

de viscosité en condition de lessivage et la stabilité de l'écoulement en condition d'apport. Pour cela, nous avons utilisé comme solution saline de base une solution d'iodure de potassium. Entre la solution la plus concentrée et la solution la moins concentrée, nous avons respecté le même contraste de densité que celui rencontré dans nos expériences. La solution la plus concentrée est visualisée par l'ajout de quelques paillettes d'iode qui lui confèrent une teinte ambrée. D'après la photo 1, l'apport se fait de façon très homogène. Le front de dispersion semble très stable au cours du temps. En lessivage, on observe que le traceur se déplace par des chemins préférentiels et forme des doigts (photo 2). Pour obtenir ce contraste de couleurs, nous avons travaillé avec des solutions dont les concentrations sont 100 fois plus élevées que dans le cas des expériences de dispersion. Pour ces raisons, cette expérience ne constitue qu'une illustration du phénomène. L'objectif est d'avoir pu montrer qu'en cas d'apport, l'écoulement obtenu était stable et qu'en cas de lessivage, il était instable.

II.4 ANALYSE QUANTITATIVE

II.4.1 Traitement graphique des résultats

A partir des courbes d'élution, on peut déterminer la dispersivité du milieu soit, par ajustement à l'aide d'un modèle (qui sera abordé au paragraphe suivant) soit, tout simplement, par un traitement graphique. A partir de la mesure de la concentration à la sortie de la colonne et lorsque la dispersion est normale, il est possible de déterminer graphiquement le coefficient de dispersion hydrodynamique. Une condition nécessaire est que la zone de mélange soit très petite devant la longueur du milieu poreux. **BLACKWELL et al. (1959)**, **ARONOFSKY et HELLER (1957)** ont démontré qu'il est permis d'utiliser la formule suivante :

$$3.62 D_m T = v_m (t_{0.9} - t_{0.1}) \quad (III-23)$$

si la condition ci-dessous est vérifiée :

$$D_m / v_m L < 0.02 \text{ soit } Pe > 50 \quad (III-24)$$

D_m est le coefficient de dispersion hydrodynamique

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.86	13.39	26.64	52.78	98.08	141.67
$Pe_m = dv_m/D_0$ (-)	107	502	999	1979	3678	5313
$D_m/v_m L$ (-)	0.0021	0.0052	0.0075	0.013	0.014	0.017
$\alpha = D_m/v_m$ (10^{-2} m)	0.057	0.146	0.21	0.376	0.395	0.456

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

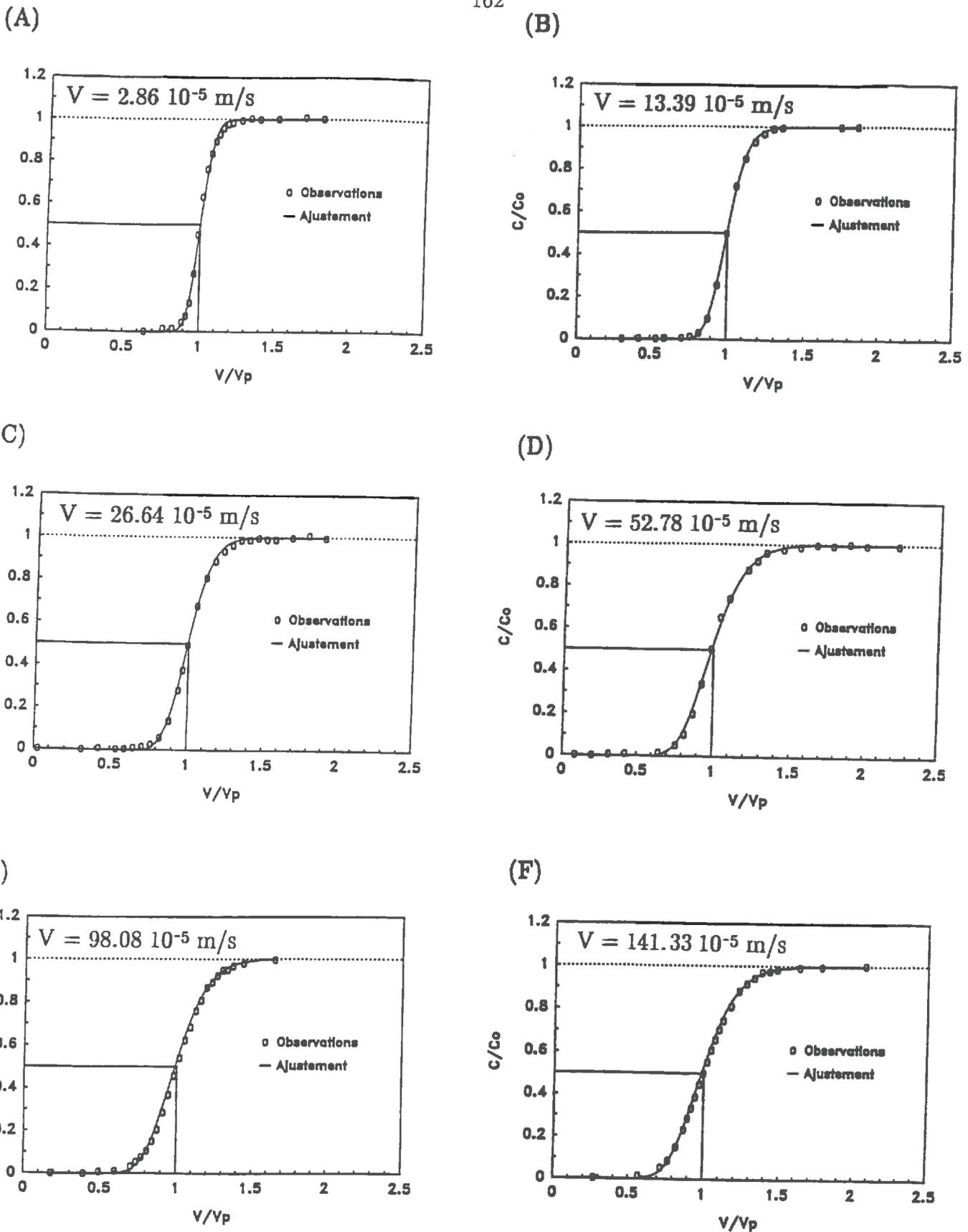


Figure 14 : Courbes expérimentales obtenues en condition d'*apport* (cercles) et courbes d'éluion issues de l'ajustement de la dispersivité avec le modèle de l'équation de convection–dispersion (trait plein), aux vitesses de : (A) : $2.86 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $13.39 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $26.64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

T est le temps nécessaire pour déplacer un volume de pore ($v_m t/L$)
 v_m est la vitesse intersticielle moyenne
 $t_{0.9}-t_{0.1}$ est l'intervalle de temps entre la sortie des concentrations relatives
 $C-C_{ini}/C_0-C_{ini}=0.1$ et $C-C_{ini}/C_0-C_{ini}=0.9$
 L est la longueur du massif.

Le tableau III.4 indique que le nombre de Péclet dynamique de colonne est toujours supérieur à 50 pour les expériences réalisées en apport. Il donne également la dispersivité déduite. Aux vitesses faibles, la dispersivité est très inférieure au diamètre de particule qui est l'ordre de grandeur classique de la dispersivité pour ce type de milieu. Elle croît avec la vitesse jusqu'à la valeur de $4.5 \cdot 10^{-3}$ m à $141.67 \cdot 10^{-5}$ m/s.

En condition de lessivage, seule l'expérience conduite à la vitesse de $97.53 \cdot 10^{-5}$ m/s présente une courbe de dispersion à peu près normale. En revanche, elle ne vérifie pas la condition (III-24). Pour discuter nos résultats, nous ne pourrions utiliser que les coefficients de dispersion qui ont été ajustés.

II.4.2 Ajustement de la dispersivité

Pour les courbes obtenues en condition d'écoulement stable (apport), la dispersivité a été ajustée à l'aide d'un modèle de type convection–dispersion couplé à un algorithme d'estimation de paramètres (cf. annexe III.2). Dans les conditions d'écoulement instable (lessivage), le modèle précédent n'a pu être utilisé que pour les expériences conduites aux deux vitesses les plus élevées. Pour les expériences réalisées aux autres vitesses, il a fallu utiliser un modèle du premier ordre prenant en compte l'existence d'une phase immobile.

Apport : D'après les figures 14A,B,C,D,E,F, les ajustements obtenus sont bons. Le léger décalage de la courbe expérimentale avec la courbe ajustée aux vitesses de $98.08 \cdot 10^{-5}$ m/s et de $141.67 \cdot 10^{-5}$ m/s semble normal dans la mesure où les solutions de l'équation de convection–dispersion passent toujours légèrement à gauche du point (1, 0.5), à vitesse élevée. Il est possible également qu'il existe des zones d'eau immobile. Le faible écart observé incite à penser qu'elles doivent être alors très peu importantes. Il ne modifie en rien la valeur de la dispersivité ajustée. Les valeurs ajustées de la dispersivité résumées dans le tableau III.5, sont très proches de celles qui ont été déterminées graphiquement. Ces résultats démontrent, une fois de plus, que le modèle de l'équation de convection–dispersion est un modèle adéquat pour ajuster la dispersivité sur les courbes

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.86	13.39	26.64	52.78	98.08	141.67
Dispersivité ajustée (10^{-2} m)	0.054	0.138	0.202	0.398	0.398	0.456
Intervalle de confiance (10^{-2} m)	[0.047, 0.062]	[0.128, 0.147]	[0.185, 0.219]	[0.34, 0.455]	[0.36, 0.436]	[0.42, 0.493]

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

Vitesse (10^{-5} m/s)	26.17	53.31	97.5
Dispersivité ajustée (10^{-3} m)	52.07	22.23	12.46
Intervalle de confiance (10^{-3} m)	[32.61, 71.53]	[19.44, 25.02]	[10.66, 14.26]

Tableau III-6 : Valeurs de la dispersivité ajustée pour les expériences *en lessivage* conduites aux vitesses de $26.17 \cdot 10^{-5}$ m/s, $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s et $97.5 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Vitesse mesurée (10^{-5} m/s)	2.81	13.28	26.17
% eau mobile	18.86	56.42	82.26
Vitesse (★) (10^{-5} m/s)	14.94	23.53	31.81
Coefficient d'échange entre phases (10^{-5} s $^{-1}$)	3.55	5.29	4.28
Dispersivité (10^{-3} m)	22.17	24.08	31.92

(★) déduite du pourcentage en eau mobile

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

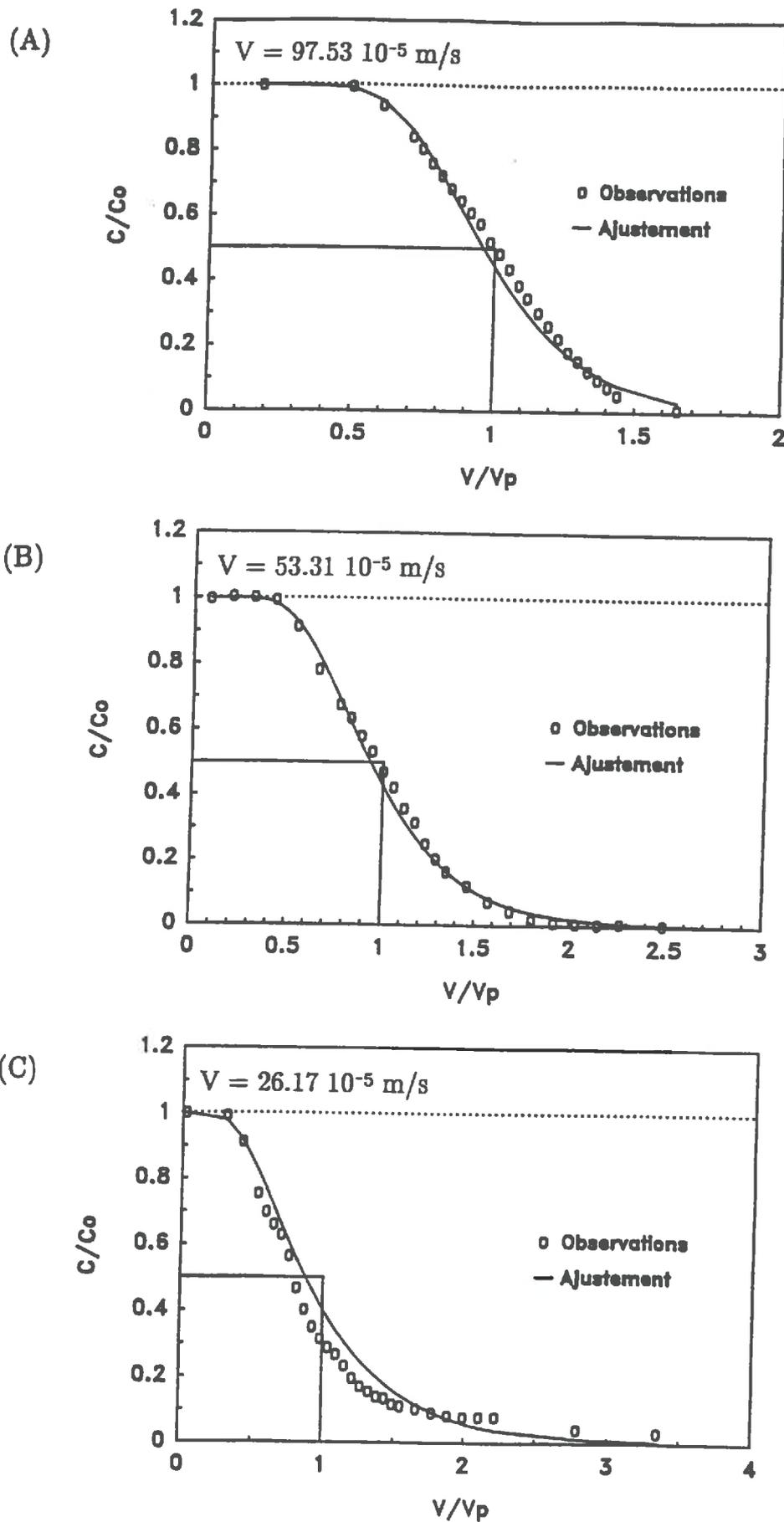


Figure 15 : Courbes expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (cercles) et courbes d'éluion issues de l'ajustement de la dispersivité avec le modèle de l'équation de convection–dispersion (trait plein), aux vitesses de : (A) : $97.53 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $53.31 \cdot 10^{-5} \text{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

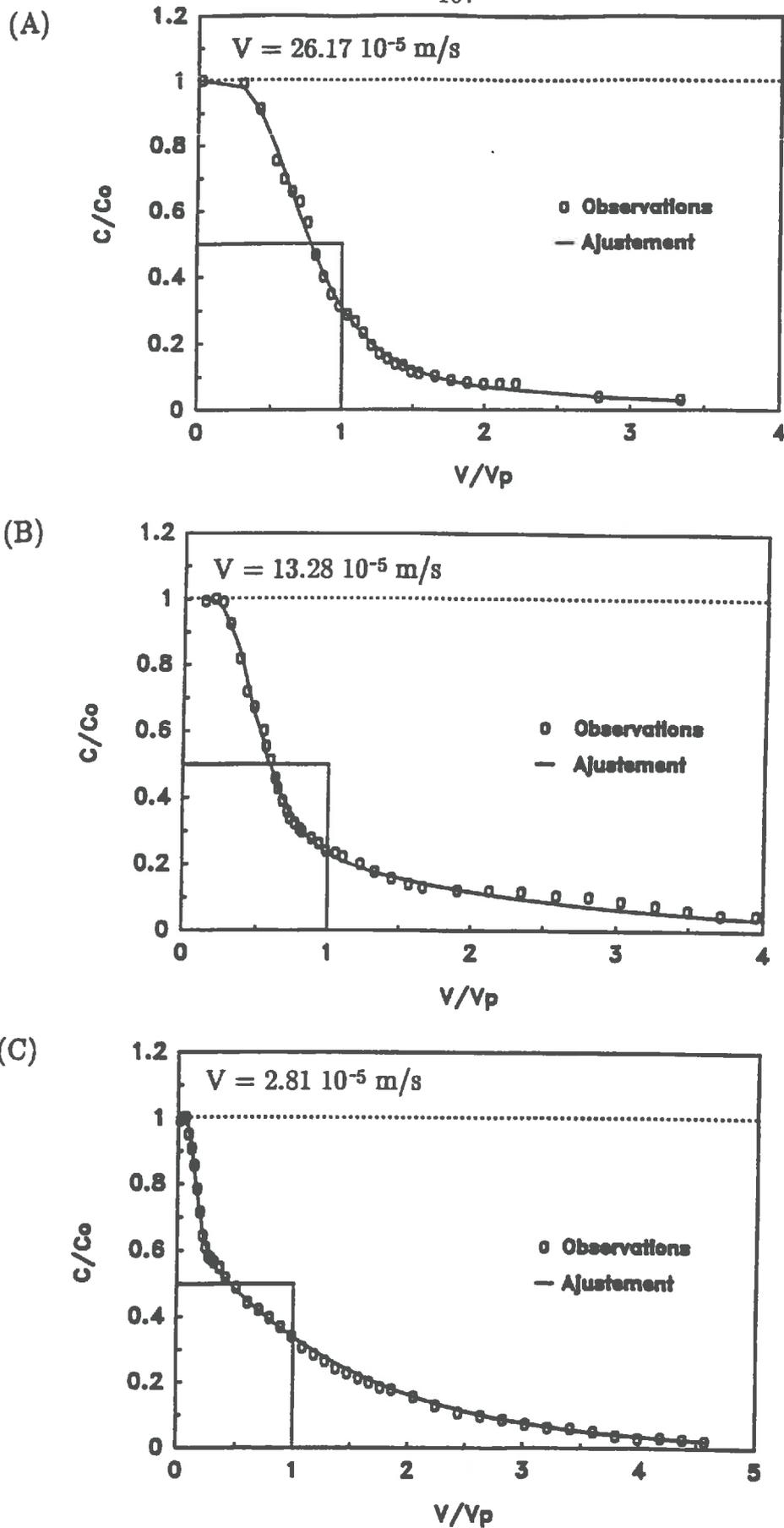


Figure 16 : Courbes expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (cercles) et courbes d'éluion issues de l'ajustement avec le modèle du premier ordre (trait plein), aux vitesses de : (A) : $26.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $13.28 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $2.81 \cdot 10^{-5} \text{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

d'apport. On notera que les dispersivités ajustées varient de $5 \cdot 10^{-4}$ m à $4.5 \cdot 10^{-3}$ m lorsque la vitesse croît. Notre jeu de données comporte donc une gamme assez large de valeurs pour la dispersion hydrodynamique.

Lessivage : la dispersivité peut être ajustée aux vitesses de $97.53 \cdot 10^{-5}$ m/s et $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les courbes expérimentales sont bien reproduites par le modèle (figures 15A,B). Les valeurs obtenues sont 3 à 5 fois plus élevées que celles correspondant aux expériences en apport (tableau III.6). La qualité de l'ajustement se détériore aux vitesses inférieures. La figure 15C illustre le mauvais ajustement obtenu à la vitesse de $26.17 \cdot 10^{-5}$ m/s. L'ajustement de la vitesse et de la dispersivité améliore l'ajustement mais ne peut rendre compte de la queue de dispersion observée. La valeur de la dispersivité ajustée et son intervalle de confiance (tableau III.6) traduisent l'incapacité du modèle de convection–dispersion à reproduire les points expérimentaux. Il faut utiliser un modèle du premier ordre (figures 16A,B,C). La qualité de l'ajustement de ce modèle aux points expérimentaux est tout à fait remarquable. Par rapport au modèle de l'équation de convection dispersion, celui-ci suppose qu'une partie de l'eau est immobile et échange du soluté avec l'eau mobile. Comme nous l'avons expliqué, il faut relier ce non–équilibre physique aux digitations induites par le contraste de densité. Le tableau III.7 donne, pour ces vitesses, les valeurs des trois paramètres ajustés : le pourcentage d'eau mobile, le coefficient d'échange entre phases et la dispersivité dans la phase mobile. On donne aussi la vitesse moyenne dans la phase mobile. Nous constatons que lorsque la vitesse augmente, le pourcentage d'eau mobile augmente. Cela signifie qu'en augmentant la vitesse, on se rapproche de plus en plus d'un milieu homogène où toute l'eau serait mobile. Cela explique pourquoi les expériences conduites aux vitesses supérieures à $26.17 \cdot 10^{-5}$ m/s ont pu être traitées à l'aide d'un modèle à une seule phase. A la vitesse de $2.81 \cdot 10^{-5}$ m/s, la valeur très faible ajustée pour le pourcentage d'eau mobile révèle une très grande influence du contraste de densité sur la courbe de dispersion (figure 16C). Le coefficient d'échange entre phases, visant à rendre compte du transfert entre la phase la plus mobile et la phase la moins mobile, semble relativement constant. Quant à la dispersivité ajustée, elle croît avec la vitesse. Ces variations ne sont pas explicables. On aboutit là au problème classique de l'interprétation de paramètres calés et fortement corrélés les uns aux autres.

