8,8E-02	8,8E-02	1,1E-02
650	1,58E-03	3,37E-04	9,5E-03	1,7E-01	1,5E-02
599	1,45E-03	3,29E-04	9,3E-03	1,7E-01	1,5E-02
294	7,15E-04	3,32E-04	9,4E-03	2,4E-01	1,5E-02

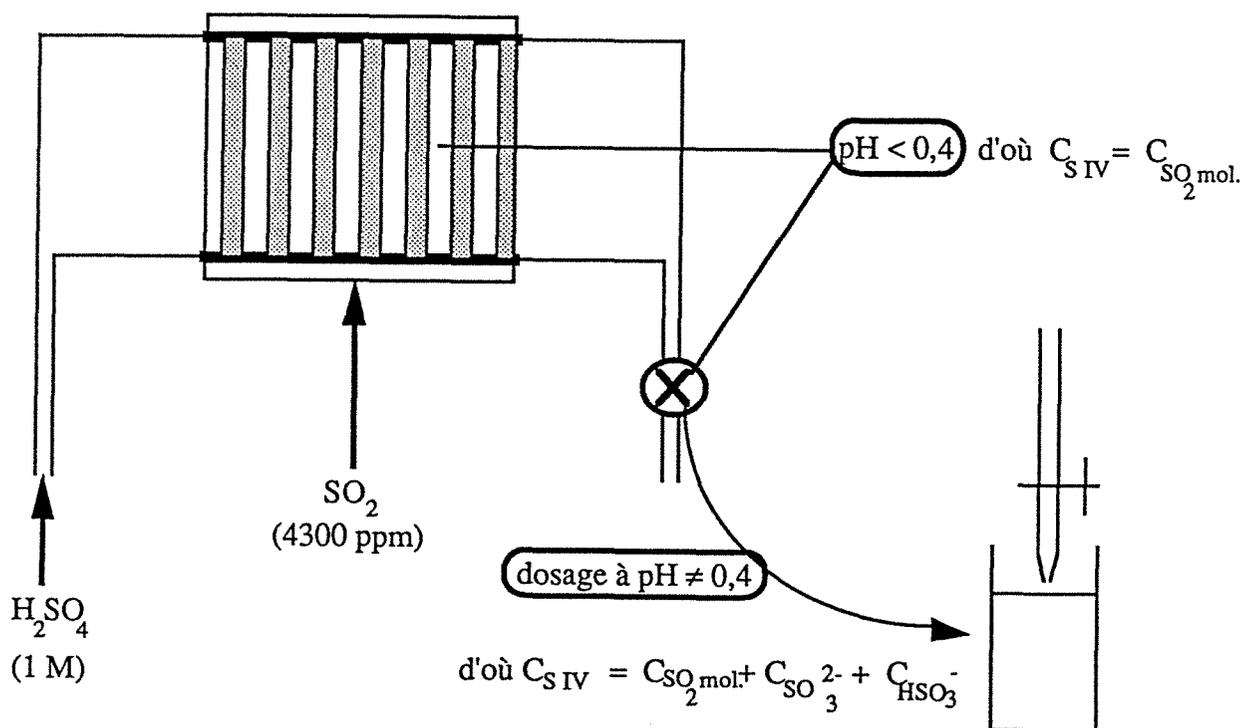
ANNEXE AII.2

DOSAGE DU SO₂ DISSOUS PAR IODOMETRIE

1. Echantillonnage

Le prélèvement de la solution en sortie a été effectué à l'aide d'une seringue "médicale". Celle-ci était pesée avant le prélèvement et juste après : le volume prélevé a toujours été d'environ 5 ml; il était relié à la masse par la masse volumique de l'acide sulfurique 1M (1057 kg.m⁻³ d'après la relation valable à 25°C : $\rho = 997,045 + 0,06 C_{H_2SO_4}$ proposée par Redlich (1940)).

L'échantillon était ensuite injecté dans un bécher rempli d'iode de volume V_I et de concentration V_I^0 et dosé par iodométrie; cette méthode permet de déterminer la concentration de soufre tétravalent en solution, c'est-à-dire la somme des concentrations de SO₂ moléculaire, de HSO₃⁻ et de SO₃²⁻. Or, au pH auquel nous nous trouvons (< 0,4), d'après Fu et al. (1989), nous sommes exclusivement en présence de SO₂ moléculaire. Le dosage iodométrique nous donne donc directement la concentration en SO₂ moléculaire (voir schéma suivant).



Lors de l'injection, la réaction mise en jeu est la suivante :



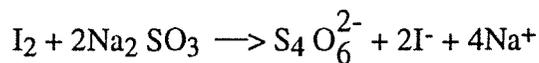
Ce qui donne, au point d'équivalence :

$$C_{\text{SO}_2} V_{\text{éch}} = C_{\text{I}} V_{\text{I}}$$

avec

$$V_{\text{I}} = V_{\text{I}}^0 - V_{\text{I excès}}$$

L'excès d'iode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium selon la réaction :



D'où :

$$V_{\text{I excès}} = \frac{C_{\text{Th}} V_{\text{Th}}}{2 C_{\text{I}}}$$

et par conséquent :

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{V_{\text{I}}^0 C_{\text{I}} - \frac{C_{\text{Th}} V_{\text{Th}}}{2}}{V_{\text{éch}}}$$

Application numérique

$$V_{\text{I}}^0 = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$C_{\text{I}} = 5 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$C_{\text{Th}} = 9,5 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$\text{d'où } C_{\text{SO}_2} = \frac{1}{V_{\text{éch}}} [2,5 \times 10^{-5} - 4,75 \cdot V_{\text{Th}}]$$

Remarques :

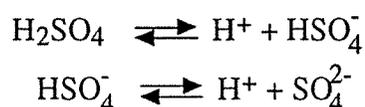
- l'indicateur coloré ajouté en fin de dosage est l'amidon soluble de Zulkowski; il fait passer la solution d'une coloration jaune pâle à une couleur violette (avec l'iode, il forme un complexe de cette couleur);
- les volumes sont prélevés à l'aide de pipettes graduées; les dosages sont réalisés avec des titrimètres automatiques (Metrohm/multi-dosimat 645).

ANNEXE AII.3

SOLUBILITE DE SO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE SULFURIQUE

1. Comportement thermodynamique des ions présents dans une solution aqueuse d'acide sulfurique

Plusieurs équilibres sont mis en jeu :



La première dissociation est complète (car $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 2 \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$). La seconde est équilibrée : la constante de réaction $K_{\text{HSO}_4^-}$ est donnée par Pitzer et al. (1977) en fonction de la température :

$$K_{\text{HSO}_4^-} = \exp \left(14,03 + \frac{2825,2}{T} \right) \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$$

Une étude de Young et Blatz (1949) sur les fractions de l'acide sulfurique présentes sous forme H_2SO_4 , HSO_4^- et SO_4^{2-} en fonction de la concentration initiale en acide sulfurique, permet de remarquer que pour $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$, on a, à 298 K :

$$\begin{aligned} C_{\text{SO}_4^{2-}} &= 100,0 \text{ mol.m}^{-3} \\ C_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= 46,5 \text{ mol.m}^{-3} \\ C_{\text{HSO}_4^-} &= 853,5 \text{ mol.m}^{-3} \end{aligned}$$

A cette concentration initiale en acide sulfurique, l'espèce HSO_4^- (sulfate) est donc largement majoritaire (85 %) alors que l'ion bisulfate n'est présent qu'à 10% et l'espèce non dissociée H_2SO_4 n'existe que dans une proportion de 5%.

2. Calcul de la solubilité

A 25°C, pour ce calcul, nous avons négligé la quantité d'ions bisulfites dans les valeurs des quantités de SO₂ indiquées; Hunger (1991) donne alors la relation :

$$m_{\text{SO}_2} = 1,45 - 5 \times 10^{-3} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

(H₂SO₄ à 25°C et sous 1 atm)

D'où :

$$m_{\text{SO}_2} = 1,445 \text{ mol.}(\text{kg d'eau})^{-1}$$

Cette relation est valable pour $P_{\text{tot}} = P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ atm}$

La molalité m_i d'une espèce peut s'exprimer par :

$$m_i = \frac{C_i}{\rho_t - \sum M_j C_j} \quad (1)$$

où ρ_t représente la masse volumique de la solution considérée et où l'indice j s'applique à toutes les espèces différentes de l'eau.

D'après Hunger (1991), ρ_t a pour expression au pH de nos expériences :

$$\rho_t = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + 60C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + (M_{\text{SO}_2} \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,\text{SO}_2}) C_{\text{SO}_2}$$

où V_{b,SO_2} est le volume partiel réduit de SO₂.