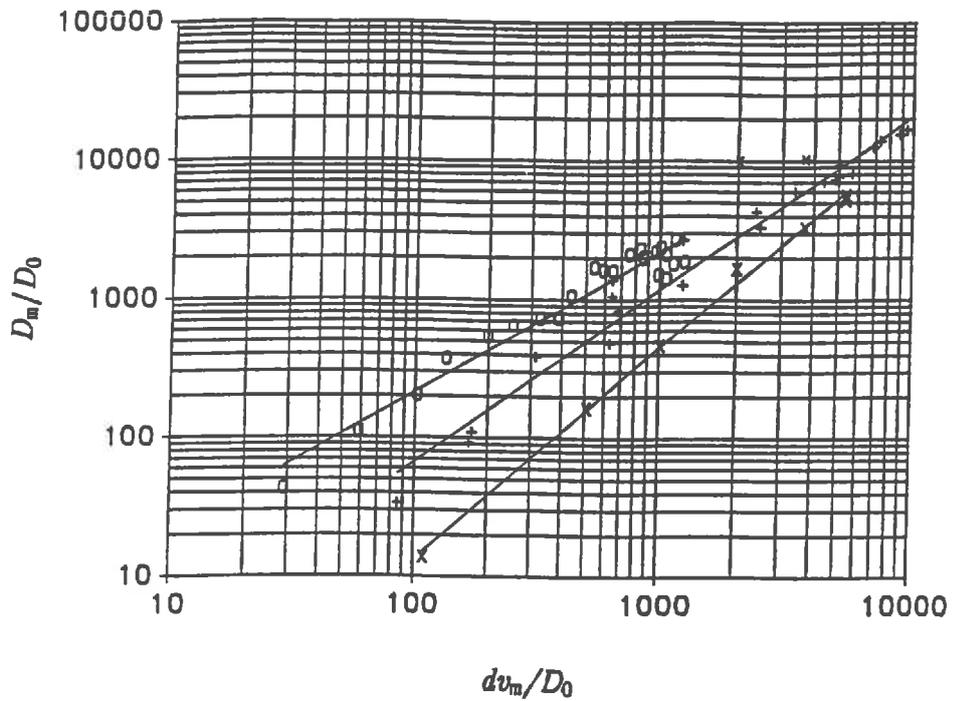


Figure 17 : Diagramme logarithmique représentant la variation de D_m/D_0 avec dv_m/D_0 . Les cercles et les plus sont les données obtenues par Pfannkuch sur billes de verre. Les croix et les étoiles correspondent respectivement à nos données obtenues en conditions d'*apport* et de *lessivage*. Les trait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

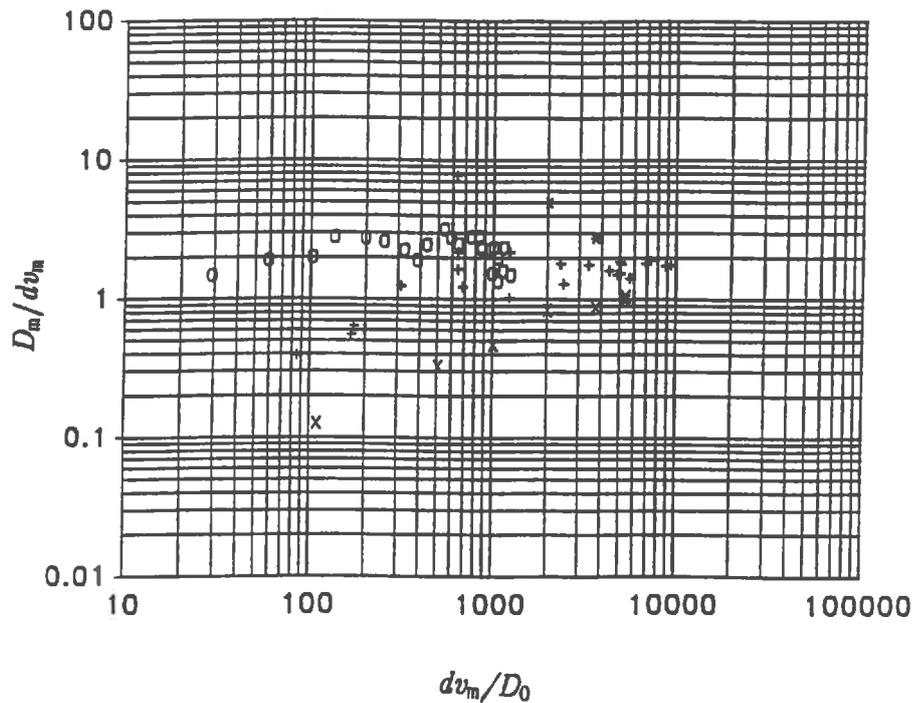


Figure 18 : Diagramme logarithmique représentant la variation de D_m/dv_m avec dv_m/D_0 . Les cercles et les plus sont les données obtenues par Pfannkuch sur billes de verre. Les croix et les étoiles correspondent respectivement à nos données obtenues en conditions d'*apport* et de *lessivage*.

II.4.3 Comparaison avec les résultats de PFANNKUCH (1963)

Pour discuter la qualité des résultats et la signification de ces coefficients de dispersion, nous les avons confrontés aux résultats de PFANNKUCH (1963) obtenus sur billes de verre qui constituent une référence en la matière. Dans cet objectif, nous avons utilisé deux types de représentation proposés par l'auteur. La première consiste à porter les valeurs du coefficient de dispersion sous la forme du rapport sans dimension D_m/D_0 en fonction du nombre de Péclet moléculaire sur un diagramme logarithmique (figure 17). La deuxième consiste à représenter les résultats expérimentaux sur un diagramme logarithmique où l'inverse du nombre de Péclet dynamique de particule est une fonction du nombre de Péclet moléculaire. Sur ces deux graphiques, les résultats de PFANNKUCH (1963) obtenus sur billes de verre ont été portés. Il s'agit des séries III (plus) et IV (cercles) obtenues, respectivement, avec des billes de $1.6 \cdot 10^{-3}$ m à $2 \cdot 10^{-3}$ m et de $4 \cdot 10^{-4}$ m à $5 \cdot 10^{-4}$ m de diamètre. Sur le diagramme de la figure 17, on constate que nos valeurs présentent une variation en fonction du nombre de Péclet semblable à celle de la série III et qu'elles sont fortement décalées vers le bas. Les séries se classent avec la taille des billes. Nos valeurs sont, par conséquent, les plus basses. Par rapport aux autres données qu'il a obtenues, PFANNKUCH (1963) note que les données de la série III sont en dessous des autres valeurs qu'il a pu rassembler, sans trouver d'explication à ce résultat. Apparemment à la lumière de nos résultats, les résultats de la série III pourraient être expliqués par l'existence de contrastes de densité et/ou de viscosité. Le contraste de densité donné par PFANNKUCH (1963) est de 1.0004. Si l'on procède à une régression sur chacune des séries, on obtient une relation du type:

$$D_m/D_0 = A_0 (dv_m/D_0)^{A_1} \quad (III-25)$$

Pour la série IV	$A_0=2.09$ et $A_1=1.007$
Pour la série III	$A_0=0.216$ et $A_1=1.246$
Pour notre série	$A_0=0.01$ et $A_1=1.536$

Seule la série IV présente des paramètres proches de ceux déterminés par PFANNKUCH (1963) sur l'ensemble de ces données. Pour la série III et la nôtre, on assiste à une diminution du A_0 et à une augmentation du A_1 lorsque (on aurait envie d'affirmer) le contraste de densité est plus important. Sur le même graphique, on a également reporté les deux valeurs ajustées pour les vitesses $97.53 \cdot 10^{-5}$ m/s et $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s en condition de lessivage (★). On remarque que celles-ci se situent au dessus de toutes

les données. Dans ce cas, le contraste de densité augmente la dispersivité par rapport à la valeur normale. Si l'on s'intéresse au diagramme de la figure 18, on remarque, de la même façon, un décalage de nos données vers le bas par rapport aux données de l'auteur. L'autre intérêt du diagramme est de mettre en évidence le régime IV ou régime de la dispersion pure pour lequel $D_m/D_0 = \alpha (dv_m/D_0)$. Nos données appartiennent vraisemblablement au régime IV. Cependant, la présence du contraste de densité semble perturber les premiers points. Pour les trois derniers points, on observe une certaine constance.

Cette comparaison a permis de montrer l'influence du contraste de densité et certainement de viscosités sur la dispersivité du milieu. A ce sujet, une partie des résultats de PFANNKUCH (1963) pourraient être dûs à ce même phénomène bien que l'auteur ait pris un soin particulier à éviter ce genre de problèmes.

En conclusion, il apparaît ainsi possible de caractériser notre milieu du point de vue de ses propriétés dispersives en condition d'apport. Le comportement dispersif du milieu, même s'il est perturbé par le contraste de densité, est de type gaussien. Les valeurs obtenues par analyse graphique directe des expériences sont très proches des valeurs ajustées avec le modèle de convection—dispersion. En condition de lessivage, excepté aux vitesses de $97.53 \cdot 10^{-5}$ m/s et $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s, la dispersion, modifiée par les instabilités, est plus complexe. Une bonne restitution des courbes expérimentales nécessite l'ajustement de trois paramètres. Ceux-ci sont très corrélés et n'ont plus guère de signification physique. Il ne sera donc pas possible de confronter le modèle à fonction de forme aux expériences de transfert sur billes poreuses faites dans les mêmes conditions, en lessivage.

III LES EXPERIENCES DE VALIDATION DU MODELE

III.1 DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX

Le dispositif expérimental des expériences de validation est celui qui a été pour les expériences de détermination du coefficient de dispersion hydrodynamique.

En ce qui concerne le remplissage de la colonne, les billes poreuses sont préalablement saturées sous vide. Elles sont ensuite stockées dans de l'eau dégazée. Le tout est à nouveau dégazé sous vide avant la phase de remplissage.

Le déroulement des expériences est identique à celui qui a été suivi lors des

expériences de détermination du coefficient de dispersion hydrodynamique. Avant de commencer les expériences de traçage, la colonne a été abondamment lessivée à l'eau désionisée. Elle a été ensuite saturée par une solution fortement concentrée en chlorure de calcium (100 mol/m^3). Cette procédure de préparation des agrégats est identique à celle suivie lors de la détermination du coefficient de diffusion effectif.

Pour la mise à l'équilibre dans la condition initiale désirée du fluide de saturation de la colonne, on fait passer à travers la colonne, à un débit assez faible, environ 6 litres de solution à la concentration voulue. Lorsque la concentration en sortie est très proche de la concentration de la solution d'apport, l'alimentation est arrêtée. On laisse ensuite la colonne s'équilibrer pendant 12 heures.

La détermination des caractéristiques de la colonne (longueur, diamètre, volume et porosité structurale) se fait lors de son démontage. Après la dernière expérience, la colonne est pesée pleine. Nous notons M_{tot} , son masse totale. La totalité des billes poreuses est récupérée puis passée pendant 24 heures à l'étuve à 105°C . La masse de billes sèches, M_s , est alors déterminée. Connaissant, par ailleurs, leur humidité pondérale, on accède à la masse de billes humides contenues dans la colonne, M_h . Les volumes morts aux deux extrémités de la colonne sont mesurés par pesée de l'eau de remplissage. Ils correspondent à la masse M_{vm} . Enfin, la tare constituée par la colonne vide, les vannes et une partie de la tuyauterie est également mesurée. Elle est notée T . Le poids d'eau contenue dans la porosité interparticulaire, M_{ip} , est déduit de la formule suivante :

$$M_{\text{ip}} = M_{\text{tot}} - T - M_{\text{vm}} - M_h \quad (\text{III-26})$$

Le volume de la colonne entre la grille amont et la grille aval, V_c , est déterminé, d'une première façon, par la mesure du diamètre et de la longueur du massif. La détermination par pesée de l'eau de remplissage de la colonne vide donne des valeurs identiques. La porosité interparticulaire de la colonne est alors donnée par la formule :

$$\epsilon_m = \frac{M_{\text{ip}}}{\rho_w V_c} \quad (\text{III-27})$$

ou ρ_w est la masse volumique de l'eau ($\rho_w \approx 1000 \text{ kg/m}^3$)

EXPERIENCES EN APPORT

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.17	50.17	92.89	133.47
$Pe=v_m L/D_m$ (-)	514.8	201.5	137.6	69.9	69.9	61.
Dispersivité (10^{-3} m)	0.54	1.38	2.02	3.98	3.98	4.56

EXPERIENCES EN LESSIVAGE

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.06	49.67	91.97
$Pe=v_m L/D_m$ (-)	-	-	-	12.5	22.3
Dispersivité (10^{-3} m)	-	-	-	22.23	12.46

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

III.2 PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.2.1 Conditions expérimentales

Une série de 11 expériences, 6 en apport et 5 en lessivage, caractéristiques de différents types de comportement, ont été réalisées. Les principales conditions expérimentales sont résumées dans le tableau III-8.

Le diamètre de la colonne est de 0.0915 m, ce qui conduit à un rapport diamètre de colonne sur diamètre de particule supérieur à 20. Cette valeur est suffisamment élevée pour que l'on puisse supposer des effets de bord négligeables lorsque la colonne est correctement remplie (TSOTSAS et SCHLUNDER, 1988) (cf. Chapitre I, §I.3.3.2). En revanche, le critère de HAN et al. (1985) (cf. Chapitre I, §I.3.3.1) n'est pas du tout vérifié. Pour une vitesse de $5.56 \cdot 10^{-4}$ m/s, la longueur de la colonne devrait être supérieure à 1.067 m alors qu'elle n'est que de 0.278 m. Toutefois, les comportements cohérents observés et les valeurs de dispersivité obtenues lors des expériences de dispersion pure laissent penser que la colonne est suffisamment longue par rapport à la taille des particules.

Les vitesses intersticielles varient de $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s à $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s. Pour chacune d'entre elles, la dispersivité a été déterminée expérimentalement sur un milieu purement dispersif et "géométriquement identique" au milieu poreux (cf. Chapitre III, §II). Le coefficient de diffusion effectif de l'ion calcium dans le milieu poreux a été mesuré de façon indépendante dans différentes conditions de transfert externe (cf. Chapitre III, §I)

Le signal d'entrée est un échelon. Selon la vitesse d'écoulement, on apporte de 2 à 10 fois le volume poral total de la colonne.

III.2.2 Analyse qualitative des courbes expérimentales

III.2.2.1 Apport

L'ensemble des courbes d'élution obtenues en apport est présenté sur les figures 19A,B,C,D,E,F. Pour chaque vitesse, la courbe d'élution obtenue sur massif de billes de verre a été également tracée. Pour les expériences en apport et les expériences en lessivage dont la vitesse est supérieure à $25.06 \cdot 10^{-5}$ m/s, la courbe d'élution obtenue sur massif de

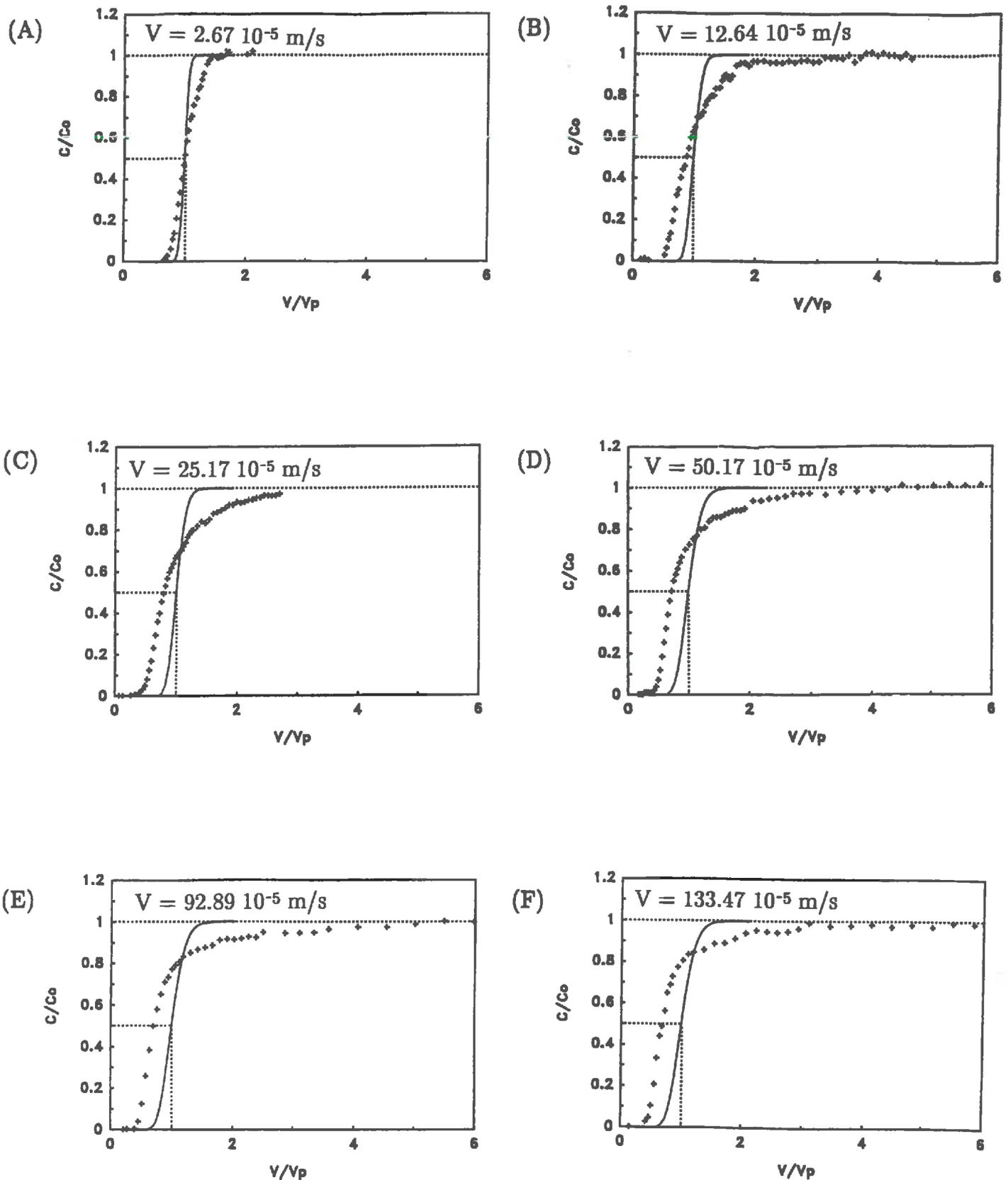


Figure 19 : Courbes d'éluion expérimentales (+) obtenues en condition d'apport ($C_0=20 \text{ mol/m}^3$, $C_{ini}=5 \text{ mol/m}^3$) aux vitesses de : (A) : $2.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$. Les courbes d'éluion obtenues sur massif de billes de verre relatives aux différentes vitesses (trait plein) sont tracées.

billes de verre est calculée à l'aide du modèle de convection–dispersion en utilisant la valeur ajustée de la dispersivité. Pour les expériences en lessivage dont la vitesse est inférieure à $25.06 \cdot 10^{-5}$ m/s, la courbe d'élution obtenue sur massif de billes de verre a été calculée avec le modèle du premier ordre en utilisant les trois paramètres ajustés. Chaque courbe est la représentation de l'évolution de la concentration relative en calcium à la sortie de la colonne en fonction du volume de solution saline injecté rapporté au volume poral total de la colonne (qui est la somme du volume occupé par la phase mobile et du volume occupé par la phase immobile). Toutes les figures utilisent la même échelle en abscisse. L'intervalle de confiance sur les données est de 2% en relatif. Ainsi, le début des courbes est déterminé avec précision. En revanche, le plateau qui correspond à des valeurs de concentration relative élevées est moins bien déterminé.

Le débit volumique, ou encore la vitesse intersticielle, est le seul paramètre qui varie entre les différentes expériences. Au fur et à mesure que la vitesse intersticielle augmente, nous observons une asymétrie de plus en plus forte ainsi qu'un décalage vers la gauche du début de l'élution. Ces courbes typiques sont dues à une différence de concentration croissante entre la phase en écoulement et la phase immobile. C'est ce que nous avons appelé, précédemment, le non–équilibre physique. Les figures 19A et 19F illustrent deux cas typiques. A la vitesse la plus faible, la courbe d'élution obtenue est symétrique (figure 19A). Elle passe légèrement à droite du point (1, 0.5) qui caractérise l'équilibre physique entre les deux phases. Après remplacement de 2 volumes de pore, l'équilibre entre phases mobile et immobile est atteint. La forme de la courbe d'élution est fortement marquée par la dispersion hydrodynamique. La diffusion dans les particules ne provoque qu'un léger étalement supplémentaire de la courbe. La figure 19F présente la courbe d'élution obtenue pour la vitesse la plus grande. La courbe est très asymétrique. Elle présente un début d'élution beaucoup plus précoce que celui observé sur la figure 19A. La concentration croît très rapidement jusqu'à un plateau correspondant à une concentration de la phase mobile légèrement inférieure à celle de l'apport. Cette partie de la courbe est marquée par la diffusion qui devient le facteur limitant du transfert. Physiquement, le plateau de la courbe traduit l'existence d'un flux de soluté de la phase mobile vers la phase immobile qui retarde l'atteinte de l'équilibre. Ce plateau peut atteindre de très grandes proportions. A titre d'exemple, à la vitesse de $133.47 \cdot 10^{-5}$ m/s, on observe qu'après le passage de 10 volumes de pore, l'équilibre entre la phase mobile et la phase immobile n'est toujours pas atteint. Expérimentalement, ce plateau est très difficile à mesurer. L'écart de concentration avec la concentration à l'équilibre est faible. Les erreurs de mesure viennent également brouter le phénomène.

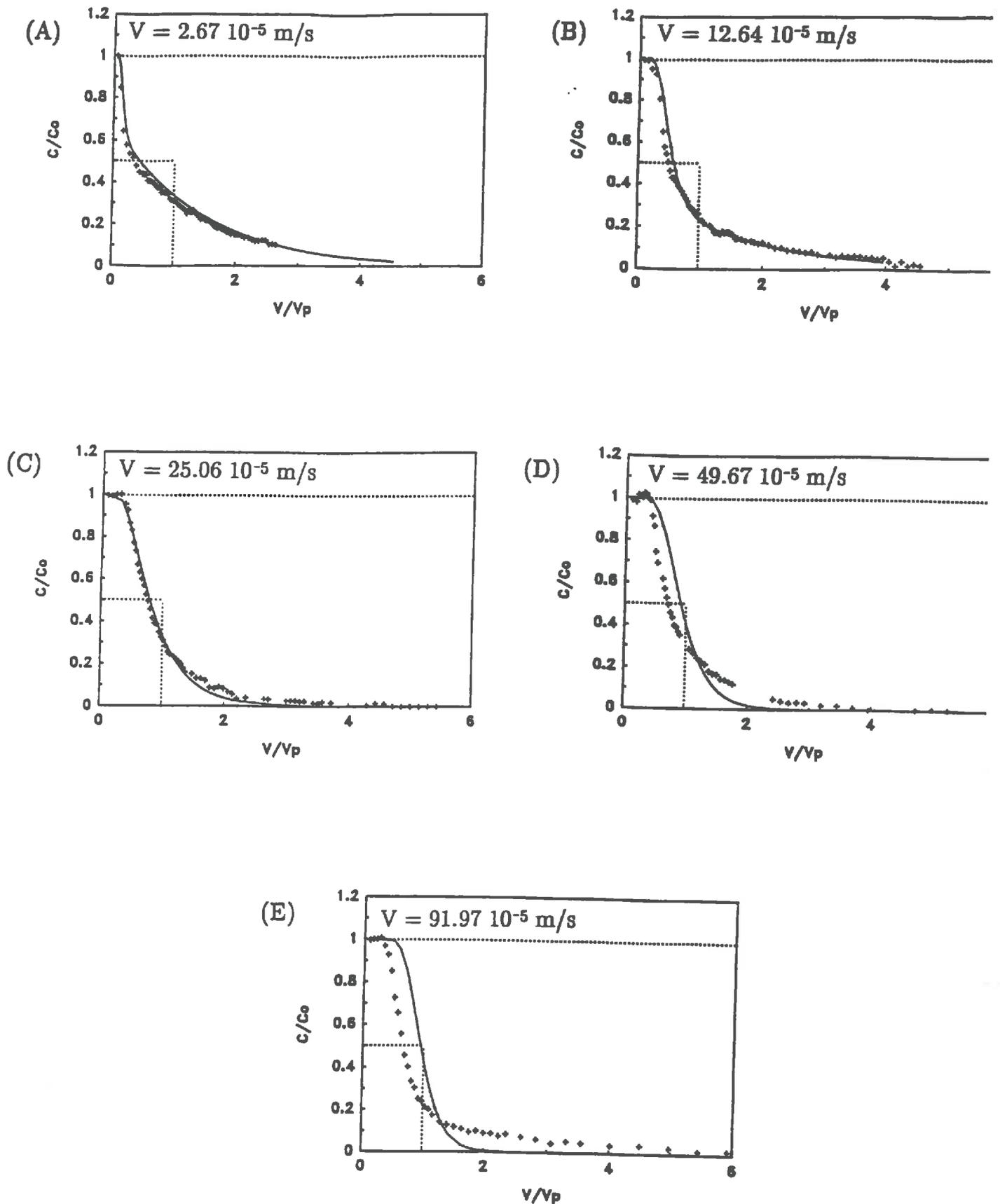


Figure 20 : Courbes d'éluion expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) ($C_0=5 \text{ mol/m}^3$, $C_{ini}=20 \text{ mol/m}^3$) aux vitesses de : (A) : $2.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; 10^{-5} m/s ; (C) : $25.06 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $49.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (E) : $91.97 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Les courbes d'éluion obtenues sur massif de billes de verre relatives aux différentes vitesses (trait plein) sont tracées.

III.2.2.2 Lessivage

Les courbes d'élution sont représentées dans le sens des vitesses croissantes (figures 20A,B,C,D,E). L'intérêt fondamental de ces expériences est la variation des propriétés dispersives du milieu, à une même vitesse, entre les expériences en apport et les expériences en lessivage. La comparaison des courbes de dispersion obtenues en apport et en lessivage a mis en évidence une dispersivité du milieu beaucoup plus importante en phase de lessivage qu'en phase d'apport. D'autre part, nous avons noté l'apparition d'une dispersion hydrodynamique anormale pour des vitesses inférieures à $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s. Ces caractéristiques se répercutent sur les courbes d'élution qui sont systématiquement plus dispersées en lessivage qu'en apport. Un cas extrême est illustré par la figure 20A. Comparée à celle de la figure 19A, la courbe d'élution est anormalement dispersée. Elle est très semblable à la courbe d'élution obtenue sur massif de billes de verre. Ceci indique que la diffusion dans les particules poreuses joue un rôle négligeable dans l'étalement du signal. Elle reflète également les problèmes de contraste de densité abordés au paragraphe II. L'équilibre est loin d'être obtenu après l'apport de deux volumes de pore. On remarquera un comportement plus classique pour les courbes obtenues aux vitesses élevées pour lesquelles la dispersion hydrodynamique est presque normale (figures 20D et 20E). Pour ces cas, la participation de la diffusion dans les particules poreuses à la dispersion du signal est bien apparente.

A la vitesse de $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s, on a réalisé une expérience d'apport en écoulement descendant. La courbe d'élution ainsi obtenue est identique à celle résultant d'un lessivage par le bas à la même vitesse (figure 21). Ce résultat constitue une preuve supplémentaire que les contrastes de densité et/ou de viscosité est responsable de la différence de comportement entre l'apport et le lessivage et qu'il ne s'agit pas d'un problème d'adsorption avec une fonction de partage non linéaire.

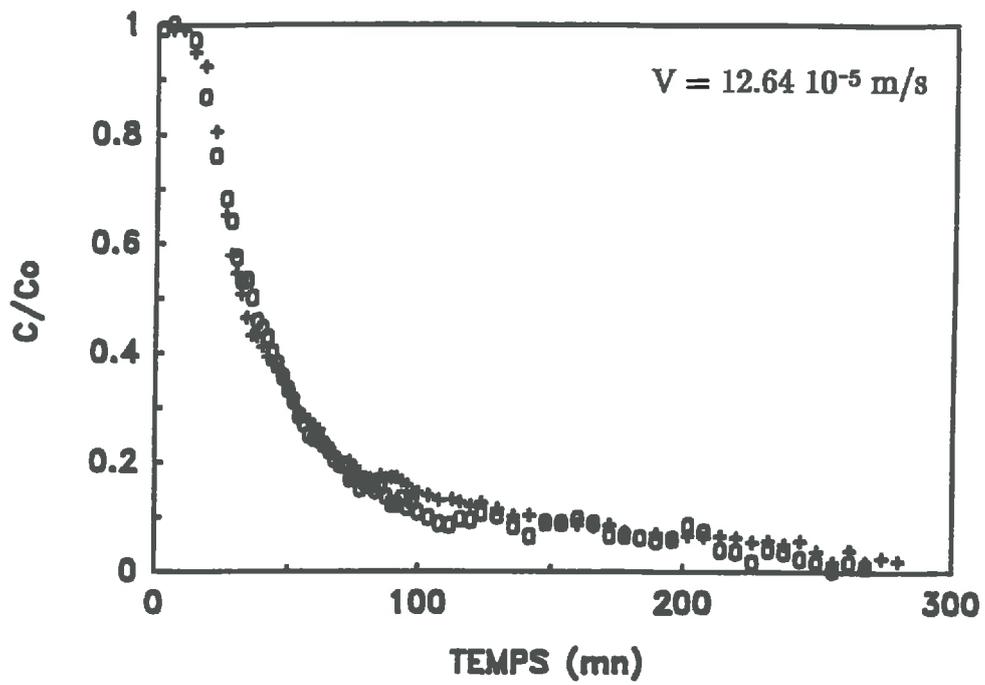


Figure 21 : Courbes d'éluion expérimentales brutes provenant d'un *apport* en écoulement descendant (o) et d'un *lessivage* en écoulement ascendant (+) à la vitesse de $12.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

IV TENTATIVE DE VALIDATION DU MODELE

IV.1 SIMULATION DES EXPERIENCES D'APPORT

IV.1.1 Paramètres du modèle

La majorité des paramètres d'entrée du modèle provient des mesures directes sur la colonne qui sont données dans le tableau III-9.

Pour toutes les expériences, le diamètre des agrégats est fixé à $4.5 \cdot 10^{-3}$ m. Dans la réalité, le milieu provient d'un tamisage entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ m. Devant l'étroitesse de la distribution, nous avons choisi d'approcher celle-ci par un rayon unique. Ce choix est justifié au vu des résultats présentés dans le chapitre IV.

La fonction de forme est celle correspondant à une sphère. Son expression est donnée dans le tableau II.1.

La dispersivité et le coefficient de diffusion ont été mesurés à l'aide d'expériences indépendantes (cf. §I et §II). Les valeurs moyennes ainsi que leur intervalle de confiance sont résumés dans le tableau III-9. Seul le transfert externe n'a pu être estimé précisément. Nous avons, cependant, trouvé deux façons différentes de le quantifier.

En choisissant le **modèle avec film liquide**, le transfert externe est explicitement pris en compte par l'intermédiaire d'un coefficient de transfert externe. Ce coefficient est classiquement évalué d'après la corrélation de **WILSON et GEANKOPLIS (1966)**. Celle-ci s'applique à milieu poreux formé de particules sphériques identiques, en présence d'un écoulement suivant la loi de Darcy. Une telle procédure a été suivie par **CRITTENDEN et al. (1986)** ainsi que par **ROBERTS et al. (1987)**. La corrélation de **RANZ et LEVENSPIEL** établie pour les petits nombres de Reynolds a été également utilisée. D'après le tableau III.9, les valeurs du coefficient de transfert externe fournies par ces deux corrélations classiques sont très voisines. Le coefficient de diffusion utilisé dans le modèle doit être celui qui a été déterminé en l'absence de transfert externe pour ne pas comptabiliser ce mécanisme deux fois. On choisit donc le coefficient de diffusion déterminé à la plus grande vitesse d'écoulement (cf. §I.3.2). Les valeurs du paramètres β sont calculées au moyen de l'équation II-21 (cf. chapitre II, §III.3.2).

Nous proposons une seconde méthode. Celle-ci consiste à inclure dans un coefficient de diffusion global la diffusion dans la particule poreuse et le transfert à travers le film liquide. Dans ce cas, le **modèle avec couplage direct** est utilisé. Nous avons pu mesurer un coefficient de diffusion global dans différentes conditions de transfert externe (cf. §II).

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.17	50.17	92.89	133.4
$Pe=v_m L/D_m$ (-)	514.8	201.5	137.6	69.9	69.9	61.
$\alpha=D_m/v_m$ (10^{-3} m)	0.57 0.47;0.62	1.46 1.28;1.47	2.1 1.85;2.19	3.76 3.4;4.55	3.95 3.6;4.36	4.56 4.2;4.9
k_e (W-G) (10^{-6} m/s)	2.57	4.28	5.41	6.77	8.35	9.42
β (W-G) (-)	5.85	9.73	12.3	15.4	19.	21.4
k_e (R-L) (10^{-6} m/s)	1.47	2.61	3.47	4.68	6.18	7.3
β (R-L) (-)	3.37	5.95	7.89	10.66	14.	16.6
D_e (m^2/s)	$D_e= 5.59 \cdot 10^{-10}$ (modèle avec couplage direct) $[4.83 \cdot 10^{-10}, 6.36 \cdot 10^{-10}]$ $D_e= 8.24 \cdot 10^{-10}$ (modèle avec film liquide) $[7.37 \cdot 10^{-10}, 9.12 \cdot 10^{-10}]$					

$a=2.25 \cdot 10^{-3}$ m ; $\epsilon_m=0.38$ m³/m³ ; $\epsilon_{im}=0.248$ m³/m³ ; $\epsilon_a=0.40$ m³/m³ ; $\epsilon_{tot}=0.628$ m³/m³ ; $L=D=0.0915$ m.

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

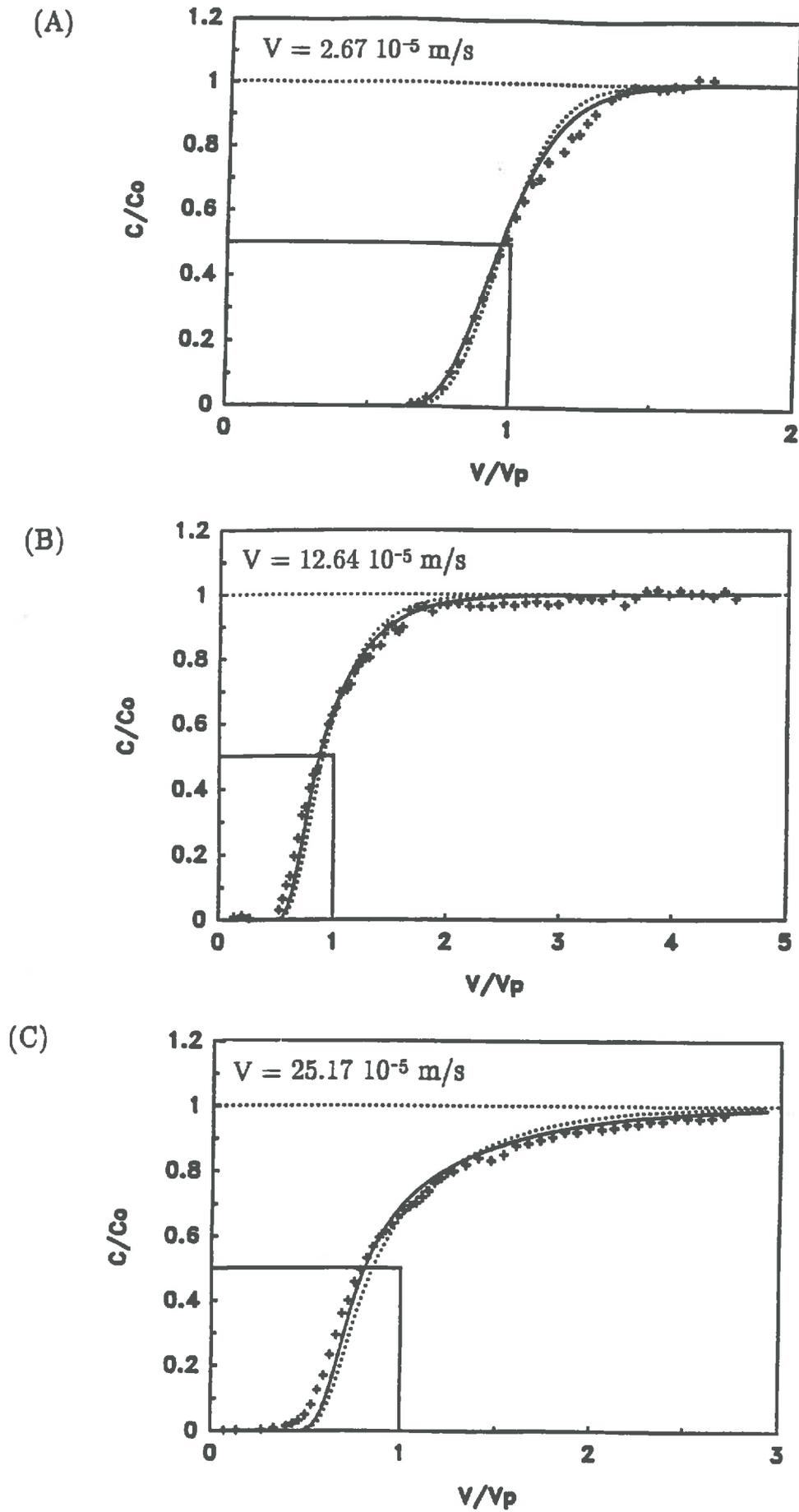


Figure 22A, B, C

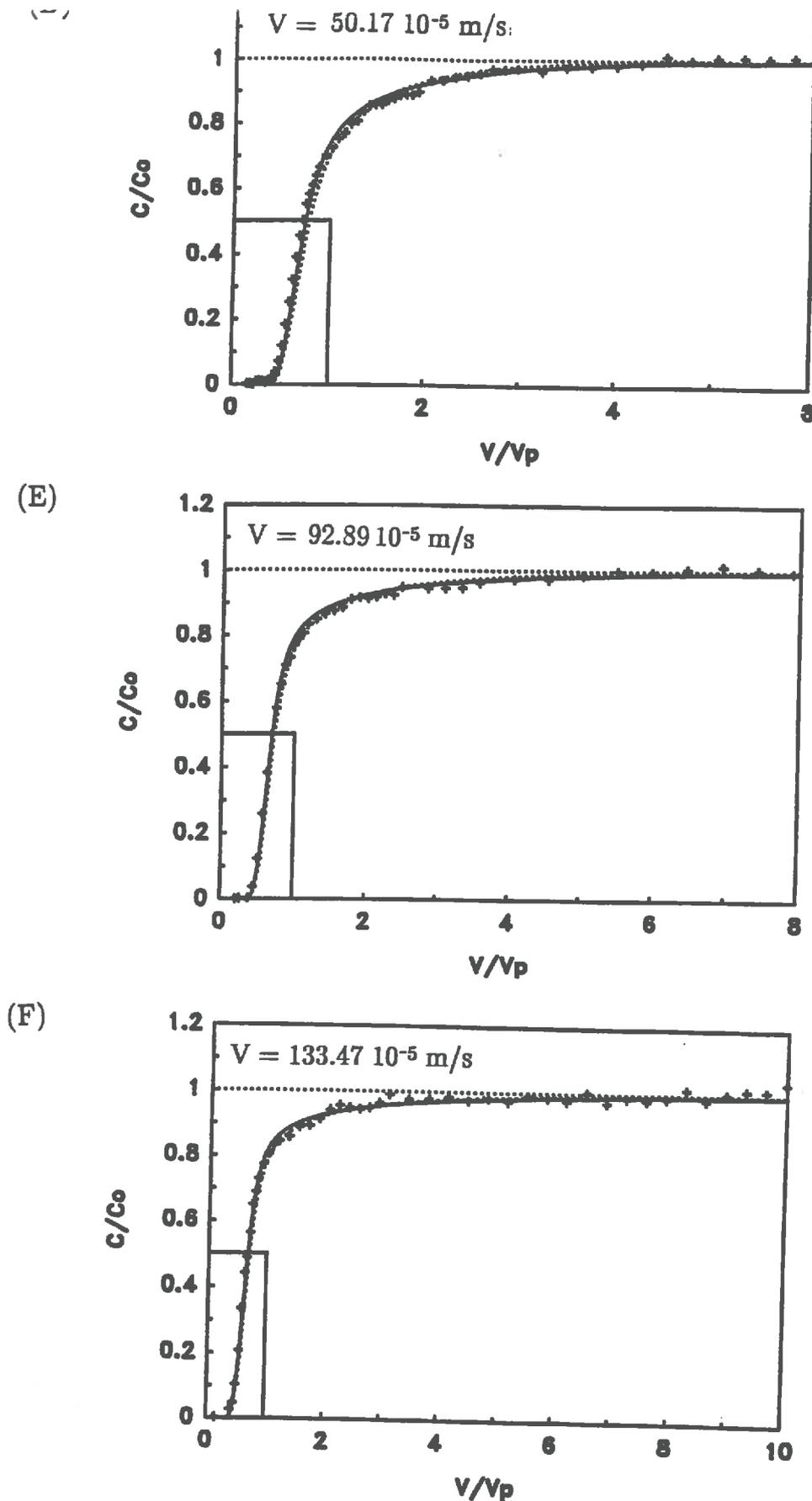


Figure 22 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution simulées avec le modèle à fonction de forme en utilisant la dispersivité et le coefficient de diffusion moyens. La courbe en trait pointillé correspond au cas où le transfert externe est pris en compte explicitement ($D_e=8.24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). La courbe en trait plein correspond au cas où le transfert externe est pris en compte implicitement ($D_e=5.59 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). (A) : $2.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. (Voir aussi les tableaux III-9 et III-10 pour les valeurs des paramètres)

Nous disposons de deux valeurs pour ce coefficient, l'une, à une vitesse d'écoulement nulle (cas où la résistance au transfert externe est maximale) et l'autre, à une vitesse d'écoulement de 0.0035 m/s, 2 fois supérieure à la vitesse la plus élevée des expériences de validation. Nous avons choisi pour toutes les expériences le coefficient de diffusion effectif déterminé en statique. Cette façon de modéliser n'est certainement pas équivalente à la précédente. On prend en compte le transfert à travers le film entourant les particules, mais peut-être aussi le transfert à travers une phase immobile externe, piégée entre les particules. L'intérêt essentiel de cette deuxième méthode est d'utiliser uniquement des paramètres qui ont été déterminés expérimentalement et de façon indépendante. En effet, dans ce cas, aucun des paramètres n'est ajusté ou calculé par une corrélation.