D'autre part, nous pouvons écrire, en négligeant les bisulfites :

$$\sum M_j C_j = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + M_{\text{SO}_2} C_{\text{SO}_2}$$

D'où, en reprenant la relation (1) :

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{C_{\text{SO}_2}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} + 60 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + M_{\text{SO}_2} C_{\text{SO}_2} - \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,\text{SO}_2} C_{\text{SO}_2} - M_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{\text{H}_2\text{SO}_4} - M_{\text{SO}_2} C_{\text{SO}_2}}$$

Après simplification du terme $M_{SO_2}C_{SO_2}$, elle devient :

$$m_{SO_2} = \frac{C_{SO_2}}{\rho_{H_2O} (1 - V_{b,SO_2} C_{SO_2}) + C_{H_2SO_4} (60 - M_{H_2SO_4})}$$

En isolant la concentration en SO_2 , C_{SO_2} , on obtient finalement :

$$C_{SO_2} = m_{SO_2} \left[\frac{\rho_{H_2O} + C_{H_2SO_4} (60 - M_{H_2SO_4})}{1 + \rho_{H_2O} V_{b,SO_2} m_{SO_2}} \right]$$

Si nous appelons m_0 la molalité de SO_2 pur dans H_2SO_4 (1M) à $25^\circ C$ et sous 1 atm, on a, en exprimant les pressions en atmosphère :

$$m_0 = m_{SO_2,PSO_2} \times \frac{1 \text{ (atm)}}{P_{SO_2}}$$

(expression valable pour SO_2 dilué).

D'où, en exprimant cette fois les pressions en Pascal :

$$m_0 = m_{SO_2,PSO_2} \times \frac{101325 \text{ (Pa)}}{P_{SO_2}}$$

Par conséquent :

$$m_{SO_2,PSO_2} = m_0 \times \frac{P_{SO_2}}{101325}$$

Lors de nos expériences, les teneurs en SO_2 en sortie n'ont pas dépassé 4000 ppmv, d'où :

$$\begin{aligned} m_{SO_2,PSO_2} &= 1,445 \times \frac{(4000 \cdot 10^{-6}) \times 101325}{101325} \\ &= 5,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol. (kg d'eau)}^{-1} \end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant calculer la valeur maximum prise par : $\rho_{H_2O} V_{b,SO_2} m_{SO_2}$.

Dans les unités CGS, nous avons :

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 997 \text{ g.l}^{-1}$$

$$V_{b,\text{SO}_2} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}$$

$$m_{\text{SO}_2, \text{PSO}_2} = 5,78 \times 10^{-6} \text{ mol.(g d'eau)}^{-1}$$

Nous obtenons donc :

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,\text{SO}_2} m_{\text{SO}_2, \text{PSO}_2} = 2,1 \times 10^{-4}$$

Valeur qui est négligeable devant 1, d'où :

$$C_{\text{SO}_2} = m_{\text{SO}_2} [\rho_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{H}_2\text{SO}_4} (60 - M_{\text{H}_2\text{SO}_4})]$$

Par définition de la constante de Henry : $He = \frac{P_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_2}}$

Donc :

$$He = \frac{P_{\text{SO}_2}}{m_{\text{SO}_2}} \times \frac{1}{[\rho_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{H}_2\text{SO}_4} (60 - M_{\text{H}_2\text{SO}_4})]}$$

Or, comme on l'a vu précédemment :

$$m_{\text{SO}_2} = m_0 \frac{P_{\text{SO}_2}}{101325}$$

D'où :

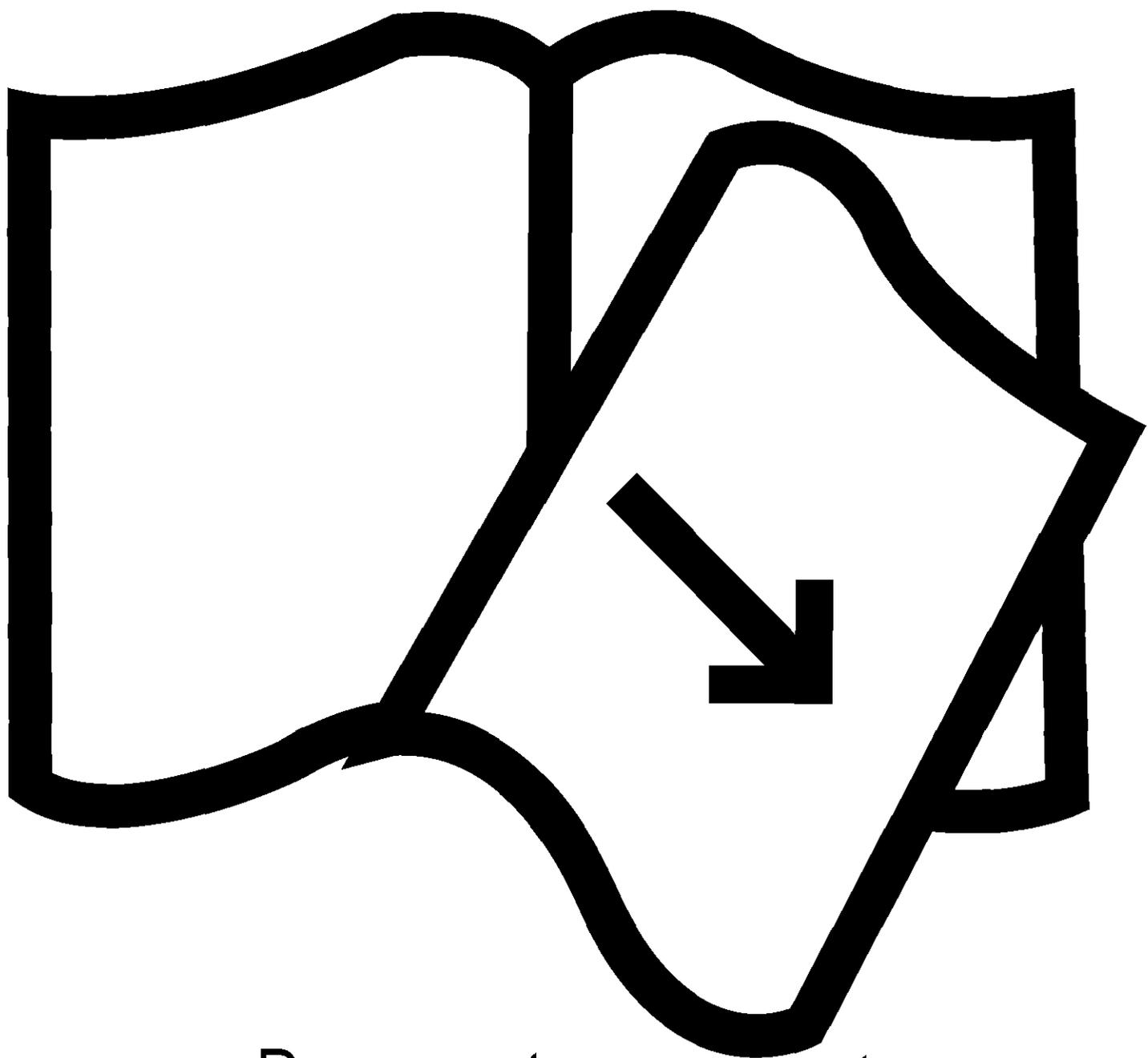
$$\frac{P_{\text{SO}_2}}{m_{\text{SO}_2}} = \frac{101325}{m_0} = 70121 \text{ Pa.kg d'eau.mol}^{-1}$$

Finalement, en poursuivant l'application numérique, nous parvenons à :

$$He = \frac{70121}{[997 + 1 \times (60 - 98,08)]} = 73,12 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$He = 73,12 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ et à } 1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Remarque : Les variations de la masse volumique de l'eau et de la molalité en fonction de la température n'ont pas été prises en compte : nous avons considéré la température moyenne de 25°C.



Documents manquants
(pages, cahiers)

ANNEXE AII.5

Résultats de l'absorption de O₂ dans H₂O

ABSORPTION PHYSIQUE DE L'OXYGENE DANS L'EAU

$y_e=0,21$

$y_a/y_e > 99\%$

N = 25 s⁻¹	Q liq	T gaz	He e	He s
	127 ml/min	21,4°C	73725 Pa.m ³ /mol	77681 Pa.m ³ /mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O₂ e
1 l/min	20,5 °C	23,5 °C	1,43 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O ₂ s [mol/l]	C O ₂ * [mol/l]	kIA [m ³ /s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
8	526	0,005	2,5E-04	2,7E-04	2,6E-05	1,4E-02	1,5E-03
9	624	0,006	2,4E-04	2,7E-04	1,4E-05	7,4E-03	8,1E-04
11	820	0,008	2,2E-04	2,7E-04	8,3E-06	3,8E-03	4,7E-04
14,5	1162	0,012	1,9E-04	2,7E-04	4,8E-06	1,8E-03	2,7E-04
19	1603	0,016	1,5E-04	2,7E-04	2,4E-06	8,0E-04	1,4E-04
24	2092	0,021	1,4E-04	2,7E-04	2,0E-06	5,7E-04	1,1E-04
29	2582	0,026	1,3E-04	2,7E-04	1,7E-06	4,4E-04	9,3E-05