IV.1.2 Comparaison modèle – expérience

Dans tous les cas, on peut affirmer que les données sont bien reproduites par le modèle. Les figures 22A,B,C,D,E,F présentent les courbes simulées en prenant en compte explicitement (pointillés) ou implicitement (trait plein) le transfert externe. La forme des courbes est bien rendue. Plus particulièrement, on remarque que les queues d'éluion des expériences conduites à vitesses élevées sont très bien reproduites (figures 22C,D,E,F). Lorsque l'on compare simulations et données plus en détail, on observe un biais en début d'éluion, pour les vitesses de $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s et de $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s. Il se traduit par une sortie retardée des courbes simulées par rapport aux courbes expérimentales (figures 22C,D).

Lorsque le transfert externe est modélisé de façon explicite (pointillés), les simulations donnent, dans tous les cas, de moins bons résultats que lorsqu'il est pris en compte de façon implicite (trait plein). Dès la vitesse de $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s, les valeurs du coefficient de transfert externe fournies par la corrélation de **WILSON** et **GEANKOPLIS** (1966) ou la corrélation de **RANZ** et **LEVENSPIEL** sont élevées. Injectées dans le modèle, ces valeurs correspondent à une faible influence du transfert externe (valeur de S_{EMT} faible par rapport à S_{IMT} (tableau III-10)). Si l'on s'en réfère aux corrélations classiques, le retard à l'éluion des courbes simulées ne peut pas être expliqué par du transfert externe. Il semble donc que les deux types de modélisation du transfert externe ne soient pas équivalents. La prise en compte implicite du transfert externe accroît l'importance du phénomène assimilé à du transfert externe. Le S_{IMT} correspondant à la prise en compte implicite du transfert externe est plus élevé que la somme $S_{IMT} + S_{EMT}$ correspondant à la prise en compte explicite.

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.17	50.17	92.89	133.47
S_{HD} (1)	0.002	0.005	0.007	0.014	0.014	0.016
(2)	0.002	0.005	0.007	0.014	0.014	0.016
S_{IMT} (1)	0.009	0.044	0.089	0.177	0.327	0.47
(2)	0.014	0.066	0.131	0.26	0.482	0.693
S_{EMT} (1)	0.003	0.008	0.012	0.019	0.029	0.037
(2)	0	0	0	0	0	0

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

Aux vitesses faibles, nous avons observé une sortie du soluté systématiquement plus précoce sur les courbes expérimentales que sur les courbes simulées. Ces écarts semblent significatifs par rapport à la précision de la mesure. Ces premières observations nous conduisent à examiner les incertitudes possibles sur les paramètres qui pourraient modifier la qualité de l'accord entre le modèle et les observations :

1) Il faut vérifier si les petites différences observées ne sont pas dues à une incertitude sur le coefficient de diffusion ou la dispersivité du milieu. Nous considérerons dans l'étude suivante les bornes des intervalles de confiance plutôt que les valeurs moyennes obtenues lors de leur détermination. Nous n'envisagerons que la façon implicite pour prendre en compte le transfert externe puisque les corrélations classiques de WILSON et GEANKOPLIS (1966) ou de RANZ et LEVENSPIEL ne donnent pas de résultats satisfaisants.

2) D'autres caractéristiques comme, par exemple, le volume de la colonne ou la porosité des billes peuvent présenter des erreurs de détermination qui induisent à leur tour des erreurs sur la porosité structurale et donc sur la vitesse. De même, une imprécision sur la mesure des volumes morts aux deux extrémités de la colonne modifie à la fois la porosité structurale et la courbe expérimentale (cf. §III.2.3). Nous allons étudier dans ce qui suit, l'influence de ces diverses sources d'erreur sur la réponse simulée de la colonne et l'adéquation modèle – expérience.

IV.1.3 Simulations en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres

IV.1.3.1 Coefficient de diffusion et dispersivité

Les simulations sont faites avec les valeurs extrêmes de l'intervalle de confiance sur les paramètres. Elles sont données dans le tableau III-9 . Le couple de paramètres est choisi de façon que soient maximisés les effets d'étalement ou de compression de la courbe d'élution. Le premier cas correspond au choix de la borne supérieure pour la dispersivité et de la borne inférieure pour le coefficient de diffusion. Ce couple de paramètres doit augmenter l'étalement de la courbe (par rapport au cas moyen). Le deuxième cas correspond au choix de la borne inférieure pour la dispersivité et de la borne supérieure pour le coefficient de diffusion. Il doit comprimer la courbe (par rapport au cas moyen).

Les résultats sont représentés sur les figures 23A,B,C,D,E,F. Le trait plein correspond au cas 1 (compression du front) et la trait pointillé correspond au cas 2

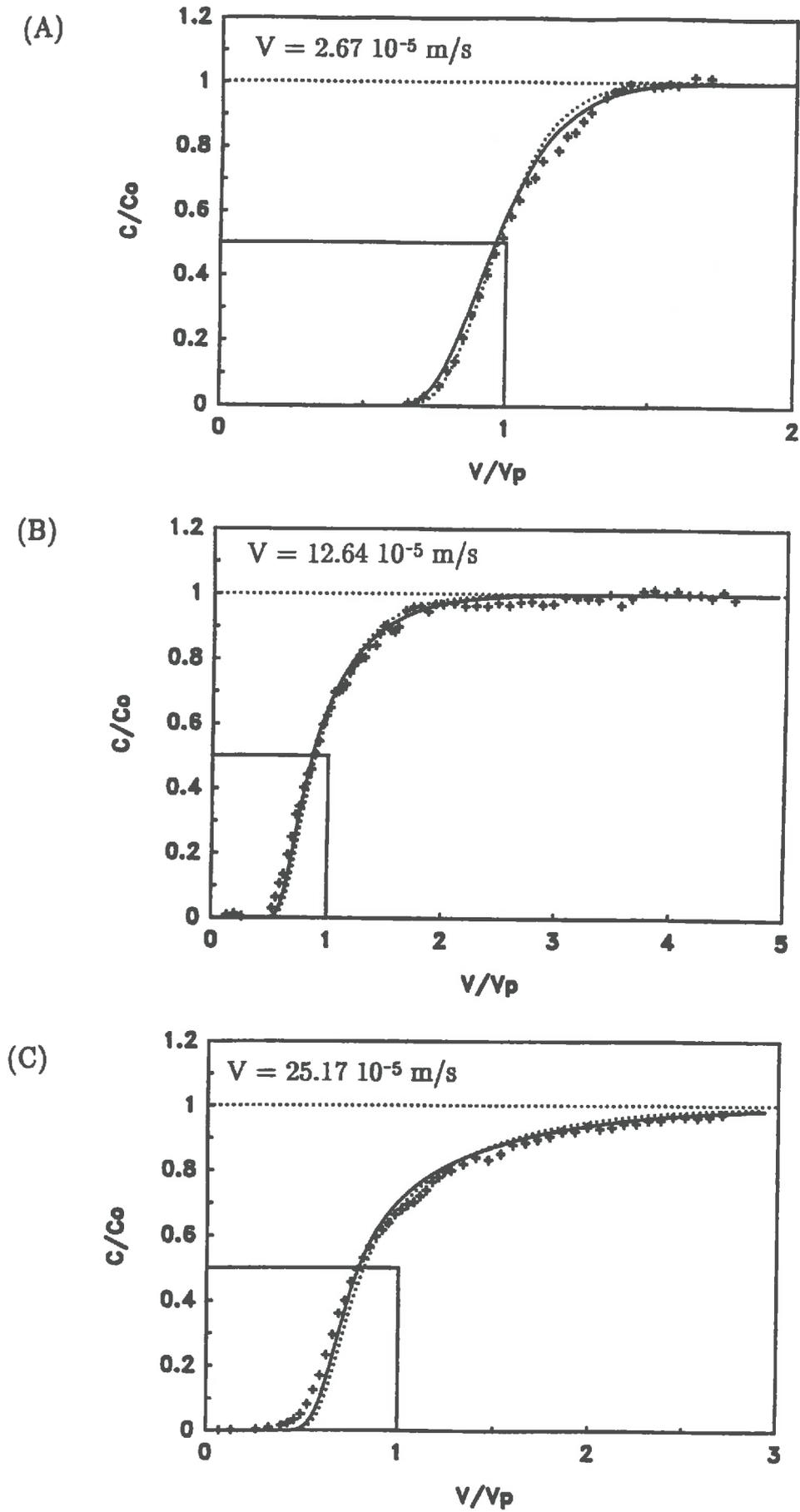


Figure 23A, B, C

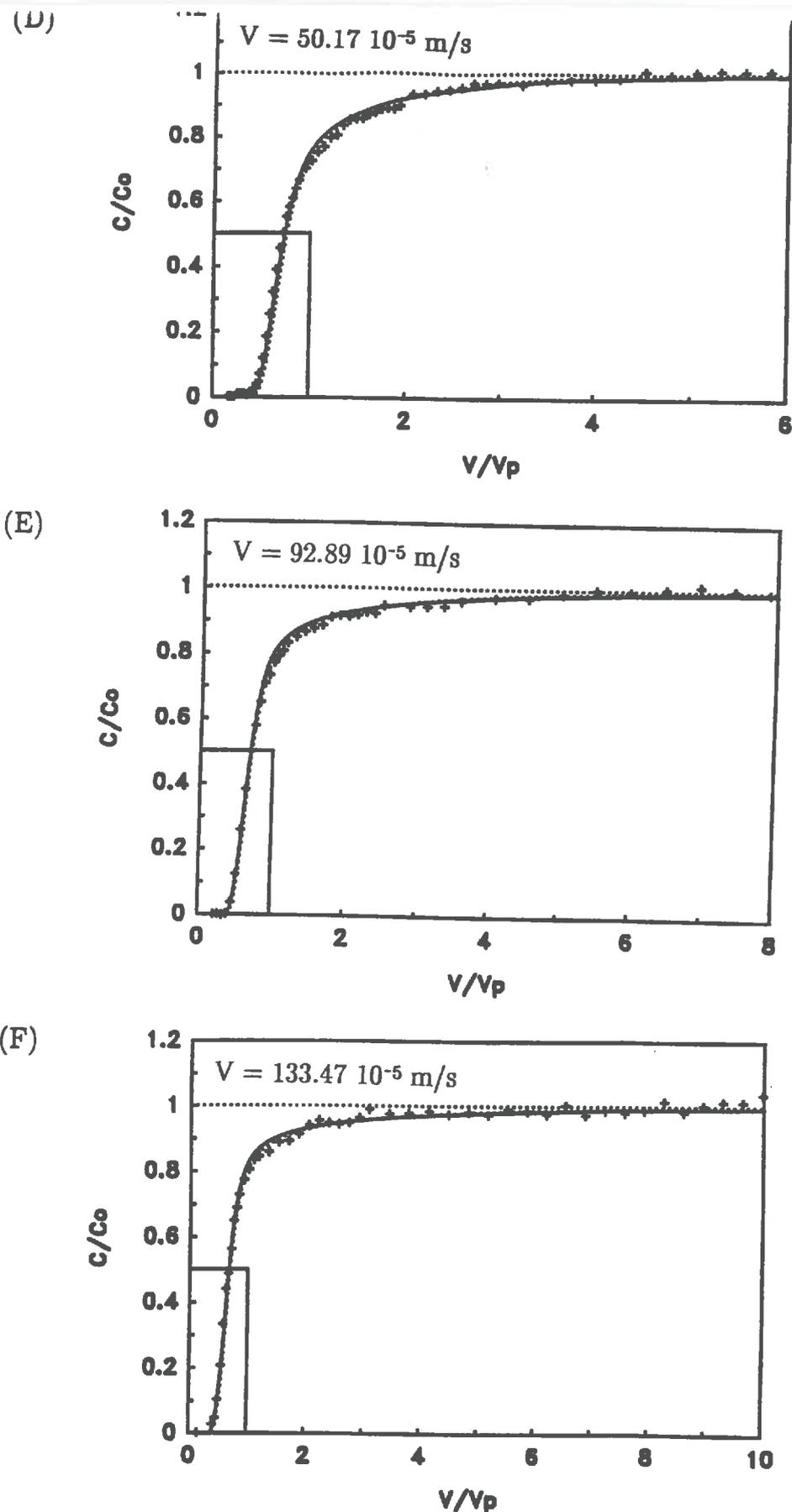


Figure 23 : Courbes d'élu­tion expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élu­tion simulées avec le modèle à fonction de forme en utilisant les bornes des intervalles de confiance sur la dispersivité et le coefficient de diffusion. La courbe en trait pointillé correspond au cas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

(étalement du front). Comme on s'y attendait, la première combinaison de paramètre donne une meilleure restitution de la courbe expérimentale que la deuxième. Elle laisse cependant toujours apparaître un biais résiduel au début de l'élution comme il a été noté précédemment. Ce choix des paramètres conduit à une légère augmentation de l'étalement de la courbe mais ne permet pas de la décaler vers la gauche comme on l'aurait souhaité. Cette première série de simulations démontre que l'incertitude sur la détermination des paramètres ne permet pas de modifier très sensiblement les courbes d'élution.

IV.1.3.2 Porosité inter-agrégats

L'imprécision sur la porosité inter-agrégats est principalement due à une imprécision sur le volume de la colonne ainsi que sur l'humidité pondérale des billes. Nous nous sommes placés dans des hypothèses très pessimistes quant aux erreurs possibles de détermination. Nous avons supposé une erreur de 1.5% sur le volume de la colonne et une erreur de 3.4% sur l'humidité pondérale des billes (cf. §II.2.3 pour son calcul). L'étalement maximal de la courbe est obtenu avec la porosité inter-agrégats la plus petite (36.3%) obtenue avec le volume de colonne le plus grand et l'humidité pondérale la plus grande. Une porosité inter-agrégats plus petite conduit à une vitesse de pore plus élevée et donc à plus de non-équilibre physique soit, à plus d'étalement. Inversement, l'étalement minimal de la courbe est obtenu avec la porosité inter-agrégats la plus grande (39.8%) obtenue avec le volume de colonne le plus petit et l'humidité pondérale la plus petite. Ici encore, les variations de ce paramètre ne parviennent pas à corriger le biais. A titre d'exemple, il faudrait descendre à une porosité inter-agrégats de 30% pour obtenir un bon ajustement. Cette valeur est irréalisable avec des particules sphériques monodimensionnelles.

IV.1.3.3 Volumes morts

Il nous a été difficile de mesurer très précisément les deux volumes morts entre la vanne et la grille. L'erreur faite concerne directement la porosité inter-agrégats puisque le poids d'eau correspondant aux volumes morts est retranché au poids de l'eau contenue dans la colonne. Elle intéresse également les résultats expérimentaux. Le temps correspondant au passage dans le volume mort est retranché des temps expérimentaux mesurés. A titre

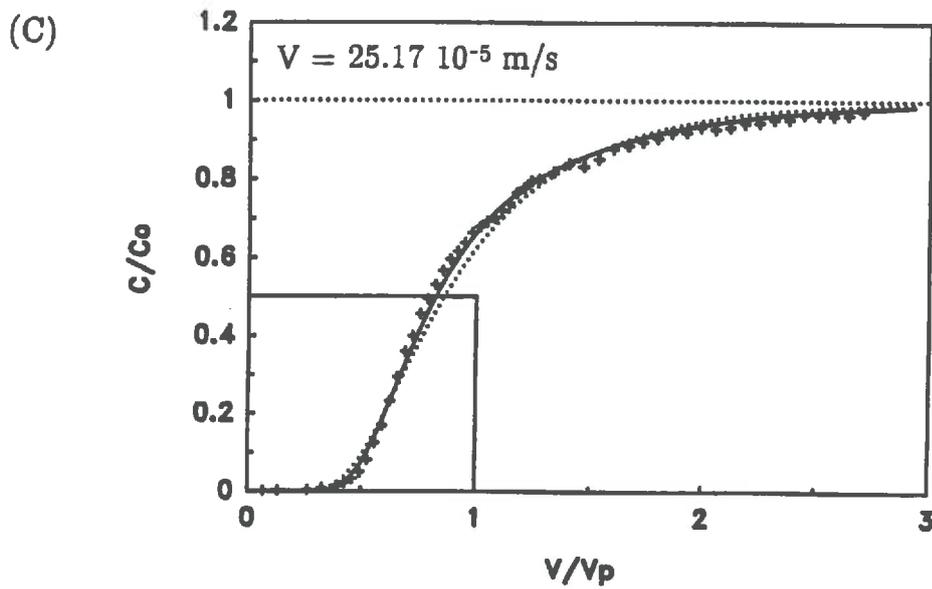
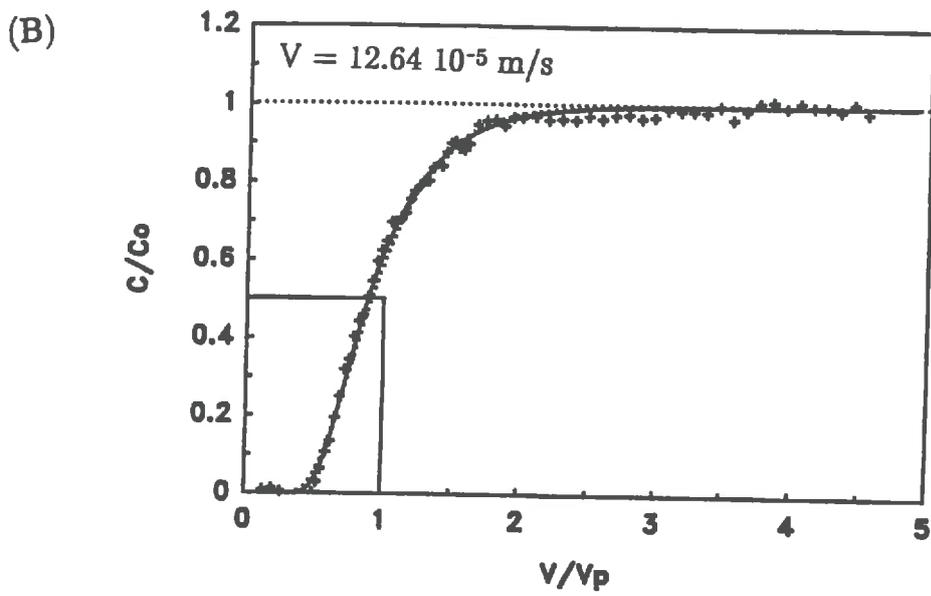
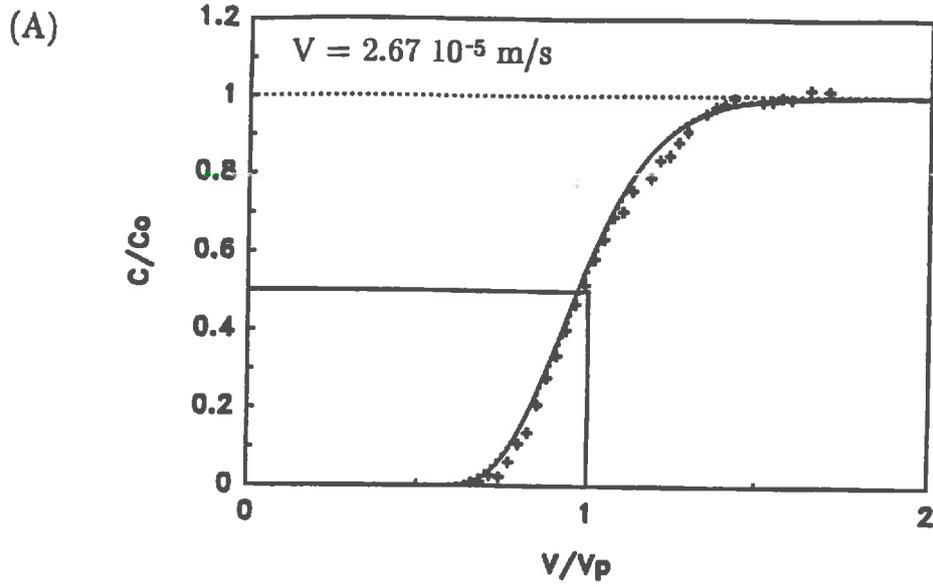


Figure 24A, B, C

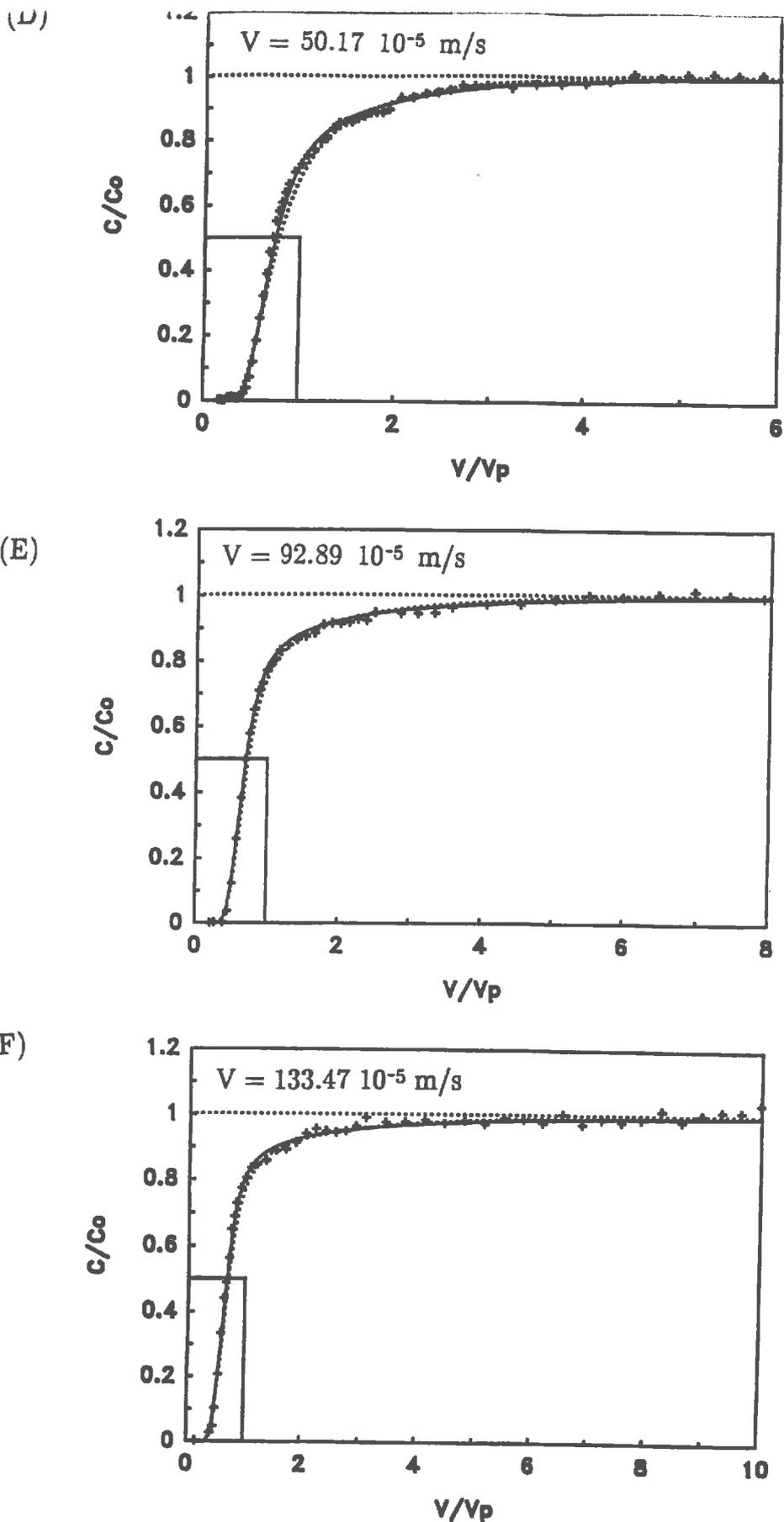


Figure 24 : Courbes d'éluion expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'éluion issues de l'ajustement de la dispersivité avec le modèle à fonction de forme. La courbe en trait pointillé correspond au cas où le transfert externe est pris en compte explicitement ($D_e=8.24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). La courbe en trait plein correspond au cas où le transfert externe est pris en compte implicitement ($D_e=5.59 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). (A) : $2.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (E) : $92.89 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (F) : $133.47 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. (Voir aussi les tableaux III-11 et III-12 pour les valeurs des paramètres)

d'exemple, nous avons supposé une erreur de 50% sur le volume mort, bien que cela soit tout à fait impossible. Nous observons que si la courbe simulée est décalée vers la gauche, la courbe expérimentale l'est également. Le biais est donc toujours aussi présent.

En conclusion, nous constatons que l'imprécision sur les paramètres déterminés indépendamment (dispersivité, coefficient de diffusion) ou sur les paramètres déterminés directement (caractéristiques de la colonne) ne permet pas d'expliquer le biais observé. Celui-ci pourrait être dû à :

- 1) Une mauvaise détermination de la dispersion hydrodynamique.
- 2) Une mauvaise détermination de la diffusion
- 3) Une mauvaise détermination du transfert externe

Nous nous proposons de passer en revue chaque paramètre. La procédure choisie est un simple ajustement du paramètre considéré. Elle doit permettre de répondre à deux questions : le paramètre permet-il de restituer correctement la courbe expérimentale ? Si c'est le cas, est-ce que la valeur ajustée est réaliste et/ou cohérente avec celle qui a été déterminée indépendamment ?

IV.2 AJUSTEMENTS SUR LES EXPERIENCES EN APPORT

Les ajustements sont faits au sens des moindres carrés et tous les points de la courbe d'élution ont le même poids. On procède à un ajustement du paramètre considéré à chaque vitesse.

IV.2.1 Ajustement de la dispersivité

L'ajustement de la dispersivité en prenant explicitement en compte le transfert externe (courbe en pointillés) ne permet pas de bien décrire la courbe expérimentale, notamment dans sa partie intermédiaire (figures 24D,E,F). En revanche, la dispersivité ajustée en prenant en compte le transfert externe de façon implicite (courbe en trait plein) permet, dans tous les cas, de bien améliorer la restitution des courbes expérimentales (figures 24A,B,C,D,E,F). Notons aussi que seule la première partie de la courbe d'élution est modifiée par l'ajustement de la dispersivité. Le plateau est quasiment insensible aux variations de la dispersivité. Lorsque le transfert externe est inclus dans le coefficient de diffusion, c'est le coefficient de diffusion déterminé en statique qui est utilisé. La diffusion

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.17	50.17	92.89	133.47
S_{HD} (1)	0.008	0.035	0.045	0.041	0.026	0.028
(2)	0.004	0.021	0.03	0.03	0.025	0.025
S_{IMT} (1)	0.009	0.044	0.089	0.177	0.327	0.47
(2)	0.014	0.066	0.131	0.26	0.482	0.693
S_{EMT} (1)	0.003	0.008	0.012	0.019	0.029	0.037
(2)	0	0	0	0	0	0

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

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.17	50.17	92.89	133.47
α (10^{-3} m)	2.2 1.5,3.	9.7 7.9,11.5	12.6 9.6,15.5	11.4 8.4,14.4	7.16 5.2,9.1	7.9 5.4,10.
	1.1 0.5,1.8	5.8 4.8,6.8	8.3 7.1,9.4	8.3 6.9,9.7	6.9 5.9,7.8	7. 5.6,8.5
D_e (10^{-10} m ² /s)	4.83 4.5,6.9	4.19 3.81,4.58	4.42 3.89,4.97	4.33 3.83,4.81	5.61 4.94,6.25	4.42 3.75,5.11
	4.81 4.5,6.4	4.19 3.81,4.56	4.42 3.86,4.97	4.31 3.81,4.81	5.58 4.92,6.22	4.39 3.72,5.08
a (10^{-3} m)	2.94 2.71,3.23	3.15 3.01,3.3	3.07 2.9,3.27	3.11 2.94,3.29	2.73 2.58,2.9	3.07 2.85,3.32
	2.43 2.24,2.66	2.6 2.49,2.73	2.53 2.39,2.7	2.57 2.43,2.72	2.25 2.13,2.39	2.54 2.36,2.75
β (-)	.068 .041,.096	.057 .051,.063	.07 .064,.076	.095 .089,.1	.186 .16,.212	.113 .041,.185

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

est donc plus limitante que lorsque le coefficient déterminé en dynamique est utilisé (cf. S_{IMT} du tableau III-11). On constate donc que la qualité de l'ajustement dépend du coefficient de diffusion utilisé.

Que l'on considère explicitement ou implicitement le transfert externe, la dispersivité ajustée est 2 à 6 fois plus élevée que la dispersivité déterminée indépendamment (tableau III.12). Elle est également très supérieure au diamètre moyen des particules. Ces valeurs pourraient indiquer une modification de la dispersion hydrodynamique entre le milieu constitué d'agrégats poreux et celui constitué d'agrégats non poreux. Nous examinerons cette hypothèse par la suite.

IV.2.2 Ajustement du coefficient de diffusion effectif

A toutes les vitesses, l'ajustement du coefficient de diffusion effectif laisse toujours apparaître un biais. L'adéquation entre courbes expérimentales et courbes simulées n'est guère améliorée par rapport aux premières simulations (figures 25A,B,C,D,E,F). La variation du coefficient de diffusion modifie très peu le début des courbes d'élution. Elle intéresse essentiellement le plateau des courbes. La courbe ajustée est insensible à l'option choisie pour le transfert externe, c'est pourquoi nous n'avons représenté que la courbe issue de la prise en compte implicite du transfert externe. En comparant les valeurs des contributions relatives, S_{HD} , S_{IMT} et S_{EMT} , il apparaît que S_{IMT} diffère très peu d'une option à l'autre alors que S_{EMT} et S_{HD} sont toujours faibles (tableau III-13). Il n'est donc pas étonnant de trouver peu de différences entre les deux options. Les valeurs du coefficient de diffusion effectif qui ont été ajustées n'apparaissent pas réalistes (tableau III-12). Excepté à la vitesse de $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s, elles sont toujours inférieures au coefficient de diffusion effectif déterminé dans un batch statique. Ce dernier est considéré comme une valeur seuil puisqu'il a été mesuré en condition de transfert externe maximal. En conclusion, même ajusté, le coefficient de diffusion effectif n'induit aucune amélioration. Il est probablement trop petit et physiquement aberrant. On peut considérer que le coefficient qui a été déterminé en statique est presque une valeur optimale si l'on se réfère à la qualité de restitution des queues d'élution.

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.17	50.17	92.89	133.47
S_{HD} (1)	0.002	0.005	0.007	0.014	0.014	0.016
(2)	0.002	0.005	0.007	0.014	0.014	0.016
S_{IMT} (1)	0.016	0.087	0.165	0.337	0.481	0.876
(2)	0.016	0.088	0.165	0.338	0.483	0.880
S_{EMT} (1)	0.003	0.008	0.012	0.019	0.029	0.037
(2)	0	0	0	0	0	0

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

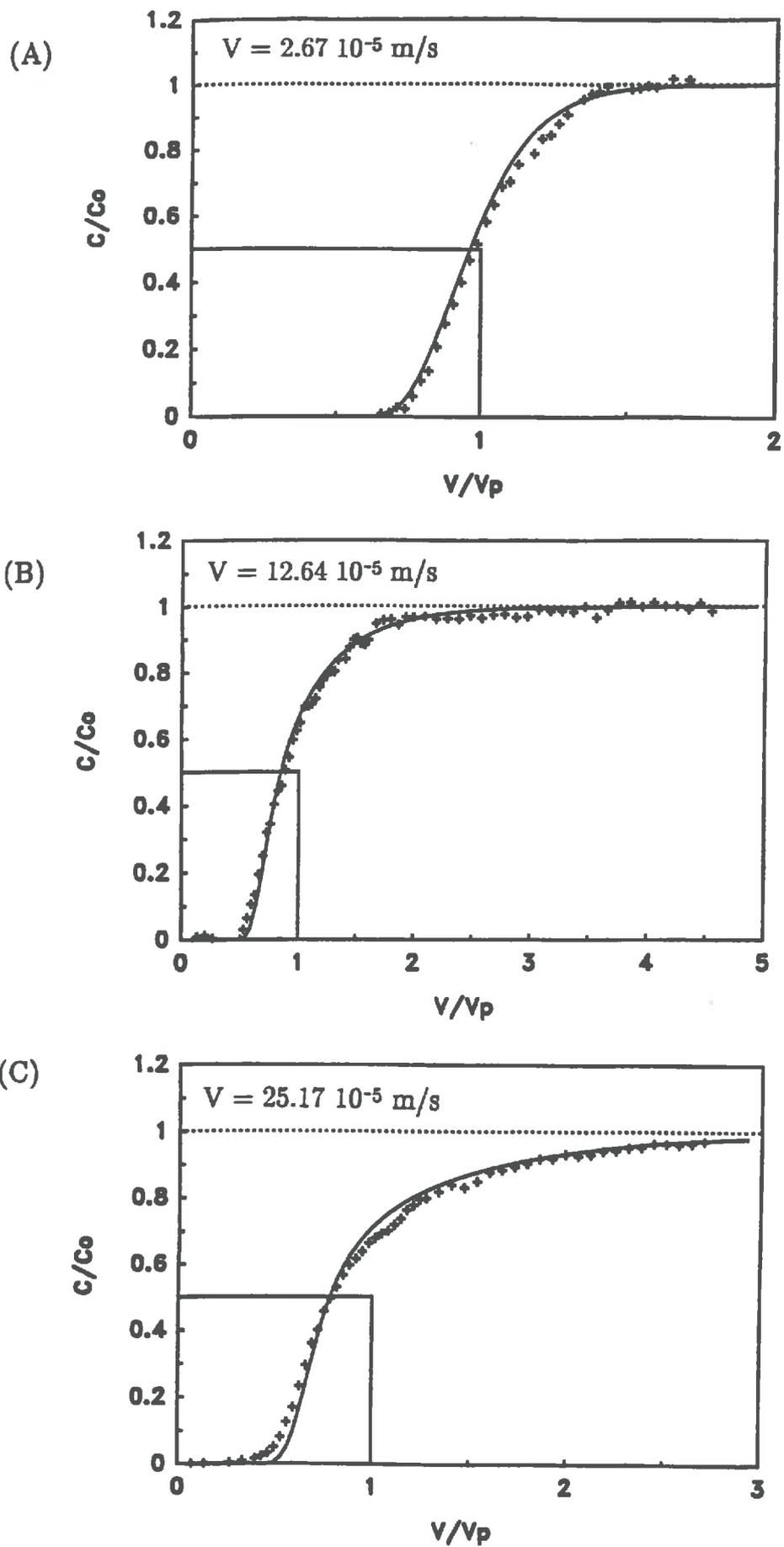


Figure 25A, B, C

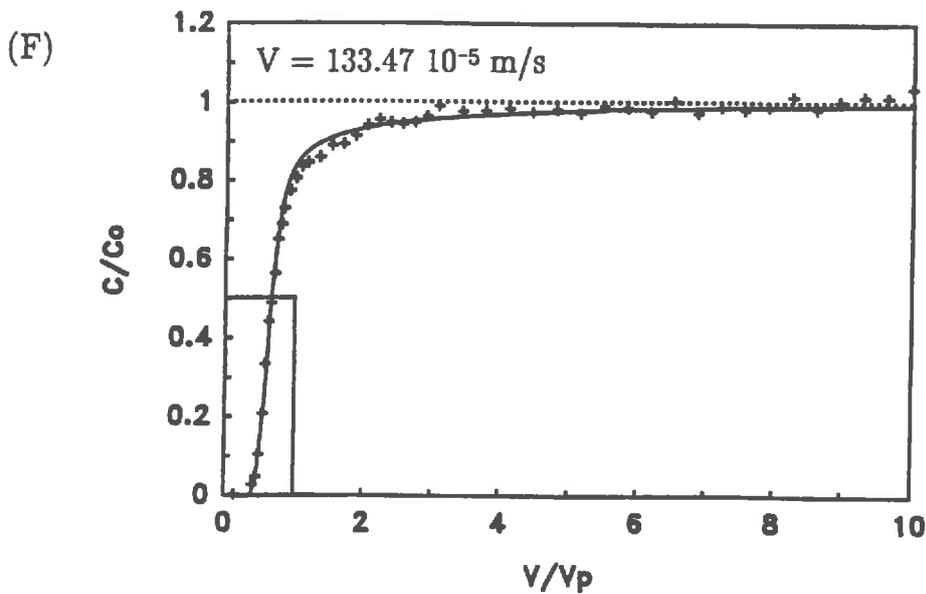
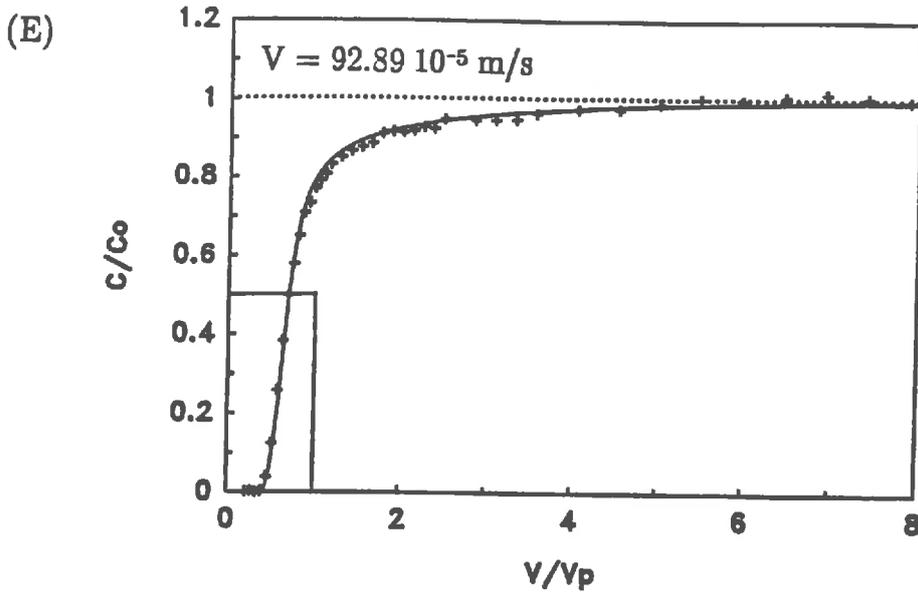
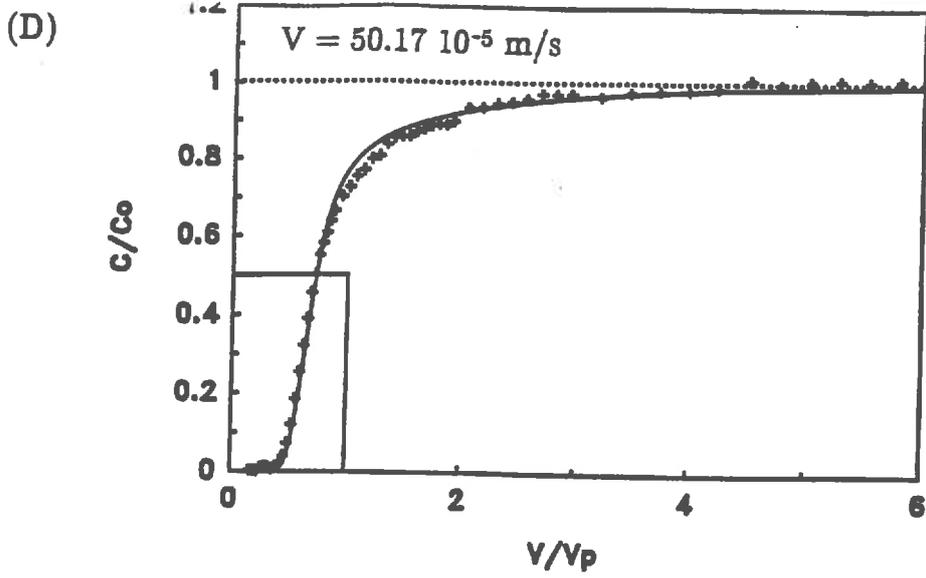