Q gaz
0,5 l/min

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O ₂ s [mol/l]	C O ₂ * [mol/l]	kIA [m ³ /s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
7	723	0,007	2,2E-04	2,7E-04	9,9E-06	4,7E-03	5,6E-04
9	919	0,009	2,1E-04	2,7E-04	6,3E-06	2,7E-03	3,6E-04
11	1115	0,011	1,9E-04	2,7E-04	4,4E-06	1,7E-03	2,5E-04
13	1311	0,013	1,8E-04	2,7E-04	4,2E-06	1,5E-03	2,4E-04
14,5	1457	0,015	1,4E-04	2,7E-04	2,0E-06	6,8E-04	1,1E-04
14,5	1457	0,015	1,7E-04	2,7E-04	3,5E-06	1,2E-03	2,0E-04
16	1604	0,016	1,4E-04	2,7E-04	2,2E-06	7,1E-04	1,2E-04
19	1898	0,019	1,3E-04	2,7E-04	1,8E-06	5,5E-04	1,0E-04
24	2388	0,024	1,2E-04	2,7E-04	1,5E-06	4,2E-04	8,6E-05
29	2877	0,029	1,0E-04	2,7E-04	1,1E-06	2,7E-04	6,0E-05

Q liq	T gaz	He e	He s
127 ml/min	22°C	73581 Pa.m ³ /mol	776555 Pa.m ³ /mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O₂ e
2 l/min	20,3 °C	23,3 °C	1,97 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O ₂ s [mol/l]	C O ₂ * [mol/l]	kIA [m ³ /s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
34	2343	0,024	1,6E-04	2,7E-04	2,7E-06	7,4E-04	1,5E-04
29	1853	0,019	1,7E-04	2,7E-04	3,2E-06	9,8E-04	1,8E-04
24	1364	0,014	2,0E-04	2,7E-04	5,4E-06	1,9E-03	3,0E-04
19	874	0,009	2,3E-04	2,7E-04	1,2E-05	5,4E-03	6,9E-04
14	385	0,004	2,5E-04	2,7E-04	3,1E-05	2,0E-02	1,8E-03

ABSORPTION PHYSIQUE DE L'OXYGENE DANS L'EAU

Q liq	T gaz	He e	He s
255 ml/min	22°C	73581 Pa.m3/mol	77504 Pa.m3/mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O2 e
1 l/min	20,3 °C	22,5 °C	1,97 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O2 s [mol/l]	C O2 * [mol/l]	kIA [m3/s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
33	3906	0,039	4,6E-05	2,7E-04	6,0E-07	1,3E-04	3,4E-05
29	3514	0,035	5,2E-05	2,7E-04	7,2E-07	1,6E-04	4,0E-05
24	3024	0,030	7,3E-05	2,7E-04	1,3E-06	3,1E-04	7,1E-05
19	2535	0,026	1,0E-04	2,7E-04	2,2E-06	5,9E-04	1,3E-04
14	2045	0,021	1,0E-04	2,7E-04	2,1E-06	6,3E-04	1,2E-04
11	1752	0,018	9,5E-05	2,7E-04	1,9E-06	6,1E-04	1,1E-04
8	1458	0,015	1,4E-04	2,7E-04	4,0E-06	1,4E-03	2,2E-04
6	1262	0,013	1,7E-04	2,7E-04	6,1E-06	2,2E-03	3,4E-04
4	1066	0,011	1,8E-04	2,7E-04	7,9E-06	3,2E-03	4,5E-04
2	871	0,009	2,1E-04	2,7E-04	1,3E-05	5,5E-03	7,1E-04
0	675	0,007	2,4E-04	2,7E-04	2,7E-05	1,3E-02	1,5E-03
-2	479	0,005	2,4E-04	2,7E-04	3,3E-05	1,9E-02	1,8E-03

Q liq	T gaz	He e	He s
255 ml/min	21,7°C	73848 Pa.m3/mol	76767 Pa.m3/mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O2 e
0,5 l/min	20,5 °C	22,7 °C	1,70 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O2 s [mol/l]	C O2 * [mol/l]	kIA [m3/s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
29	3809	0,038	3,3E-05	2,7E-04	3,3E-07	7,2E-05	1,8E-05
24	3320	0,033	4,9E-05	2,7E-04	6,6E-07	1,5E-04	3,7E-05
19	2830	0,029	7,1E-05	2,7E-04	1,2E-06	3,0E-04	6,7E-05
14	2340	0,024	9,6E-05	2,7E-04	2,0E-06	5,4E-04	1,1E-04
11	2047	0,021	1,0E-04	2,7E-04	2,2E-06	6,3E-04	1,2E-04
7	1655	0,017	9,8E-05	2,7E-04	2,1E-06	6,7E-04	1,2E-04
3	1264	0,013	1,6E-04	2,7E-04	5,4E-06	2,0E-03	3,1E-04
-1	872	0,009	2,0E-04	2,7E-04	1,2E-05	5,1E-03	6,6E-04
-3	676	0,007	2,2E-04	2,7E-04	1,9E-05	9,5E-03	1,1E-03

Q liq	T gaz	He e	He s
255 ml/min	21,7°C	73848 Pa.m3/mol	76767 Pa.m3/mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O2 e
2 l/min	19,5 °C	21,7 °C	2,30 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O2 s [mol/l]	C O2 * [mol/l]	kIA [m3/s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
34	3275	0,033	6,4E-05	2,8E-04	9,7E-07	2,3E-04	5,5E-05
29	2785	0,028	9,1E-05	2,8E-04	1,7E-06	4,4E-04	9,8E-05
24	2296	0,023	1,1E-04	2,8E-04	2,3E-06	6,4E-04	1,3E-04
19	1806	0,018	1,1E-04	2,8E-04	2,3E-06	7,2E-04	1,3E-04
14	1317	0,013	1,7E-04	2,8E-04	6,5E-06	2,3E-03	3,6E-04
11	1023	0,010	2,0E-04	2,8E-04	9,8E-06	4,0E-03	5,5E-04
7	632	0,006	2,3E-04	2,8E-04	2,0E-05	1,0E-02	1,1E-03
4	338	0,003	2,5E-04	2,8E-04	3,0E-05	2,0E-02	1,7E-03

ABSORPTION PHYSIQUE DE L'OXYGENE DANS L'EAU

N = 37,5 s-	Q liq	T gaz	He e	He s
	255 ml/min	21,2 °C	74782 Pa.m3/mol	78601 Pa.m3/mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O2 e
1 l/min	21,2 °C	24,1 °C	2,22 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O2 s [mol/l]	C O2 * [mol/l]	kIA [m3/s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
55	6059	0,027	1,1E-04	2,7E-04	2,8E-06	4,8E-04	1,0E-04
48	5374	0,024	1,3E-04	2,7E-04	3,6E-06	6,6E-04	1,4E-04
40	4591	0,021	1,6E-04	2,6E-04	6,3E-06	1,2E-03	2,4E-04
35	4101	0,018	1,7E-04	2,6E-04	6,6E-06	1,4E-03	2,5E-04
29	3514	0,016	1,7E-04	2,6E-04	7,2E-06	1,6E-03	2,7E-04
21	2731	0,012	1,9E-04	2,6E-04	9,6E-06	2,4E-03	3,6E-04
14	2045	0,009	2,1E-04	2,6E-04	1,5E-05	4,3E-03	5,6E-04
9	1556	0,007	2,4E-04	2,6E-04	4,7E-05	1,5E-02	1,8E-03

Q liq	T gaz	He e	He s
255 ml/min	22,6 °C	74782 Pa.m3/mol	78861 Pa.m3/mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O2 e
0,5 l/min	21,2 °C	24,3 °C	2,22 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O2 s [mol/l]	C O2 * [mol/l]	kIA [m3/s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
55	6355	0,028	1,1E-04	2,6E-04	2,5E-06	4,1E-04	9,3E-05
48	5669	0,025	1,3E-04	2,6E-04	3,8E-06	6,8E-04	1,4E-04
40	4886	0,022	1,6E-04	2,6E-04	5,6E-06	1,1E-03	2,1E-04
35	4396	0,020	1,7E-04	2,6E-04	6,7E-06	1,3E-03	2,5E-04
29	3809	0,017	1,7E-04	2,6E-04	7,0E-06	1,5E-03	2,6E-04
21	3026	0,014	1,8E-04	2,6E-04	8,9E-06	2,1E-03	3,4E-04
14	2340	0,010	2,0E-04	2,6E-04	1,2E-05	3,3E-03	4,6E-04
11	2047	0,009	2,1E-04	2,6E-04	1,7E-05	4,8E-03	6,2E-04
8	1753	0,008	2,3E-04	2,6E-04	3,2E-05	9,9E-03	1,2E-03
4	1361	0,006	2,5E-04	2,6E-04	6,3E-05	2,2E-02	2,4E-03

Q liq	T gaz	He e	He s
255 ml/min	19,8 °C	74115 Pa.m3/mol	78817 Pa.m3/mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O2 e
2 l/min	20,7 °C	23,5 °C	1,98 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O2 s [mol/l]	C O2 * [mol/l]	kIA [m3/s]	kLA/VLN [-]	kLA/VR N [-]
55	5331	0,024	1,5E-04	2,7E-04	4,6E-06	8,4E-04	1,7E-04
48	4646	0,021	1,7E-04	2,7E-04	7,0E-06	1,4E-03	2,6E-04
40	3862	0,017	1,8E-04	2,7E-04	7,4E-06	1,6E-03	2,8E-04
35	3373	0,015	1,9E-04	2,7E-04	8,5E-06	1,9E-03	3,2E-04
29	2785	0,012	2,0E-04	2,7E-04	1,1E-05	2,8E-03	4,3E-04
24	2296	0,010	2,2E-04	2,7E-04	1,6E-05	4,4E-03	6,1E-04
19	1806	0,008	2,5E-04	2,7E-04	5,4E-05	1,7E-02	2,0E-03

ABSORPTION PHYSIQUE DE L'OXYGENE DANS L'EAU

N = 50 s⁻¹	Q liq	T gaz	He e	He s
	255 ml/min	20,3°C	74115 Pa.m ³ /mol	81228 Pa.m ³ /mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O₂ e
1 l/min	20,7 °C	26,2 °C	2,26 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O ₂ s [mol/l]	C O ₂ * [mol/l]	kIA [m ³ /s]	kLA/VLN [-]	kLA/VRN [-]
73	7822	0,020	1,9E-04	2,6E-04	1,0E-05	1,5E-03	2,8E-04
63	6843	0,017	1,9E-04	2,6E-04	1,1E-05	1,7E-03	3,0E-04
53	5864	0,015	2,0E-04	2,6E-04	1,2E-05	2,1E-03	3,5E-04
45	5080	0,013	2,0E-04	2,6E-04	1,3E-05	2,4E-03	3,7E-04
35	4101	0,010	2,2E-04	2,6E-04	2,1E-05	4,2E-03	5,9E-04
29	3514	0,009	2,4E-04	2,6E-04	4,7E-05	1,0E-02	1,3E-03

Q liq	T gaz	He e	He s
255 ml/min	20,2°C	74115 Pa.m ³ /mol	81228 Pa.m ³ /mol

Q gaz	T liq e	T liq s	C O₂ e
0,5 l/min	20,7 °C	26,1 °C	2,26 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O ₂ s [mol/l]	C O ₂ * [mol/l]	kIA [m ³ /s]	kLA/VLN [-]	kLA/VRN [-]
68	7627	0,019	1,9E-04	2,6E-04	1,0E-05	1,6E-03	2,9E-04
53	6159	0,016	1,9E-04	2,6E-04	1,1E-05	1,8E-03	3,1E-04
45	5376	0,014	2,0E-04	2,6E-04	1,3E-05	2,3E-03	3,6E-04
35	4396	0,011	2,1E-04	2,6E-04	1,7E-05	3,3E-03	4,7E-04
29	3809	0,010	2,2E-04	2,6E-04	2,4E-05	5,1E-03	6,8E-04
24	3320	0,008	2,4E-04	2,6E-04	6,3E-05	1,4E-02	1,8E-03

Q liq	T gaz	He e	He s
325 ml/min	18,5°C	71565 Pa.m ³ /mol	78991 Pa.m ³ /mol

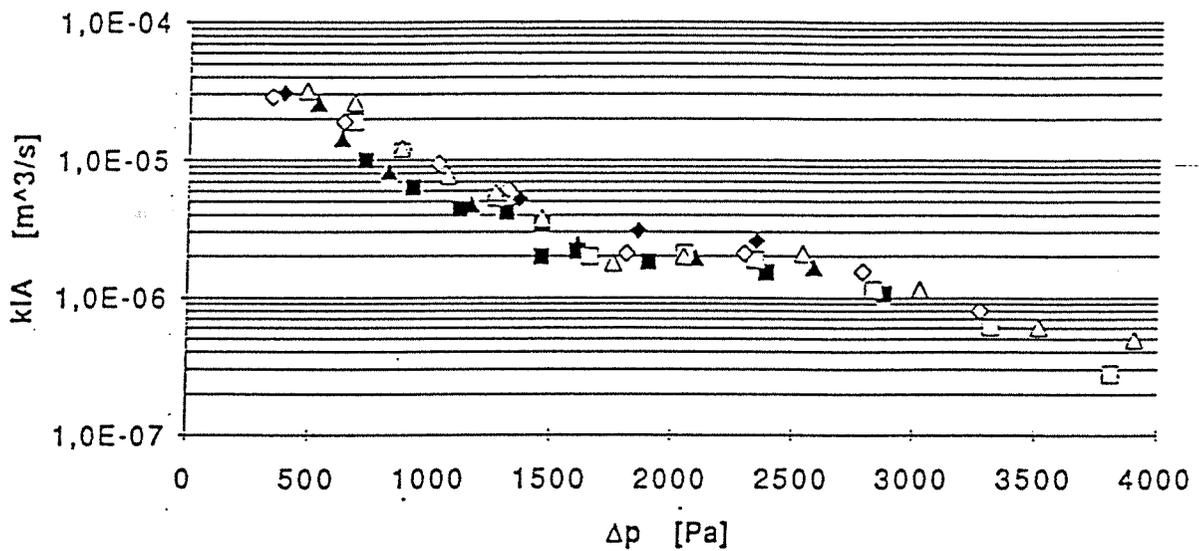
Q gaz	T liq e	T liq s	C O₂ e
1 l/min	18,8 °C	24,4 °C	1,46 E-05 mol/l

H [cm]	Δp [Pa]	Eu [-]	C O ₂ s [mol/l]	C O ₂ * [mol/l]	kIA [m ³ /s]	kLA/VLN [-]	kLA/VRN [-]
87	9975	0,025	1,2E-04	2,6E-04	3,7E-06	5,0E-04	1,0E-04
82	9486	0,024	1,4E-04	2,6E-04	5,5E-06	7,5E-04	1,5E-04
76	8898	0,022	1,6E-04	2,6E-04	7,4E-06	1,0E-03	2,1E-04
69	8213	0,021	1,6E-04	2,6E-04	7,7E-06	1,1E-03	2,2E-04
62	7528	0,019	1,6E-04	2,6E-04	7,7E-06	1,2E-03	2,2E-04
54	6744	0,017	1,6E-04	2,6E-04	7,7E-06	1,2E-03	2,2E-04
48	6157	0,016	1,6E-04	2,6E-04	8,1E-06	1,4E-03	2,3E-04
41	5472	0,014	1,7E-04	2,6E-04	9,7E-06	1,7E-03	2,7E-04
34	4786	0,012	1,8E-04	2,6E-04	1,2E-05	2,2E-03	3,3E-04
28	4199	0,011	2,0E-04	2,6E-04	1,4E-05	2,9E-03	4,1E-04
23	3709	0,009	2,1E-04	2,6E-04	2,2E-05	4,6E-03	6,1E-04
16	3024	0,008	2,4E-04	2,6E-04	6,1E-05	1,4E-02	1,7E-03
10	2437	0,006	2,5E-04	2,6E-04	8,5E-05	2,2E-02	2,4E-03

ANNEXE AII.6

INFLUENCE DES DÉBITS DE GAZ ET DE LIQUIDE SUR LES VALEURS DE k_{LA} A 25 s^{-1} DANS LE CAS DE L'ABSORPTION DE O_2 DANS H_2O

On peut voir, sur la figure A1, l'évolution de k_{LA} en fonction de ΔP , pour plusieurs couples de débits dans le cas de l'absorption physique de l'oxygène de l'air dans l'eau.



	■	◆	▲	□	◇	△
Q_G [l/min]	0,5	1	2	0,5	1	2
Q_L [ml/min]	127	127	127	255	255	255

Figure A1 : k_{LA} en fonction de ΔP pour différents débits de liquide et de gaz à $N = 25\text{ s}^{-1}$

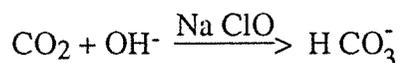
Cette représentation montre que, dans les gammes de débits utilisées, aucune dépendance de k_{LA} vis à vis de Q_G ou de Q_L n'est observée.

ANNEXE AII.7

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE BICARBONATE PROVENANT DE L'ABSORPTION DE CO₂ DANS UN SOLUTION AQUEUSE DE K₂CO₃, KHCO₃ CATALYSE PAR NaClO.

Dans cette annexe, nous utiliserons les travaux de Djerid (1983), Hadjidakis (1983) et Touré (1984). Nous considérerons que la température est égale à 25°C.

Rappelons tout d'abord la réaction globale du CO₂ dans la solution :

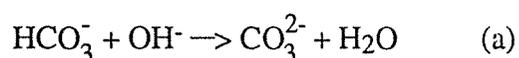


I. Principe du dosage

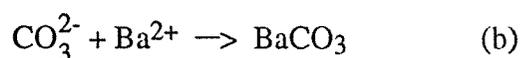
On plonge un volume de solution prélevée en sortie du réacteur dans un mélange contenant de la soude 1N et du chlorure de baryum.

Les réactions suivantes ont lieu alors instantanément :

a) action de la soude



b) Précipitation du carbonate avec le chlorure de baryum



Dans la réaction (a), la soude doit être suffisamment en excès pour déplacer tout le HCO₃⁻ présent dans l'échantillon. La réaction (b) doit également être totale; un excès de BaCl₂ est donc nécessaire. Dès l'apparition du précipité, il faut noter que la solution devient laiteuse et épaisse.