Figure 25 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'apport (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement du coefficient de diffusion avec le modèle à fonction de forme. (A) : $2.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5} \text{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

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.17	50.17	92.89	133.47
S_{HD}	0.002	0.005	0.007	0.014	0.014	0.016
S_{IMT}	0.009	0.044	0.089	0.177	0.327	0.47
S_{EMT}	0.007	0.041	0.066	0.097	0.092	0.217

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

IV.2.3 Ajustement du rayon

Le rayon est le seul paramètre qui n'a pas été mesuré directement. Il a été volontairement fixé à la moyenne arithmétique des bornes de la distribution. Comparés aux ajustements du coefficient de diffusion effectif, les ajustements du rayon démontrent l'équivalence des deux procédures d'ajustement. Dans les deux cas, les S_{IMT} sont très proches. En réalité, ajuster le coefficient de diffusion effectif ou ajuster le rayon revient à ajuster le temps caractéristique de diffusion d'après la formule (II-63) du chapitre II (§V.2.2). Conformément à cette formule et aux ajustements précédents du coefficient de diffusion effectif, l'ajustement conduit à des valeurs du rayon ajusté plus grandes que la borne supérieure de la distribution. Dans ce type de milieu, ce résultat ne peut pas être attribué à une agglomération de particules comme, par exemple, dans le travail de CRITTENDEN et al. (1986). Le fait de trouver un rayon plus grand résulte simplement de la tentative du modèle à ajuster le temps de diffusion interne par rapport au temps de séjour moyen pour restituer le début de la courbe, les autres paramètres étant fixés.

IV.2.4 Ajustement du coefficient de transfert externe

Comme en témoignent les figures 26A,B,C,D,E,F, le coefficient de transfert externe est le paramètre qui donne les meilleurs ajustements. A toutes les vitesses, le biais a presque complètement disparu. Les courbes ajustées reproduisent à la fois parfaitement le début d'élution et le plateau. En ce qui concerne les valeurs ajustées pour ce paramètre, celles-ci sont 100 fois inférieures à celles données par les corrélations classiques (cf. tableau III-12). En conséquence, la contribution du transfert externe est toujours largement supérieure à S_{HD} et presque du même ordre de grandeur que S_{IMT} (cf. tableau III-14). Les variations du paramètre sont cohérentes avec la physique du problème, en ce sens que le transfert externe est moins limitant à vitesse élevée qu'à vitesse faible. Toutefois, les valeurs trouvées sont beaucoup trop grandes pour que le mécanisme simulé par le processus du premier ordre soit du transfert externe au sens classique du terme.

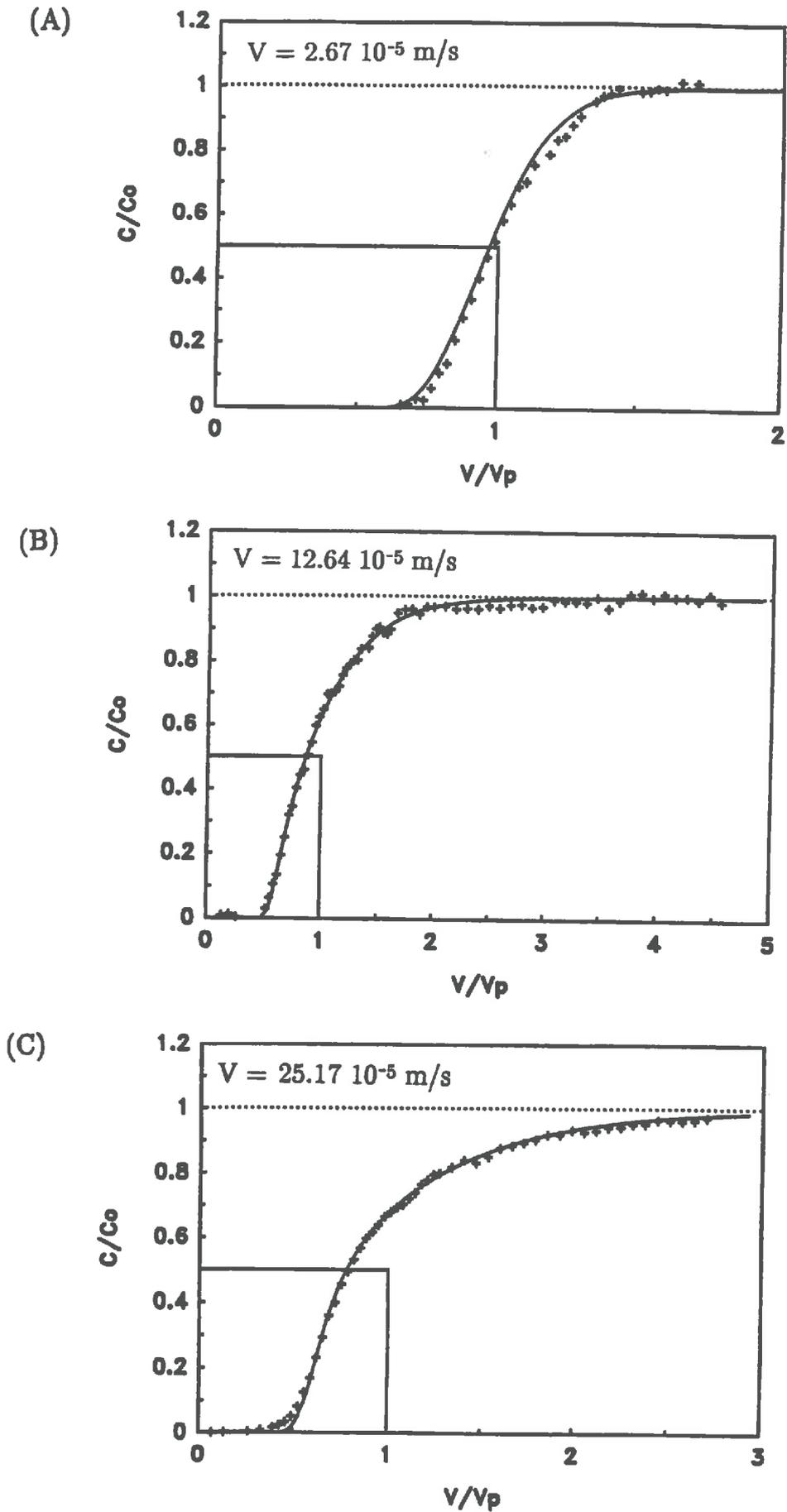


Figure 26A, B, C

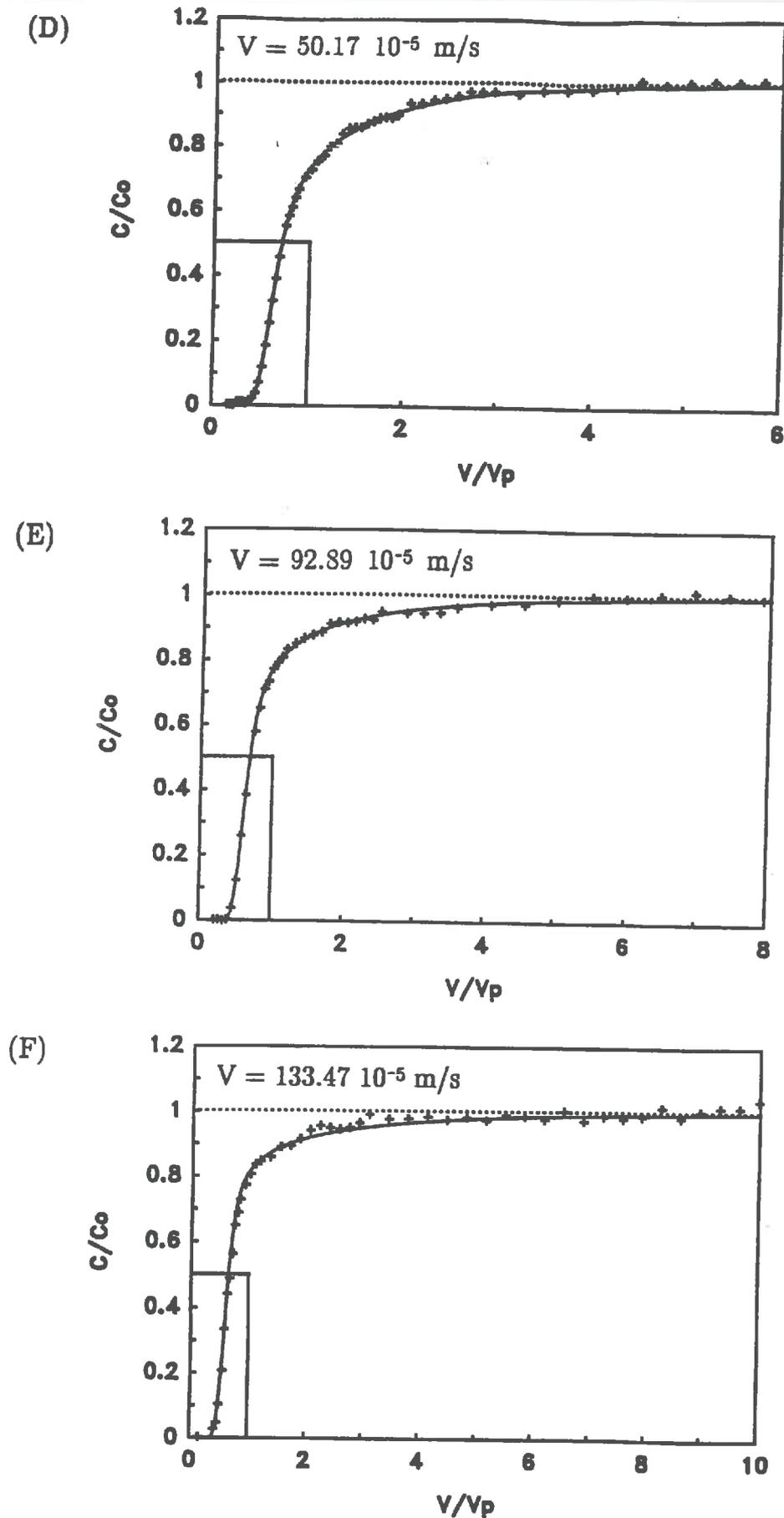


Figure 26 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'*apport* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement du coefficient de transfert externe (β) avec le modèle à fonction de forme. (A) : $2.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $25.17 \cdot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

IV.2.5 Influence de la fonction de forme sur les ajustements

Dans ce paragraphe, nous analysons dans quelle mesure la fonction de forme modifie les courbes d'élution. Les figures 27A,B,C,D présentent une comparaison des courbes simulées avec une géométrie sphérique ou une plaquette ainsi que les courbes expérimentales pour les vitesses de $12.64 \cdot 10^{-5}$, $25.17 \cdot 10^{-5}$, $50.17 \cdot 10^{-5}$ et $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s. Nous observons que la forme des agrégats a peu d'influence sur les courbes d'élution. Des observations identiques ont été faites par **SARDIN et al. (1991)**. Les différences ne semblent pas suffisantes pour être mises en évidence expérimentalement. On peut remarquer que les courbes se classent de façon cohérente par rapport à l'allure de la fonction de forme associée à la géométrie considérée. D'après la figure 8 du chapitre II, le début d'élution doit être plus précoce avec la géométrie "plaquette" qu'avec la géométrie sphérique. On peut donc s'attendre à une relative insensibilité des courbes à la fonction de forme utilisée lorsque la forme des agrégats n'est pas connue. Il pourra être intéressant d'examiner si, en faisant varier la vitesse, les courbes deviennent sensibles à la géométrie choisie.

En résumé, nous constatons que l'ajustement de la dispersivité permet de corriger les écarts observés entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle utilisant la dispersivité mesurée sur colonne de billes de verre. Qualitativement, on peut être tenté d'attribuer cette différence à une structure différente des deux massifs. Quantitativement, l'augmentation de dispersivité observée (dans un rapport de 1 à 6) n'est pas raisonnablement explicable par une différence entre les réseaux de pores inter-agrégats quand on change de colonne. On peut supposer donc que les deux milieux sont géométriquement très proches et par conséquent, ont des dispersivités très proches. La seule différence importante entre les deux colonnes est l'existence ou non d'une porosité interne aux agrégats et donc, d'un transfert de soluté entre la phase mobile et une phase immobile. **GOLAY (1958)** et par la suite, **GROSSER et al. (1991)** ont étudié la dispersion hydrodynamique dans un tube cylindrique dont les parois sont revêtues d'une fine phase immobile qui échange du soluté avec la phase mobile. Ils montrent que la dispersion hydrodynamique dans le capillaire est modifiée, par rapport à la théorie de **TAYLOR (1954)** en raison d'un changement des gradients de concentration à proximité de la phase stagnante. Ces auteurs observent que le coefficient de dispersion hydrodynamique augmente d'un facteur qui est fonction de la quantité de soluté retenue dans le film. L'existence d'un phénomène identique est envisageable en milieu poreux. Il indiquerait l'impossibilité de découpler complètement la diffusion dans la phase mobile de la dispersion

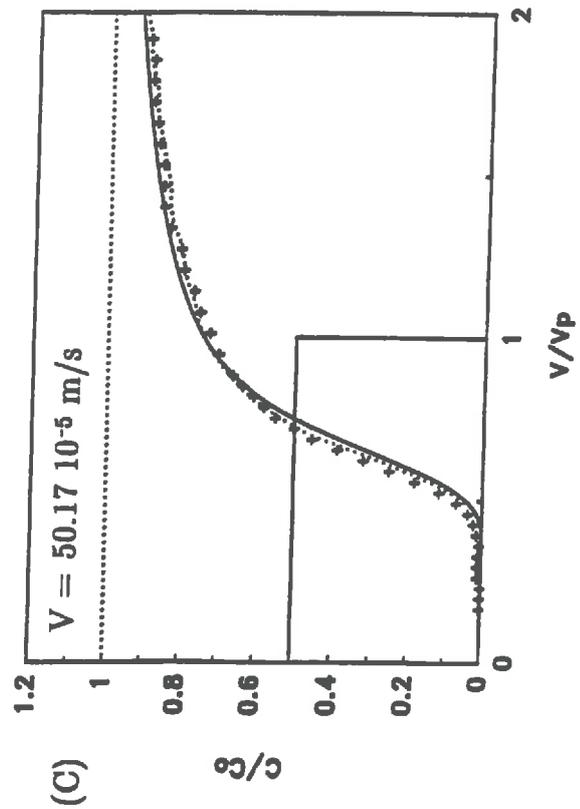
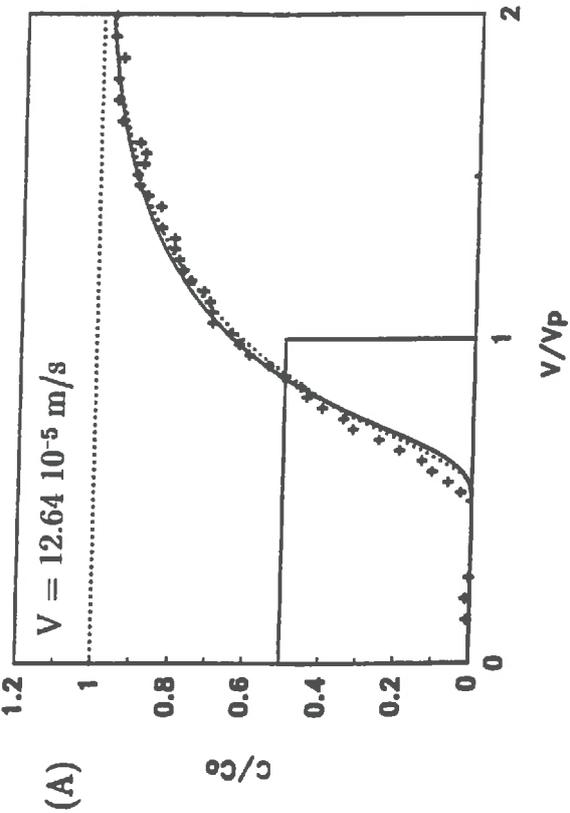
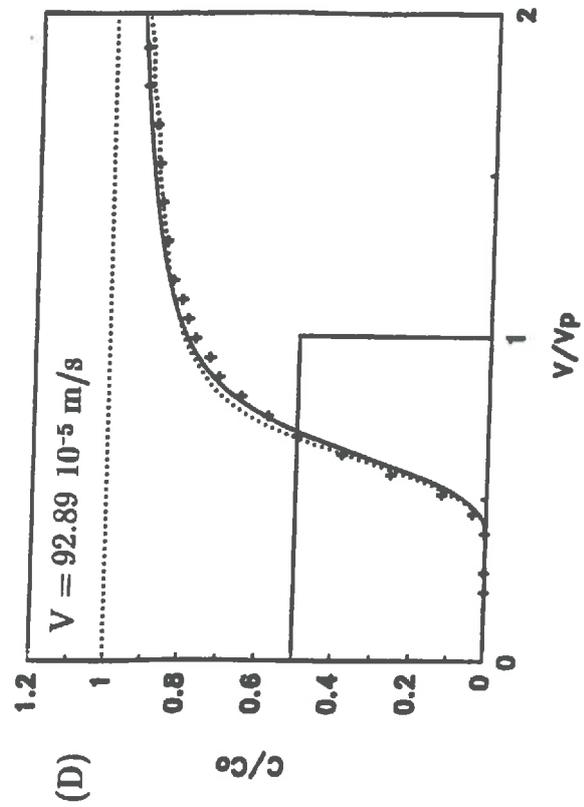
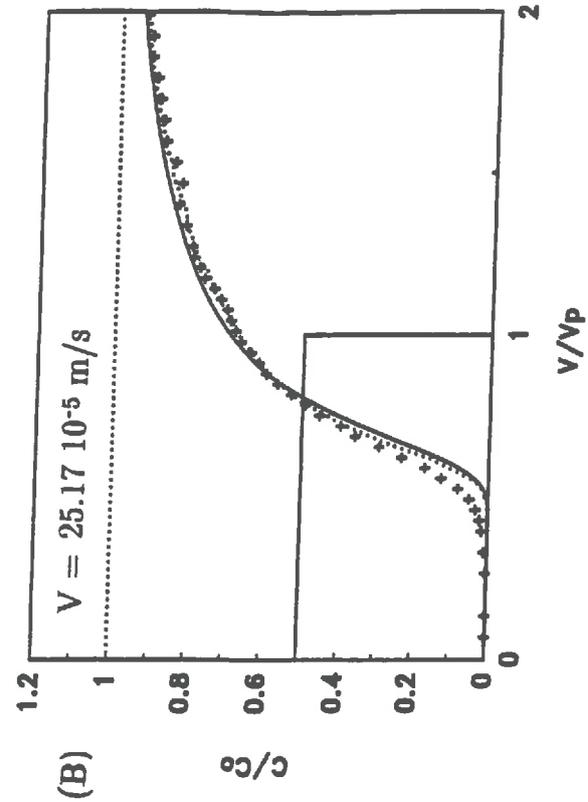


Figure 27 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition d'apport (+) et courbes d'élution simulées avec la fonction de forme pour la géométrie sphérique (trait plein) et pour la géométrie plaquette (pointillés). (A) : $12.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $25.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$;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

Vitesse (10^{-5} m/s)	49.67	91.97
$Pe=v_m L/D_m$ (-)	12.5	22.3
$\alpha=D_m/v_m$ (10^{-3} m)	22.23 19.44,25.02	12.46 10.66,14.26
k_e (W-G) (m/s)	$6.77 \cdot 10^{-6}$	$8.31 \cdot 10^{-6}$
β (W-G) (-)	15.4	18.9
k_e (R-L) (m/s)	$4.56 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$
β (R-L) (-)	10.37	15.
D_e (m^2/s)	$5.59 \cdot 10^{-10}$ (modèle avec couplage direct) $[4.83 \cdot 10^{-10}, 6.36 \cdot 10^{-10}]$ $8.24 \cdot 10^{-10}$ (modèle avec film liquide) $[7.37 \cdot 10^{-10}, 9.12 \cdot 10^{-10}]$	

$a=2.25 \cdot 10^{-3}$ m ; $\epsilon_m=0.38$ m³/m³ ; $\epsilon_{im}=0.248$ m³/m³ ; $\epsilon_a=0.40$ m³/m³ ; $\epsilon_{tot}=0.628$ m³/m³ ;
 $L=0.278$ m ; $D=0.0915$ m.