Le dosage proprement dit consiste à déterminer la quantité de soude en excès par rapport à celle requise par la réaction (a). Pour cela, on ajoute dans la solution contenant le précipité quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine jusqu'à l'obtention d'une coloration rose. On procède alors au titrage qui est effectué avec une solution normale d'acide chlorhydrique jusqu'au virage du rose au blanc, la réaction de neutralisation de l'excès de soude étant :



2. Déduction de la concentration en bicarbonate

Commençons par quelques définitions. Soient :

Volume d'échantillon prélevé :	V_0 (m^3)
Volume de NaOH (1N) ajouté :	q (m^3)
Nombre de moles de BaCl_2 ajouté :	A (mol)
Nombre de moles de précipité BaCO_3 formé :	B (mol)
Volume de HCl (1N) versé pour le dosage de la soude en excès :	C (m^3)
Volume total de la solution réactionnelle au moment du virage :	V_t (m^3)

Ecrivons :

- le bilan sur les "carbones" présents en solution avant le dosage :

$$C_c = C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

- l'équation d'électroneutralité

$$C_{\text{K}^+} + C_{\text{Na}^+} + 2 C_{\text{Ba}^{2+}} + C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{HCO}_3^-} + 2 C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{ClO}^-} \quad (2)$$

- le bilan sur l'ion Na^+

$$C_{\text{Na}^+} = \frac{q}{V_t} + C_{\text{ClO}^-} \quad (3)$$

- le bilan sur l'ion K^+ :

$$C_{K^+} = (0,2 + 2 \times 0,6) \times 10^3 \times \frac{V}{V_t} = 1,4 \times 10^3 \frac{V_0}{V_t} \quad (4)$$

- le bilan sur l'ion Cl^- :

$$C_{Cl^-} = 2 C_{Ba^{2+}} \frac{(2B+C)}{V_t} \quad (5)$$

- le bilan sur l'ion Ba^{2+} :

$$A = B + C_{Ba^{2+}} \times V_t \quad (6)$$

Enfin, nous pouvons effectuer le bilan sur les produits "carbonés" après le dosage; cela donne :

$$C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}} + C_{CO_2} = \frac{(C_c V_0 - B)}{V_t} \quad (7)$$

Ecrivons quelques relations entre les concentrations d'ions à l'équilibre à $25^\circ C$ (Weast et al., 1986):

$$C_{Ba^{2+}} \times C_{CO_3^{2-}} = 8,1 \times 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{m}^{-6} \quad (8)$$

$$\frac{C_{H^+} \times C_{HCO_3^-}}{C_{CO_2}} = 10^{-3,35} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (9)$$

$$\frac{C_{H^+} \times C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}} = 10^{-7,33} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (10)$$

$$C_{OH^-} \times C_{H^+} = 10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot \text{m}^{-6} \quad (11)$$

En combinant (5) et (6), on obtient :

$$C_{Cl^-} = \frac{2(A-B)}{V_t} + \frac{(2B+C)}{V_t} = \frac{2A+C}{V_t} \quad (12)$$

De même, avec (6) et (7), on a :

$$\frac{A}{V_t} = C_c \frac{V_0}{V_t} + C_{Ba^{2+}} - C_{HCO_3^-} - C_{CO_3^{2-}} - C_{CO_2} \quad (13)$$

La combinaison de (12) et (13) nous donne :

$$C_{Cl^-} = \frac{2C_c V_0 + C}{V_t} + 2 C_{Ba^{2+}} - 2 (C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}} + C_{CO_2}) \quad (14)$$

En combinant (2), (3), (4) et (14), on arrive alors à :

$$C_{K^+} + C_{Na^+} + 2C_{Ba^{2+}} + C_{H^+} = C_{OH^-} + C_{Cl^-} + C_{HCO_3^-} + 2 C_{CO_3^{2-}} + C_{ClO^-}$$

d'où, en remplaçant par les expressions calculées précédemment :

$$\begin{aligned} & 1,4 \times 10^3 \frac{V_0}{V_t} + \frac{q}{V_t} + C_{ClO^-} + 2C_{Ba^{2+}} + 10^{-5,2} \\ & = 10^{-2,8} + 2C_c \frac{V_0}{V_t} + \frac{C}{V_t} + 2C_{Ba^{2+}} - 2C_{HCO_3^-} \\ & \quad - 2C_{CO_3^{2-}} - 2C_{CO_2} + C_{HCO_3^-} + 2C_{CO_3^{2-}} + C_{ClO^-} \end{aligned}$$

Après simplification, on obtient :

$$1,4 \times 10^3 \frac{V_0}{V_t} + \frac{q}{V_t} - 1,6 \times 10^{-3} = \frac{(2C_c V_0 + C)}{V_t} - C_{HCO_3^-} - 2 C_{CO_2}$$

et donc :

$$2C_{CO_2} + C_{HCO_3^-} = \frac{1}{V_t} ((2C_c - 1,4 \times 10^3) V_0 + C - q)$$

Au virage :

$$C_{HCO_3^-} = \frac{C_{CO_2} \times 10^{-3,35}}{C_{H^+}} = \frac{10^{-3,35}}{10^{-5,2}} C_{CO_2} = 70,8 C_{CO_2}$$

d'où :

$$C_{CO_2} = \frac{1}{72,8 V_t} ((2C_c - 1,4 \times 10^3) V_0 + C - q)$$

En développant, on parvient à :

$$(2C_c - 1,4 \times 10^3) V_o - (q - C) - 72,8 V_t C_{CO_2} = 0$$

En considérant le dernier terme négligeable devant les autres :

$$C_c - 0,7 \times 10^3 - \frac{(q - C)}{2 V_o} = 0$$

En revenant à la définition de C_c et en remplaçant les concentrations en carbonates et bicarbonates par leurs valeurs, on peut trouver une expression de C_{CO_2} :

$$C_{CO_2} = \frac{(q - C)}{2 V_o} - \frac{C_{HCO_3^-}}{2}$$

ANNEXE AII.8

DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DU CO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE DE CARBONATE (0,6M) ET BICARBONATE (0,2 M)

D'après Danckwerts, la constante de Henry H_e (représentative de la solubilité) que l'on veut déterminer est liée à celle du même gaz dans l'eau, H_{e_0} , par la relation :

$$\text{Log} \left(\frac{H_e}{H_{e_0}} \right) = \sum h_i I_i$$

où l'indice i représente chaque espèce ionique
 I_i représente la forme ionique de l'espèce
 h_i le coefficient de sel de l'espèce

On a, de plus :

$$I_i = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

où C_i est la concentration de l'espèce
et z_i la valence de l'espèce

$$h_i = h_{\oplus} + h_{\ominus} + h_{\text{CO}_2}$$

où h_{\oplus} est le coefficient de sels des cations
 h_{\ominus} celui des anions
et h_{CO_2} celui du CO_2

Les valeurs numériques de ces grandeurs sont données par Danckwerts (d'après Barrett (1966)) :

$$h_{\text{K}^+} = 0,074 \text{ l.mol}^{-1}$$

$$h_{\text{HCO}_3^-} = 0,021 \text{ l.mol}^{-1}$$

$$h_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,021 \text{ l.mol}^{-1}$$

$$h_{\text{CO}_2} = (220 - 0,8 T_L) \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ (} T_L \text{ exprimé en K)}$$

Hadjidakis (1983) propose une relation pour He_0 d'après Danckwerts (1966) :

$$He_0 = 80T_L - 20,8 \times 10^3 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$$

Les expressions de He_0 et h_{CO_2} sont valables pour des températures comprises entre 280 et 305 K.

Calculons maintenant $\text{Log} \left(\frac{He}{He_0} \right)$:

$$\sum h_i I_i = h_{K_2CO_3} I_{K_2CO_3} + h_{KHCO_3} I_{KHCO_3}$$

avec :

$$\begin{aligned} h_{K_2CO_3} &= h_{K^+} + h_{CO_3^{2-}} + h_{CO_2} \\ &= 0,315 - 0,8 \cdot 10^{-3} T_L \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{K_2CO_3} &= \frac{1}{2} (2 \times C_{K^+} \times z_{K^+}^2 + 1 \times C_{CO_3^{2-}} \times z_{CO_3^{2-}}^2) \\ &= \frac{1}{2} (2 \times 0,6 \times 1^2 + 1 \times 0,6 \times 2^2) \end{aligned}$$

d'où :

$$I_{K_2CO_3} = 1,8 \text{ mol.l}^{-1}$$

De même,

$$h_{KHCO_3} = h_{K^+} + h_{HCO_3^-} + h_{CO_2} = 0,315 - 0,8 \times 10^{-3} T_L$$

et

$$I_{KHCO_3} = \frac{1}{2} (1 \times C_{K^+} \times z_{K^+}^2 + 1 \times C_{HCO_3^-} \times z_{HCO_3^-}^2) = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$$

Nous parvenons donc à :

$$\begin{aligned} \text{Log} \left(\frac{He}{He_0} \right) &= h_{K_2CO_3} I_{K_2CO_3} + h_{KHCO_3} I_{KHCO_3} \\ &= 1,8 (0,315 - 0,8 \times 10^{-3} T_L) + 0,2 (0,315 - 0,8 \times 10^{-3} T_L) \end{aligned}$$

D'où :

$$\text{Log} \left(\frac{He}{He_0} \right) = 0,63 - 1,6 \times 10^{-3} T_L$$

En remplaçant He_0 par son expression, on obtient finalement :

$$He = (0,08 T_L - 20,8) 10^{(0,63 - 1,6 \times 10^{-3} T_L)}$$

Expression valable pour : $280 \leq T_L \leq 305$ K et donnant une constante de Henry en Pa.l.mol^{-1} .