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

hydrodynamique. Dans notre cas, nous observons une dispersivité plus grande avec des billes poreuses qu'avec des billes non poreuses, ce qui semble cohérent avec les travaux de GOLAY (1958). En revanche, il est difficile de savoir si l'ordre de grandeur trouvé est réaliste. Il serait intéressant d'imaginer des expériences permettant de réfuter l'une ou l'autre de ces hypothèses. Ainsi, la comparaison d'expériences réalisées avec des solutés possédant des coefficients de diffusion différents pourraient mettre en évidence une éventuelle dépendance du coefficient de dispersion avec l'ion considéré.

Nous avons également observé que l'ajustement d'un paramètre de "transfert externe" permet d'obtenir une adéquation parfaite entre les sorties du modèle et les courbes expérimentales. Cependant, l'ordre de grandeur du coefficient de "transfert externe" n'est pas du tout celui des corrélations. Nous ne disposons d'aucun argument pour rejeter les corrélations utilisées. Ce résultat peut être totalement artificiel puisque l'ajustement d'un paramètre supplémentaire est, en général, une source d'amélioration. Il ne fournit pas la preuve de l'existence d'un autre mécanisme pouvant être modélisé par une cinétique du premier ordre.

V.3 SIMULATION DES EXPERIENCES DE LESSIVAGE

IV.3.1 Paramètres du modèle

Les paramètres caractérisant la colonne (longueur, diamètre, porosité) ainsi que le milieu poreux (rayon des particules, porosité, coefficient de diffusion effectif) restent identiques à ceux des expériences en apport. Ils sont résumés dans le tableau III-15.

Les vitesses interstitielles sont très proches de celles des expériences en apport. Elles vont de $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s à $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les courbes d'élution sur massif de billes de verre associées aux expériences de lessivage ont mis en évidence l'apparition d'une dispersion anormale pour une vitesse interstitielle inférieure à $53.31 \cdot 10^{-5}$ m/s. Pour les trois vitesses les plus faibles, il n'avait pas été possible d'ajuster uniquement la dispersion hydrodynamique par le modèle de convection-dispersion. Par conséquent, les expériences de transport associées n'ont pas pu être confrontées au modèle à fonction de forme. Nous ne présentons dans ce paragraphe que les deux expériences conduites aux vitesses de $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s et $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s.

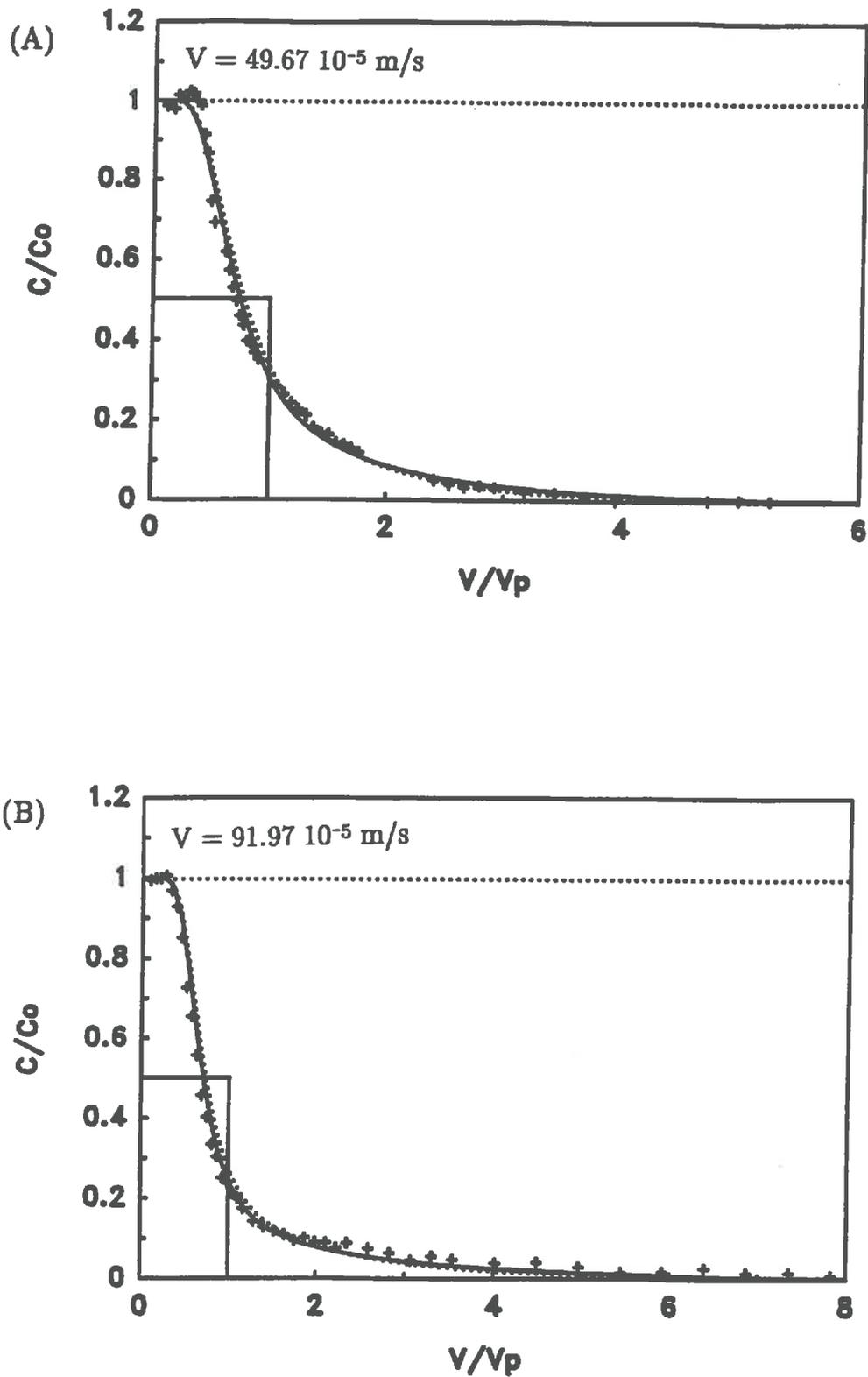


Figure 28 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution simulées avec le modèle à fonction de forme en utilisant la dispersivité et le coefficient de diffusion moyens (Voir tableau III-5). La courbe en trait pointillé correspond au cas où le transfert externe est pris en compte explicitement ($D_e = 8.24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). La courbe en trait plein correspond au cas où le transfert externe est pris en compte implicitement ($D_e = 5.59 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). (A) : $49.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

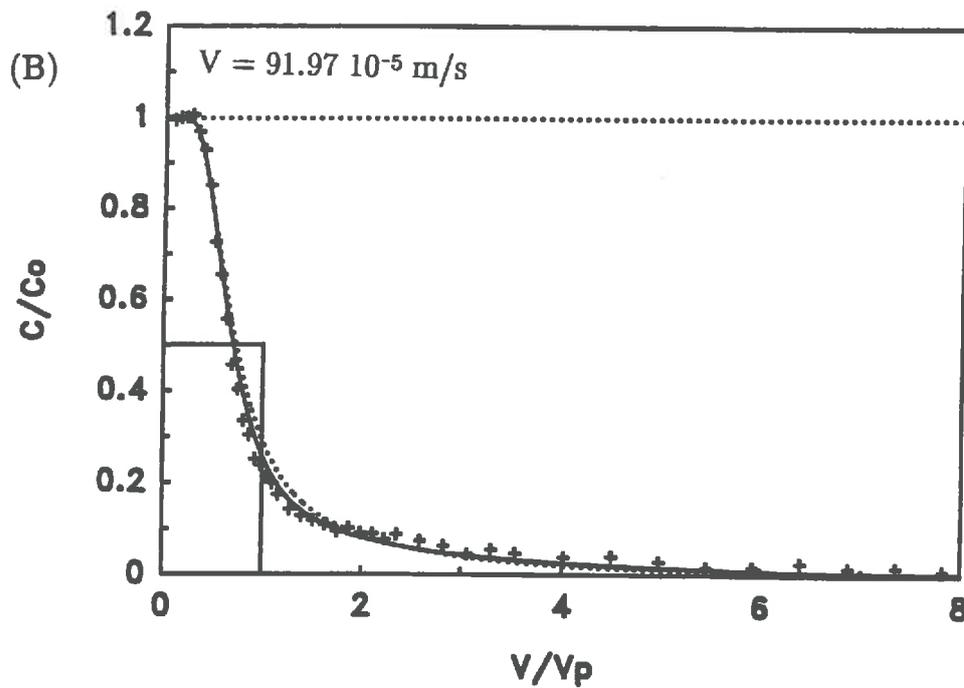
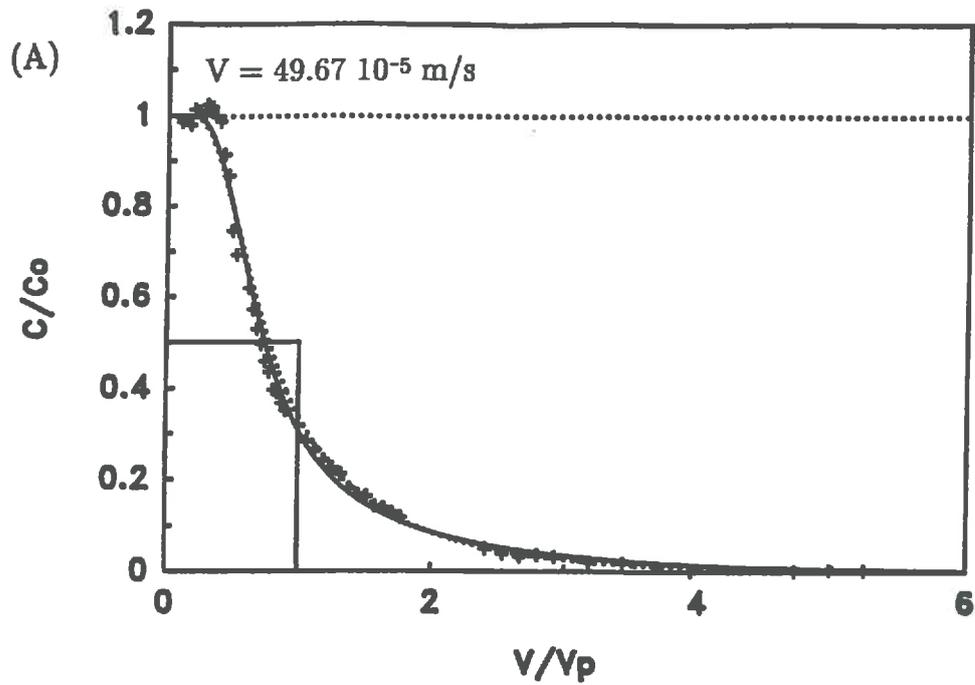


Figure 29 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement de la dispersivité avec le modèle à fonction de forme. La courbe en trait pointillé correspond au cas où le transfert externe est pris en compte explicitement ($D_e = 8.24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). La courbe en trait plein correspond au cas où le transfert externe est pris en compte implicitement ($D_e = 5.59 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). (A) : $49.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. (Voir aussi le tableau III-16).

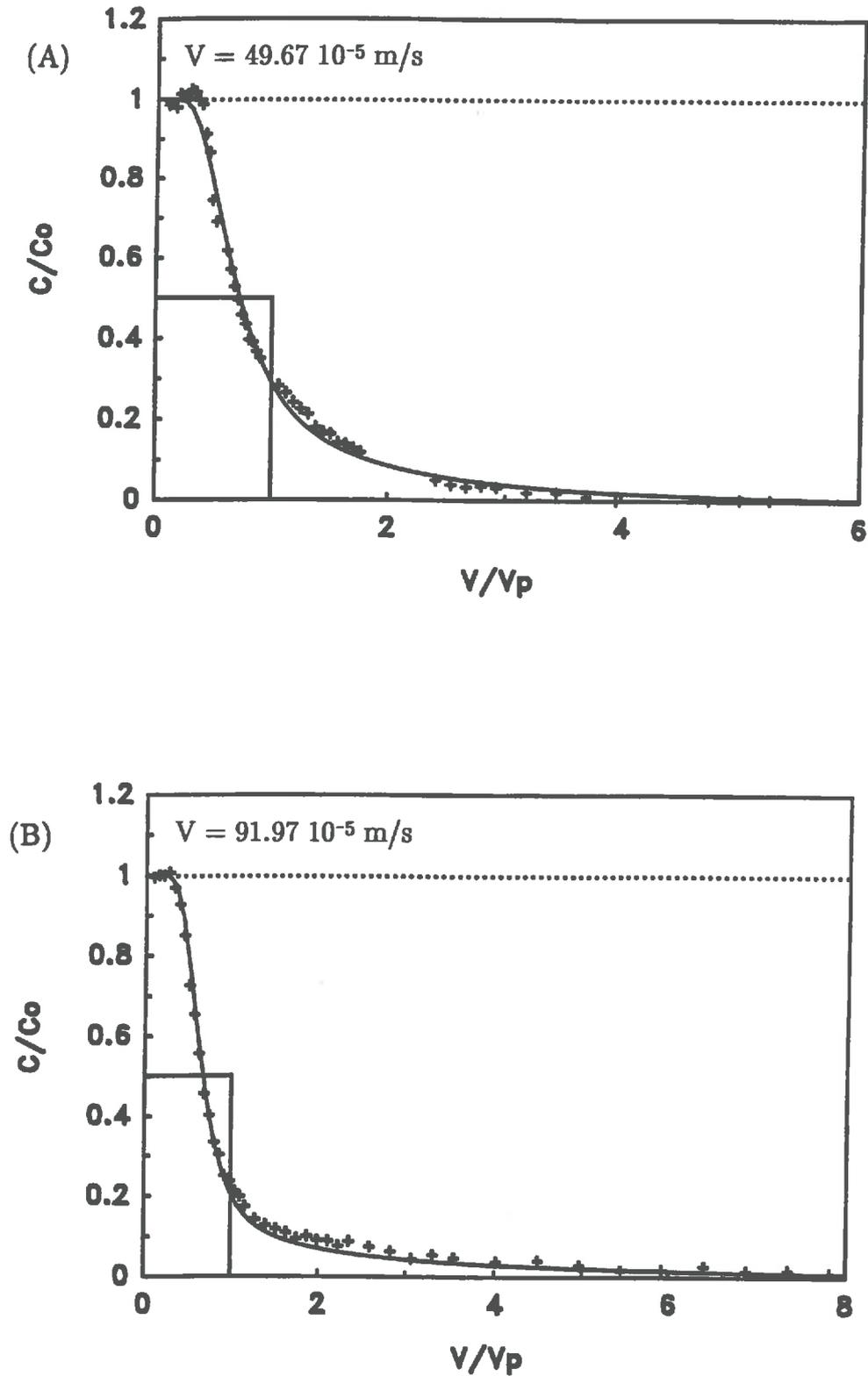


Figure 30 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution issues de l'ajustement du coefficient de diffusion avec le modèle à fonction de forme. (A) : $49.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Les valeurs ajustées sont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

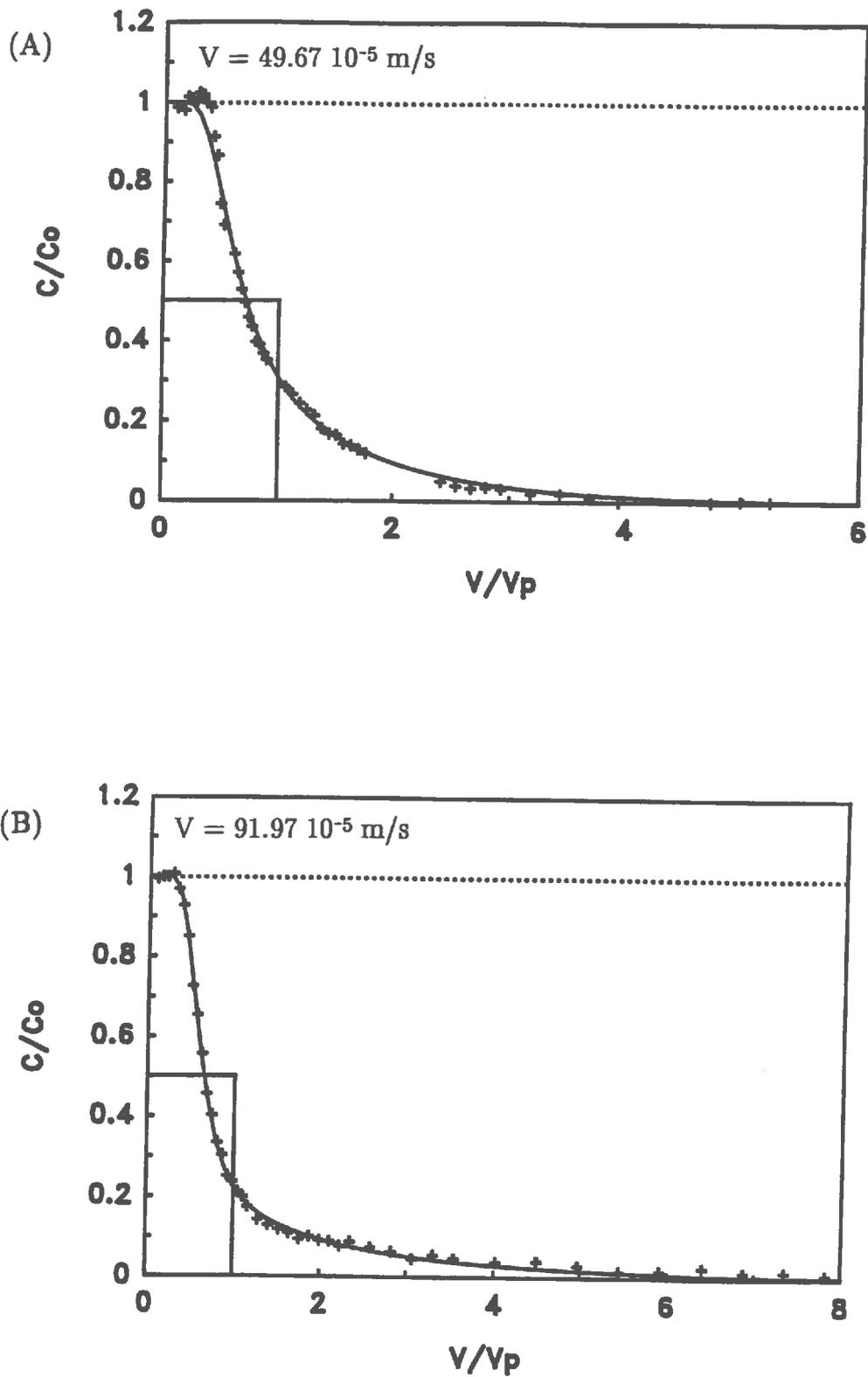


Figure 31 : Courbes d'éluion expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'éluion issues de l'ajustement du coefficient de transfert externe (β) avec le modèle à fonction de forme. (A) : $49.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Les valeurs ajustées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

Vitesse (10^{-5} m/s)	49.67	91.97
α (10^{-2} m)	2.86 2.20,3.52	2.32 1.63,3.01
	2.34 1.89,2.78	1.99 1.61,2.37
D_e (10^{-10} m ² /s)	4.58 3.75,5.42	3.47 2.92,4.
	4.58 3.72,5.42	3.44 2.92,4.
β (-)	0.096 .064,.128	0.072 .064,.080

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

IV.3.2 Comparaison modèle – expérience

Les courbes expérimentales sont assez bien restituées par le modèle. Nous observons toujours une bonne restitution du plateau surtout à la vitesse de $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s (figure 28A). Comme pour les expériences en apport, nous trouvons une meilleure adéquation modèle – expérience avec la prise en compte implicite du transfert externe. Le biais que l'on peut observer se caractérise par une sortie plus précoce et un étalement plus important des courbes expérimentales par rapport aux courbes simulées.