ANNEXE AII.9

Résultats de l'absorption de CO_2 dans une solution aqueuse
de K_2CO_3 , KHCO_3 catalysée par NaClO

MESURES DE KL.A PAR ABSORPTION DE CO2 DANS UNE SOLUTION DE CARBONATES, BICARBONATES ET CATALYSEE PAR NaClO

Qg=7 E-05 m3.s-1

Ql=4,94 E-07 m3.s-1

N	ΔH	ΔP	Eu	Te1	Ts1	C CO2 s	He	ye	ys	C CO2 *	flux liq	kL.A	C NaClO	k1	D CO2	kL	Ha	R	kLA/VLN	kLA/VRN
[s-1]	[cm]	[Pa]	[-]	[°C]	[°C]	[mol.m-3]	[Pa.m3.mol-1]	[ppmv]	[ppmv]	[mol.m-3]	[mol/s]	[m3/s]	[mol.m-3]	[s-1]	[m2.s-1]	[m.s-1]	[-]	[-]	[-]	[-]
25	11,7	31	0,000	20,3	22,0	19,73	4 029	17 480	15 055	0,38	9,75E-06	2,57E-05	14,42	40,43	1,35E-09	1,15E-03	0,20	23	0,0562	1,45E-03
	12,7	135	0,001	20,0	22,1	15,30	4 039	17 857	15 780	0,40	7,56E-06	1,91E-05	14,42	40,43	1,35E-09	8,54E-04	0,27	64	0,0207	1,08E-03
	13,4	208	0,002	19,1	21,3	11,67	3 958	17 877	16 496	0,42	5,76E-06	1,37E-05	14,42	40,43	1,32E-09	6,11E-04	0,38	112	0,0121	7,70E-04
	14,5	323	0,003	19,4	22,3	10,76	4 059	17 645	16 184	0,40	5,32E-06	1,32E-05	14,42	40,43	1,36E-09	5,89E-04	0,40	144	0,0095	7,42E-04
	32	2151	0,020	18,6	20,7	15,23	3 898	17 572	16 540	0,43	7,52E-06	1,75E-05	15,00	42,00	1,30E-09	7,83E-04	0,30	291	0,0052	9,87E-04
37,5	15	375	0,002	22,3	26,2	31,52	4 443	17 989	13 124	0,30	1,56E-05	5,20E-05	15,00	42,00	1,51E-09	2,33E-03	0,11	27	0,0341	1,96E-03
	16,2	501	0,002	22,6	26,6	26,96	4 482	17 785	14 075	0,32	1,33E-05	4,19E-05	15,00	42,00	1,53E-09	1,87E-03	0,14	39	0,0240	1,57E-03
	32	2151	0,009	23,2	27,3	15,37	4 549	17 540	15 219	0,34	7,59E-06	2,24E-05	15,00	42,00	1,55E-09	1,00E-03	0,25	152	0,0065	8,42E-04
	35	2465	0,010	23,3	27,4	13,08	4 559	17 441	15 763	0,35	6,46E-06	1,84E-05	15,00	42,00	1,56E-09	8,25E-04	0,31	197	0,0050	6,93E-04
	48,5	3875	0,016	23,0	28,1	11,72	4 626	17 845	16 401	0,36	5,79E-06	1,61E-05	15,00	42,00	1,59E-09	7,21E-04	0,36	283	0,0035	6,06E-04
50	28	1734	0,004	23,1	30,6	35,24	4 862	17 820	12 591	0,26	1,74E-05	6,63E-05	15,00	42,00	1,70E-09	2,97E-03	0,09	34	0,0208	1,87E-03
	30	1943	0,005	23,2	30,0	17,93	4 806	17 739	11 971	0,25	8,86E-06	3,51E-05	15,00	42,00	1,67E-09	1,57E-03	0,17	69	0,0104	9,89E-04
	40	2987	0,007	22,6	30,6	20,01	4 862	17 642	14 865	0,31	9,88E-06	3,19E-05	15,00	42,00	1,70E-09	1,43E-03	0,19	94	0,0078	9,00E-04
	50	4032	0,010	22,6	30,2	14,66	4 825	17 877	15 676	0,33	7,24E-06	2,20E-05	15,00	42,00	1,68E-09	9,85E-04	0,27	159	0,0046	6,20E-04
	80	7166	0,017	23,0	30,4	12,40	4 843	17 582	15 730	0,33	6,13E-06	1,86E-05	15,00	42,00	1,69E-09	8,33E-04	0,32	250	0,0030	5,25E-04

A55

MESURES DE K_LA PAR ABSORPTION DE CO₂ DANS UNE SOLUTION DE CARBONATES, BICARBONATES ET CATALYSEE PAR NaClO

**Q_g=7 E-05 m³.s⁻¹
Q_l=4,94 E-07 m³.s⁻¹**

N	ΔH	ΔP	Eu	Te l	Ts l	C CO ₂ s	He	y e	y s	C CO ₂ *	flux liq	kL.A	C NaClO	k1	D CO ₂	kL	Ha	R	kLA/VLN	kLA/VRN
[s-1]	[cm]	[Pa]	[-]	[°C]	[°C]	[mol.m-3]	[Pa.m3.mol-1]	[ppmv]	[ppmv]	[mol.m-3]	[mol/s]	[m3/s]	[mol.m-3]	[s-1]	[m2.s-1]	[m.s-1]	[-]	[-]	[-]	[-]
25	11,3	-11	-	24,9	27,1	11,14	4 530	17 618	15 685	0,35	5,50E-06	1,57E-05	0	1,50	1,55E-09	-	-	-	-	-
37,5	14,3	302	0,001	25,7	31,5	11,78	4 946	17 524	14 574	0,30	5,82E-06	1,95E-05	0	1,50	1,74E-09	8,72E-04	0,06	2	0,0142	7,33E-04
50	25,5	1472	0,003	26,8	30,9	19,91	4 890	17 283	13 517	0,28	9,84E-06	3,51E-05	0	1,50	1,71E-09	1,57E-03	0,03	2	0,0119	9,90E-04

A56

**Q_g=7 E-05 m³.s⁻¹
Q_l=4,94 E-07 m³.s⁻¹**

N	ΔH	ΔP	Eu	Te l	Ts l	C CO ₂ s	He	y e	y s	C CO ₂ *	flux liq	kL.A	C NaClO	k1	D CO ₂	kL	Ha	R	kLA/VLN	kLA/VRN
[s-1]	[cm]	[Pa]	[-]	[°C]	[°C]	[mol.m-3]	[Pa.m3.mol-1]	[ppmv]	[ppmv]	[mol.m-3]	[mol/s]	[m3/s]	[mol.m-3]	[s-1]	[m2.s-1]	[m.s-1]	[-]	[-]	[-]	[-]
25	12,2	83	0,001	25,9	25,9	20,02	4 414	17 798	14 691	0,34	9,89E-06	2,93E-05	5,00	15,00	1,50E-09	1,31E-03	0,11	12	0,0401	1,65E-03
	13,5	219	0,002	25,4	26,0	21,94	4 423	17 624	14 821	0,34	1,08E-05	3,19E-05	5,00	15,00	1,50E-09	1,43E-03	0,11	18	0,0277	1,80E-03
37,5	13,5	219	0,001	26,1	30,3	26,00	4 834	17 795	13 341	0,28	1,28E-05	4,59E-05	5,00	15,00	1,68E-09	2,06E-03	0,08	8	0,0388	1,73E-03
	28	1734	0,007	26,0	30,3	23,95	4 834	17 674	13 548	0,28	1,18E-05	4,17E-05	5,00	15,00	1,68E-09	1,86E-03	0,09	26	0,0133	1,57E-03
50	28	1734	0,004	26,0	31,8	26,71	4 974	17 721	12 963	0,26	1,32E-05	5,00E-05	5,00	15,00	1,75E-09	2,24E-03	0,07	16	0,0157	1,41E-03
	34,5	2413	0,006	26,0	32,0	25,36	4 992	17 711	12 909	0,26	1,25E-05	4,78E-05	5,00	15,00	1,76E-09	2,14E-03	0,08	20	0,0129	1,35E-03

ANNEXE AII.10

Résultats de l'absorption de O₂
dans une solution d'hydrazine

MESURES DE L'ABSORPTION DE L'OXYGENE DANS L'HYDRAZINE

$ye=0,21$

$ya/ye>99\%$

Q liq	T gas	He e	He s
71 ml/min	19,1°C	71295 Pa.m3/mol	76240 Pa.m3/mol

Q gas	T liq e	T liq s	C O2 e
1 l/min	18,6 °C	22,3 °C	4,65 E-05 mol/l

N	H	Δp	Eu	C O2 s	C Hyd e	Q Hyd	C Hyd s	kIA	kLA/VLN	kIA/VR N
[s-1]	[cm]	[Pa]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[ml/min]	[mol/l]	[m3/s]	[-]	[-]
25	35	2972	0,030	1,11E-04	5,00E-03	0,3160	1,62E-05	5,2E-07	1,3E-04	2,9E-05
25	35	2972	0,030	1,03E-04	5,00E-03	0,7213	2,43E-05	5,8E-07	1,4E-04	3,3E-05
25	30	2505	0,025	9,51E-05	5,00E-03	1,1270	5,34E-05	1,4E-06	3,6E-04	7,6E-05
25	25	1986	0,020	8,69E-05	5,00E-03	1,6500	6,77E-05	1,4E-06	4,2E-04	8,0E-05
25	19	1405	0,014	1,52E-04	1,00E-02	0,9910	7,13E-05	1,7E-06	6,0E-04	9,6E-05
25	19	1405	0,014	1,47E-04	1,00E-02	1,6500	1,44E-04	1,8E-06	6,2E-04	9,9E-05
25	12	720	0,007	1,14E-04	5,00E-02	0,7213	2,34E-04	2,5E-06	1,2E-03	1,4E-04
25	9	426	0,004	1,19E-04	5,00E-02	1,1270	3,45E-04	4,0E-06	2,5E-03	2,3E-04

Q liq	T gas	He e	He s
71 ml/min	20°C	72508 Pa.m3/mol	76108 Pa.m3/mol

Q gas	T liq e	T liq s	C O2 e
1 l/min	19,5 °C	22,2 °C	3,70 E-05 mol/l

N	H	Δp	Eu	C O2 s	C Hyd e	Q Hyd	C Hyd s	kIA	kLA/VLN	kIA/VR N
[s-1]	[cm]	[Pa]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[ml/min]	[mol/l]	[m3/s]	[-]	[-]
37,5	56	5028	0,023	1,58E-04	1,00E-02	0,5862	2,96E-05	1,8E-06	3,3E-04	6,7E-05
37,5	49	4343	0,019	1,71E-04	1,00E-02	0,9915	5,10E-05	2,6E-06	5,2E-04	9,8E-05
37,5	49	4343	0,019	1,61E-04	1,00E-02	1,3968	8,20E-05	2,5E-06	5,1E-04	9,4E-05
37,5	42	3657	0,016	1,22E-04	2,00E-02	1,1270	1,12E-04	2,3E-06	5,0E-04	8,6E-05
37,5	35	2972	0,013	1,31E-04	2,00E-02	1,3970	1,38E-04	2,9E-06	7,0E-04	1,1E-04
37,5	28	2287	0,010	1,44E-04	2,00E-02	1,3970	1,29E-04	3,4E-06	9,3E-04	1,3E-04
37,5	21	1601	0,007	1,22E-04	5,00E-02	0,8564	1,72E-04	4,1E-06	1,3E-03	1,5E-04
37,5	16	1112	0,005	1,28E-04	5,00E-02	1,1270	1,68E-04	5,9E-06	2,2E-03	2,2E-04
37,5	13	818	0,004	1,39E-04	5,00E-02	1,3970	1,86E-04	8,0E-06	3,5E-03	3,0E-04

Q liq	T gas	He e	He s
71 ml/min	20°C	72508 Pa.m3/mol	79510 Pa.m3/mol

Q gas	T liq e	T liq s	C O2 e
1 l/min	19,5 °C	24,8 °C	2,34 E-05 mol/l

N	H	Δp	Eu	C O2 s	C Hyd e	Q Hyd	C Hyd s	kIA	kLA/VLN	kIA/VR N
[s-1]	[cm]	[Pa]	[-]	[mol/l]	[mol/l]	[ml/min]	[mol/l]	[m3/s]	[-]	[-]
50	25	1993	0,005	1,34E-04	5,00E-02	1,1270	1,54E-04	6,6E-06	1,9E-03	1,9E-04
50	31	2580	0,006	1,34E-04	5,00E-02	0,8564	1,23E-04	5,2E-06	1,3E-03	1,5E-04
50	35	2972	0,007	1,42E-04	5,00E-02	0,5862	1,00E-04	4,0E-06	9,6E-04	1,1E-04
50	43	3755	0,009	1,28E-04	5,00E-02	0,5862	1,21E-04	3,4E-06	7,1E-04	9,5E-05
50	74	6790	0,017	1,66E-04	1,00E-02	1,5320	6,89E-05	3,4E-06	5,4E-04	9,5E-05
50	53	4734	0,012	1,18E-04	5,00E-02	0,5862	8,22E-05	3,3E-06	6,4E-04	9,4E-05
50	63	5713	0,014	1,10E-04	5,00E-02	0,5862	7,75E-05	3,2E-06	5,5E-04	8,9E-05

ANNEXE AII.11

Résultats de l'absorption de O₂
dans une solution de sulfites

RESULTATS DES MESURES D'OXYDATION DES SULFITES

N [trs.mn-1]	Δp [Pa]	Eu [-]	kIA [m3/s]	kLA/VLN [-]	kLA/VRN [-]
1500	425	0,004	6,50E-05	4,16E-02	1,29E-02
1500	562	0,005	4,02E-05	2,26E-02	6,04E-03
1500	660	0,006	2,18E-05	1,13E-02	2,79E-03
1500	856	0,008	7,96E-06	3,67E-03	7,86E-04
1500	2618	0,024	1,77E-05	4,82E-03	5,71E-04
2250	758	0,003	1,33E-04	6,34E-02	1,48E-02
2250	1199	0,005	9,25E-05	3,55E-02	6,53E-03
2250	1345	0,006	3,25E-05	1,18E-02	2,04E-03
2250	1933	0,008	1,70E-05	5,20E-03	7,42E-04
2250	4772	0,020	1,69E-05	3,39E-03	3,00E-04
3000	1248	0,003	1,94E-04	7,19E-02	1,32E-02
3000	2031	0,005	1,71E-04	5,04E-02	7,13E-03
3000	2325	0,005	4,40E-05	1,22E-02	1,60E-03
3000	3793	0,009	2,61E-05	5,74E-03	5,82E-04
3000	6828	0,016	2,09E-05	3,49E-03	2,59E-04

ANNEXE AII.12

Caractéristiques physico-chimiques des solutions utilisées

TENSION SUPERFICIELLE ET VISCOSITE

SOLUTION	T (°C)	TENS. SUP. mN/m	TENS. SUP. moy mN/m			
0,8M de Na ₂ SO ₃	20	64,2	62,850			
		63,8				
		62,7				
		62,7				
		60				
		63,7				
		T (°C)	temps visco (s)	VISCO (mm ² /s)	VISCO moy (mm ² /s)	
		20	278,9	1,397	1,395	
			278,53	1,395		
			278,42	1,395		
	278,48		1,395			
	278,5		1,395			
	278,37		1,395			
	278,22		1,394			
	278,19		1,394			
	30	219,13	1,096	1,105		
		219,06	1,096			
		220,59	1,104			
		218,6	1,093			
		221,77	1,109			
		221,58	1,109			
		222,99	1,116			
	222,6	1,114				

SOLUTION	T (°C)	TENS. SUP. mN/m	TENS. SUP. moy mN/m			
0,4M de Na ₂ SO ₃	20	61,9	62,243			
		64,1				
		61,7				
		62,3				
		60,6				
		61,8				
		63,3				
		T (°C)	temps visco (s)	VISCO (mm ² /s)	VISCO moy (mm ² /s)	
		20	233,57	1,169	1,172	
			233,55	1,169		
	233,46		1,168			
	233,44		1,168			
	235,39		1,178			
	235,05		1,176			
	234,66		1,174			
	234,85		1,175			
	30	186,83	0,933	0,929		
		186,72	0,932			
		184,3	0,920			
		185,92	0,928			
		186,84	0,933			
		185,92	0,928			
		185,85	0,928			
	185,82	0,928				

TENSION SUPERFICIELLE ET VISCOSITE

SOLUTION	T (°C)	TENS. SUP. mN/m	TENS. SUP. moy mN/m		
1M de H2SO4	20	72,3	69,517		
		70,2			
		69,8			
		68,8			
		68,5			
		67,5			
		T (°C)	temps visco (s)	VISCO (mm ² /s)	VISCO moy (mm ² /s)
	20	226,29	1,132	1,132	
		226,15	1,132		
		226,15	1,132		
		226,12	1,131		
		226,31	1,132		
		226,12	1,131		
226,11		1,131			
30	183,16	0,914	0,915		
	183,36	0,915			
	183,18	0,914			
	183,45	0,916			
	183,35	0,915			
	183,3	0,915			

SOLUTION	T (°C)	TENS. SUP. mN/m	TENS. SUP. moy mN/m		
1M de NaOH	21	42,9	46,750		
		51,7			
		45,4			
		46,3			
		46,3			
		45,6			
T (°C)	temps visco (s)	VISCO (mm ² /s)	VISCO moy (mm ² /s)		
20	235,64	1,179	1,184		
	237,47	1,189			
	236,52	1,184			
	236,34	1,183			
	236,38	1,183			
30	188,81	0,943	0,943		
	188,89	0,943			
	188,94	0,944			
	188,97	0,944			
	188,95	0,944			
	188,93	0,944			

TENSION SUPERFICIELLE ET VISCOSITE

SOLUTION	T (°C)	TENS. SUP. mN/m	TENS. SUP. moy mN/m		
0,6 M de K ₂ CO ₃ + 0,2 M de KHCO ₃ + 0,015 M de NaClO	21	54	50,80		
		48,5			
		49,9			
	21,5	56,5	50,25		
		45,8			
		48,8			
		49,9			
	22	57,3	57,3		
		T (°C)	temps visco (s)	VISCO (mm ² /s)	VISCO moy (mm ² /s)
	24	212,82	1,064	1,079	
		213,08	1,066		
		213,73	1,069		
		216,36	1,082		
213,91		1,070			
216,71		1,084			
218,19		1,091			
218,44		1,093			
216,52		1,083			
216,85		1,085			
22	219,03	1,096	1,098		
	218,9	1,095			
	218,79	1,094			
	218,97	1,095			
	219,82	1,100			
	220,01	1,101			
	220,58	1,103			

SOLUTION	T (°C)	TENS. SUP. mN/m	TENS. SUP. moy mN/m				
0,1M de NH ₄ OH+ 0,05M de NH ₄ Cl+ 5E-04M de CuCl ₂ + 3E-03M de N ₂ H ₂ "=hydrazine"	20	66,6	63,243				
		59,4					
		64,7					
		65,6					
		63,1					
		68,5					
		54,8					
		70,4					
		70					
	22	68,6	65,188				
		64,4					
		53,8					
		69,9					
		59,4					
		65					
				T (°C)	temps visco (s)	VISCO (mm ² /s)	VISCO moy (mm ² /s)
		20		196,32	0,981	0,987	
				196,43	0,981		
				196,7	0,983		
196,27	0,981						
199,17	0,995						
198,5	0,992						
198,75	0,993						
30	198,74	0,993					
	167,09	0,833	0,836				
	168,04	0,838					
168,21	0,838						

TENSION SUPERFICIELLE ET VISCOSITE

SOLUTION	T (°C)	TENS. SUP. mN/m	TENS. SUP. moy mN/m	
H ₂ NCONH ₂ (urée) à 5 % dans eau avec HNO ₂ pour avoir un pH de 1	20	62,8	63,200	
		66,5		
		64,3		
		64,4		
		59,5		
		64		
		60,9		
	T (°C)	temps visco (s)	VISCO (mm ² /s)	VISCO moy (mm ² /s)
	20	206	1,030	1,027
		205,84	1,029	
		205,68	1,028	
		205,63	1,028	
		205,48	1,027	
205,16		1,026		
205,18		1,026		
205,02		1,025		
30	166,26	0,829	0,826	
	165,64	0,825		
	165,56	0,825		
	165,55	0,825		
	165,66	0,825		
	165,69	0,826		
	165,61	0,825		
165,51	0,825			

ANNEXE AII.13

CALCUL DES NOMBRES DE WEBER ET DE SCHMIDT.

Dans le tableau suivant apparaissent les paramètres nécessaires au calcul de ces deux nombres adimensionnels :

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_A} \quad \text{et} \quad We = \frac{\rho_L N^2 D^3}{\sigma}$$

L'expression du nombre de Weber est celle utilisée dans les études sur les réacteurs parfaitement agités; σ est la tension superficielle, ρ_L la masse volumique du liquide, N la vitesse du rotor, D le diamètre du rotor, ν_L la viscosité cinématique du liquide et D_A la diffusivité des gaz utilisés dans les liquides respectifs.

SOLUTION	D_A [m ² .s ⁻¹]	ν_L [m ² .s ⁻¹]	σ [N.m ⁻¹]	ρ_L [kg.m ⁻³]	Sc [-]	We/ N ² [s ²]
H ₂ SO ₄	1,36x10 ⁻⁹	1,02x10 ⁻⁶	6,95x10 ⁻²	1057	753	31
H ₂ O	2,20x10 ⁻⁹	8,93x10 ⁻⁷	7,30x10 ⁻²	1000	406	28
KHCO ₃ - KCO ₃	1,46x10 ⁻⁹	1,09x10 ⁻⁶	5,08x10 ⁻²	1065	746	43
Hydrazine	2,30x10 ⁻⁹	9,12x10 ⁻⁷	6,32x10 ⁻²	1000	396	32
Na ₂ SO ₃	1,85x10 ⁻⁹	1,25x10 ⁻⁶	6,29x10 ⁻²	1089	676	36

Nous pouvons remarquer que les valeurs prises par ces nombres sont trop proches pour pouvoir être exploitées; cela est dû au fait que toutes ces solutions sont aqueuses.

ANNEXE AIII.1

Résultats de l'absorption d'un mélange de NO_2 et de NO
dans une solution aqueuse d'urée

MELANGE NO + NO2

GAZ : Te = 24,0°C
Ts = 24,0°C

LIQUIDE Te = 23,9°C
Ts = 28,9°C

pH = 2,26
QL = 1.5e-06 m3.s-1

NO/NOx initial [-]	Q gaz [m3.s-1]	ye NO [ppmv]	ys NO [ppmv]	ye NO2 [ppmv]	ys NO2 [ppmv]	efficacité en NO [%]	efficacité en NO2 [%]	efficacité en NOx [%]	flux NOx *10^7 [mol.s-1]
0,00	3,63E-05	0	0	801	304	-	62,05	62,05	7,41
0,24	4,26E-05	261	218	841	497	16,48	40,90	35,12	6,75
0,50	4,47E-05	373	314	374	266	15,82	28,88	22,36	3,05
0,67	6,20E-05	535	480	265	220	10,28	16,98	12,50	2,54
1,00	3,50E-05	837	768	0	0	8,24	-	8,24	0,99

GAZ : Te = 24,8°C
Ts = 25,3°C

LIQUIDE Te = 24,7°C
Ts = 30,1°C

pH = 2,26
QL = 1.5e-06 m3.s-1

NO/NOx initial [-]	Q gaz [m3.s-1]	ye NO [ppmv]	ys NO [ppmv]	ye NO2 [ppmv]	ys NO2 [ppmv]	efficacité en NO [%]	efficacité en NO2 [%]	efficacité en NOx [%]	flux NOx *10^7 [mol.s-1]
0,00	3,63E-05	0	0	801	304	-	62,05	62,05	7,41
0,30	3,45E-05	370	322	862	335	12,97	61,14	46,67	8,10
0,51	3,45E-05	396	275	374	234	30,56	37,43	33,90	3,68
0,66	5,22E-05	525	404	267	204	23,05	23,60	23,23	3,89
1,00	3,50E-05	837	768	0	0	8,24	-	8,24	0,99

GAZ : Te = 24,4°C
Ts = 24,9°C

LIQUIDE Te = 24,9°C
Ts = 29,6°C

pH = 2,26
QL = 1,5e-06 m3.s-1

NO/NOx initial [-]	Q gaz [m3.s-1]	ye NO [ppmv]	ys NO [ppmv]	ye NO2 [ppmv]	ys NO2 [ppmv]	efficacité en NO [%]	efficacité en NO2 [%]	efficacité en NOx [%]	flux NOx *10^7 [mol.s-1]
0,00	3,63E-05	0	0	801	304	-	62,05	62,05	7,41
0,33	4,54E-05	237	211	488	251	10,97	48,57	36,28	4,87
0,51	3,45E-05	391	317	371	195	18,93	47,44	32,81	3,51
0,67	4,81E-05	515	431	252	162	16,31	35,71	22,69	3,42
0,84	3,59E-05	743	623	139	105	16,15	24,46	17,46	2,26
1,00	3,50E-05	837	768	0	0	8,24	-	8,24	0,99

GAZ : Te = 21,9°C
Ts = 22,5°C

LIQUIDE Te = 22,4°C
Ts = 27,8°C

pH = 1,1
QL = 1.5e-06 m3.s-1

NO/NOx initial [-]	Q gaz [m3.s-1]	ye NO [ppmv]	ys NO [ppmv]	ye NO2 [ppmv]	ys NO2 [ppmv]	efficacité en NO [%]	efficacité en NO2 [%]	efficacité en NOx [%]	flux NOx *10^7 [mol.s-1]
0,00	3,48E-05	1	53	801	304	rejet	62,05	55,49	5,93
0,28	9,69E-05	334	300	862	335	10,18	61,14	46,91	13,30
0,52	8,16E-05	437	326	409	262	25,40	35,94	30,50	8,59
0,68	9,72E-05	679	707	313	100	rejet	68,05	18,65	7,36
1,00	7,73E-05	724	655	0	0	9,53	-	9,53	2,18

Service Commun de la Docum...
INPL
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur BERNIS Alain, Professeur, ESIGEC Le Bourgt du Lac,
Monsieur VANHOVE Dominique, Professeur, Ecole Centrale de
Lille.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur CHERY Olivier

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude hydrodynamique et transfert de matière dans un contacteur
gaz-liquide à film centrifuge dans le cadre de procédés de traitement
d'effluents gazeux contenant SO₂ et/ou NO_x".**

en vue de l'obtention du titre de :

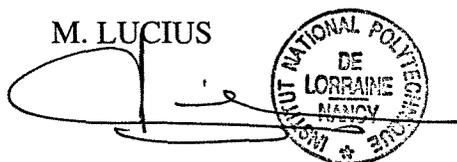
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **5 Décembre 1994**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