La bonne adéquation du modèle avec l'expérience conduite à la vitesse de $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s (figure 28B) mérite d'être soulignée. Celle-ci mise en parallèle avec la bonne adéquation modèle – expérience obtenue sur l'expérience en apport faite à la même vitesse constitue un résultat très intéressant. Grâce à ces deux expériences, nous avons la chance de pouvoir tester le modèle sur un milieu aux caractéristiques de diffusion constantes, mais dont les propriétés dispersives varient. La dispersivité est trois fois plus élevée pour les expériences en lessivage que pour les expériences en apport. Apparemment, l'écart observé entre la courbe d'apport et la courbe de lessivage est bien rendu en utilisant la dispersivité qui a été déterminée dans chacune des conditions. Il apparaît donc que, sous hypothèse de dispersion hydrodynamique pouvant être décrite par un modèle de type convection–dispersion, les deux mécanismes principaux à l'origine de l'étalement du soluté, dispersion hydrodynamique et diffusion dans les agrégats, puissent être, en grande partie, découplés. L'écart observé aux vitesses faibles entre la courbe expérimentale et la courbe simulée avec le modèle à fonction de forme pourrait révéler une petite interférence entre les deux phénomènes.

Pour les expériences en apport, nous avons discuté le problème de l'incertitude sur les paramètres. Les mêmes conclusions restent valables pour les expériences en lessivage. L'incertitude sur les principaux paramètres ne permet pas d'expliquer les écarts observés.

Par rapport aux simulations directes, l'ajustement de la dispersivité n'apporte que très peu d'amélioration quelle que soit la façon dont est modélisé le transfert externe. On remarque toujours une meilleure adéquation lorsque le transfert externe est pris en compte par un coefficient global (trait plein) que lorsqu'il est donné par les corrélations (trait pointillé) (figures 29A,B). Nous constatons à l'aide des figures 30A,B que l'ajustement du coefficient de diffusion ne modifie en rien la qualité de l'adéquation. Pour la vitesse la plus élevée, l'ajustement du coefficient de transfert externe restitue parfaitement la courbe expérimentale (figures 31A,B) comme c'était le cas pour les expériences en apport.

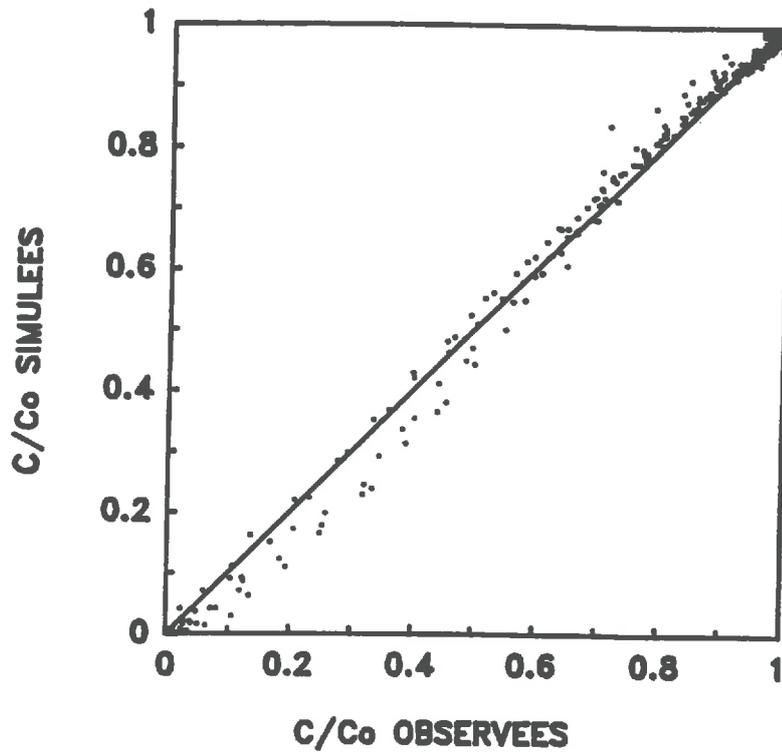


Figure 32 : Diagramme résumant l'ensemble des comparaisons modèle – expérience pour les expériences obtenues en condition d'*apport*.

IV.4 CONCLUSIONS

La confrontation du modèle à fonction de forme aux courbes d'élu­tion expérimentales réalisées en condition d'apport et de lessivage a abouti aux conclusions suivantes :

Lorsque tous les paramètres sont déterminés expérimentalement, y compris le transfert externe et à condition que la dispersion du milieu soit gaussienne, le modèle reproduit correctement les courbes expérimentales. Notamment, il a reproduit correctement les courbes expérimentales en condition de transfert interne limitant et en condition de dispersion hydrodynamique limitante.

En particulier, le modèle décrit presque parfaitement deux expériences réalisées aux mêmes vitesses correspondant à des coefficients de dispersion hydrodynamique différents et un coefficient de diffusion unique dans les agrégats. L'ensemble des résultats présentés prouve que les mécanismes de diffusion et de dispersion hydrodynamique peuvent être, en grande partie, découplés dans ce type de milieu. La figure 32 présente une comparaison entre modèle et expériences sur l'ensemble des points expérimentaux. Elle illustre assez bien la capacité du modèle à prédire les observations.

Les petits écarts entre courbe expérimentale et courbe simulée peuvent être attribués à une interférence entre la diffusion dans les agrégats et la dispersion hydrodynamique. Nous nous trouvons à la limite des connaissances dans ce domaine pour interpréter ces derniers résultats. La réalisation d'expériences discriminantes est une des voies d'approfondissement intéressante pour l'analyse de ceux-ci.

V UTILISATION DE MODELES SIMPLIFIES

Par rapport au modèle à fonction de forme, le modèle du premier ordre de **van GENUCHTEN** et **WIERENGA** (1976) ou le modèle H.E.L. sont intéressants pour l'utilisateur en raison de leur relative simplicité. Ils sont, de plus, facilement couplables avec des modèles d'écoulement. Ils présentent l'intérêt de pouvoir, dans certains cas, être utilisés en remplacement de modèles détaillés comme celui que nous avons présenté. La détermination des conditions d'équivalence entre des modèles simplifiés et un modèle détaillé a fait l'objet de nombreux travaux. **RAATS** (1984), **PARKER** et **VALOCCHI** (1986) ont défini les conditions d'équivalence entre le modèle du premier ordre (**van GENUCHTEN** et **WIERENGA**, 1976) et le modèle à agrégats sphériques. Elles sont

fondées sur l'égalité des moments centrés d'ordre 2 des courbes d'élution simulées à l'aide de ces modèles. D'autres auteurs ont cherché à relier certains paramètres des modèles simplifiés comme le coefficient de dispersion apparent du modèle H.E.L. ou le coefficient d'échange entre phases du modèle de **van GENUCHTEN et WIERENGA (1976)** aux caractéristiques de l'écoulement et du milieu (**PASSIOURA, 1971 ; RAO et al., 1980b PARKER et VALOCCHI, 1986**).

Nous disposons d'un jeu de données pour lesquelles toutes les caractéristiques du milieu et de l'écoulement sont connues. L'objectif de ce chapitre est de les confronter à deux modèles simplifiés, le modèle du premier ordre et le modèle H.E.L. et d'examiner si le domaine de validité ainsi trouvé est bien conforme aux résultats théoriques de la littérature.

V.1 LE MODELE DU PREMIER ORDRE

V.1.1 Remarques

Le modèle du premier ordre fait intervenir le paramètre α qui contrôle la vitesse d'échange de soluté entre la phase mobile et la phase immobile. Les hypothèses à la base du modèle sont :

- 1) l'uniformité de la concentration dans les deux phases à une profondeur donnée
- 2) l'homogénéisation "instantanée" de la concentration dans la phase immobile lorsqu'une variation de concentration se produit à l'interface des zones d'eau mobile et immobile.

Par conséquent, la description de l'échange entre phases par un processus du premier ordre n'est valable que lorsque les zones d'eau immobile ont une faible extension ou, plus généralement, lorsque le temps caractéristique, t_i , de transfert interne de ces zones est assez petit devant le temps caractéristique, t_0 , de convection. En milieu agrégé, ces hypothèses peuvent ne pas être vérifiées. Le problème essentiel dans l'emploi de ce modèle est de relier le coefficient d'échange α aux caractéristiques du milieu.

Pour traiter les 6 expériences de transfert en phase d'apport et les 2 expériences en phase de lessivage à l'aide du modèle du premier ordre, nous avons utilisé la formule de **PARKER et VALOCCHI (1986)** pour déterminer le paramètre α . Ces auteurs ont déterminé la condition d'équivalence du modèle du premier ordre avec le modèle à agrégats sphériques qui n'est autre que le modèle à fonction de forme en supposant les agrégats

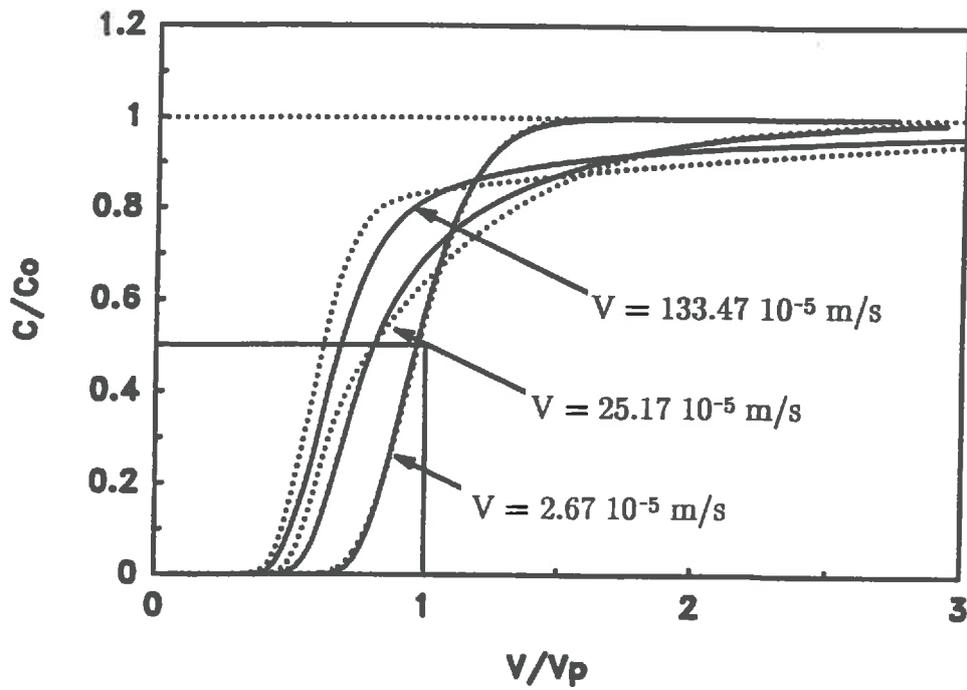


Figure 33 : Courbes simulées à l'aide du modèle à fonction de forme (trait plein) et à l'aide du modèle du premier ordre équivalent ($\chi=5/3$) aux vitesses de $2.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, $25.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ et $133.47 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

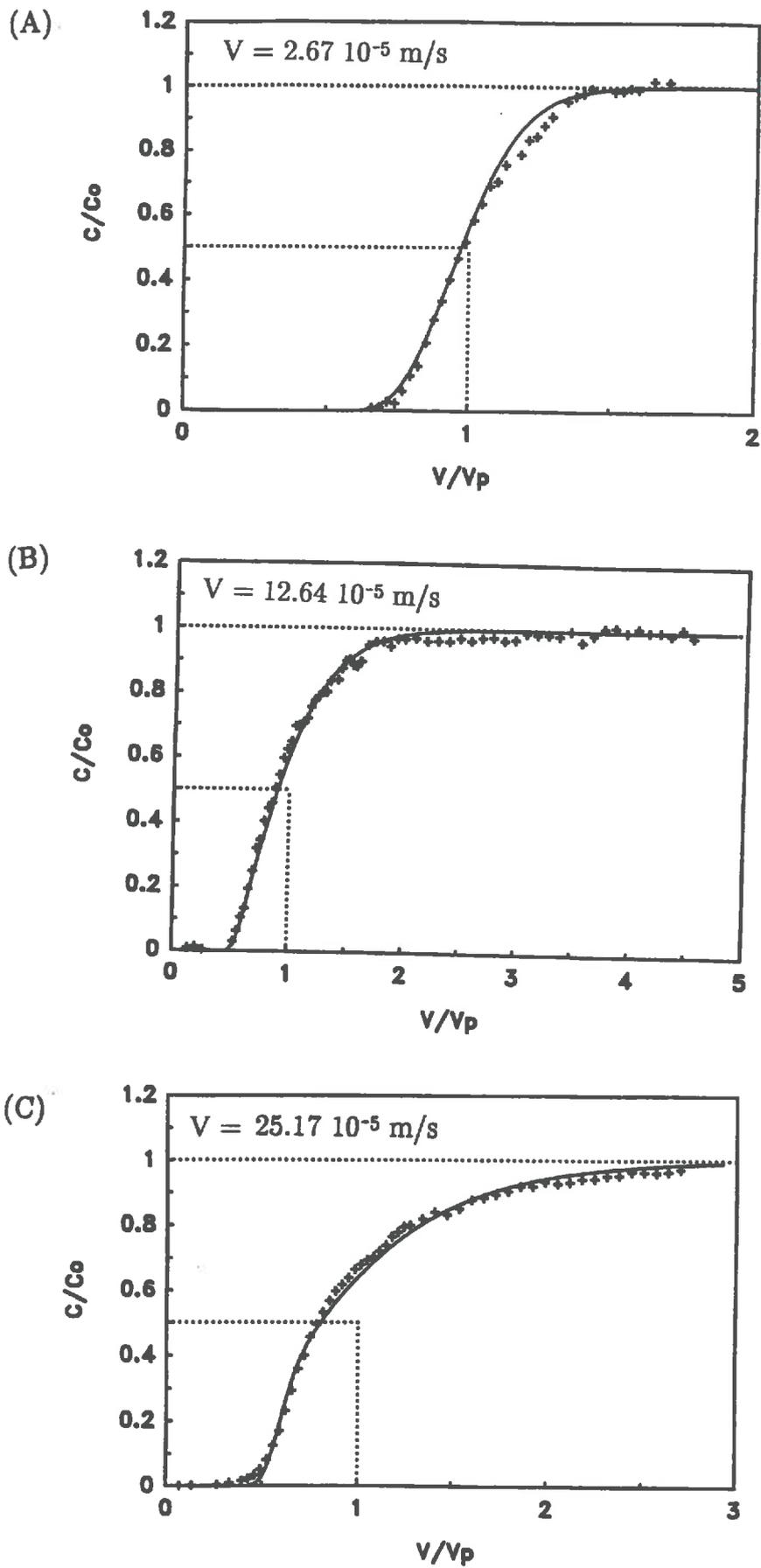


Figure 34A, B, C

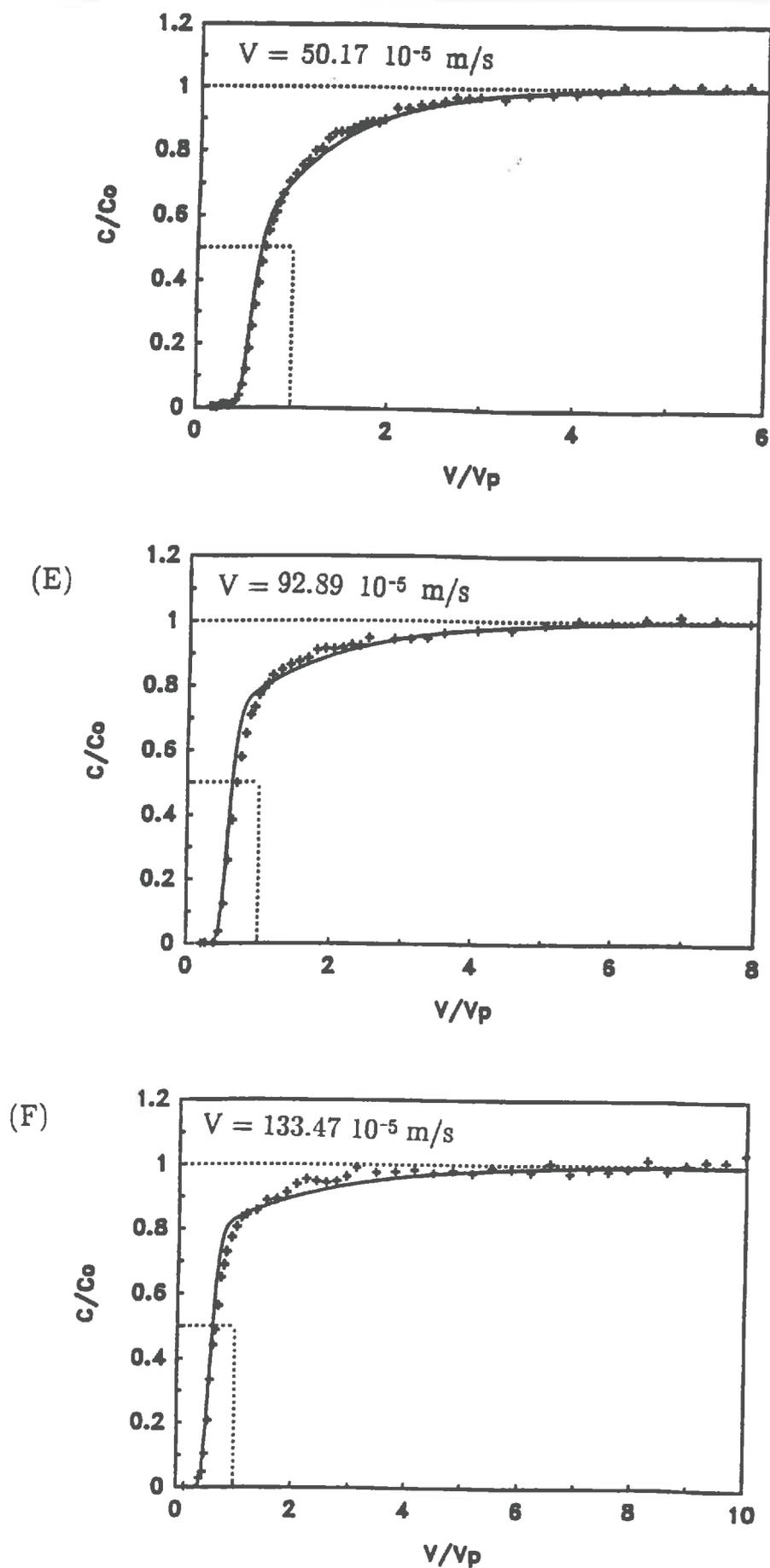


Figure 34 : Courbes d'éluion expérimentales obtenues en condition d'apport (+) et courbes d'éluion simulées avec le modèle du premier ordre. (A) : $2.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $12.64 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $25.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $50.17 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$;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

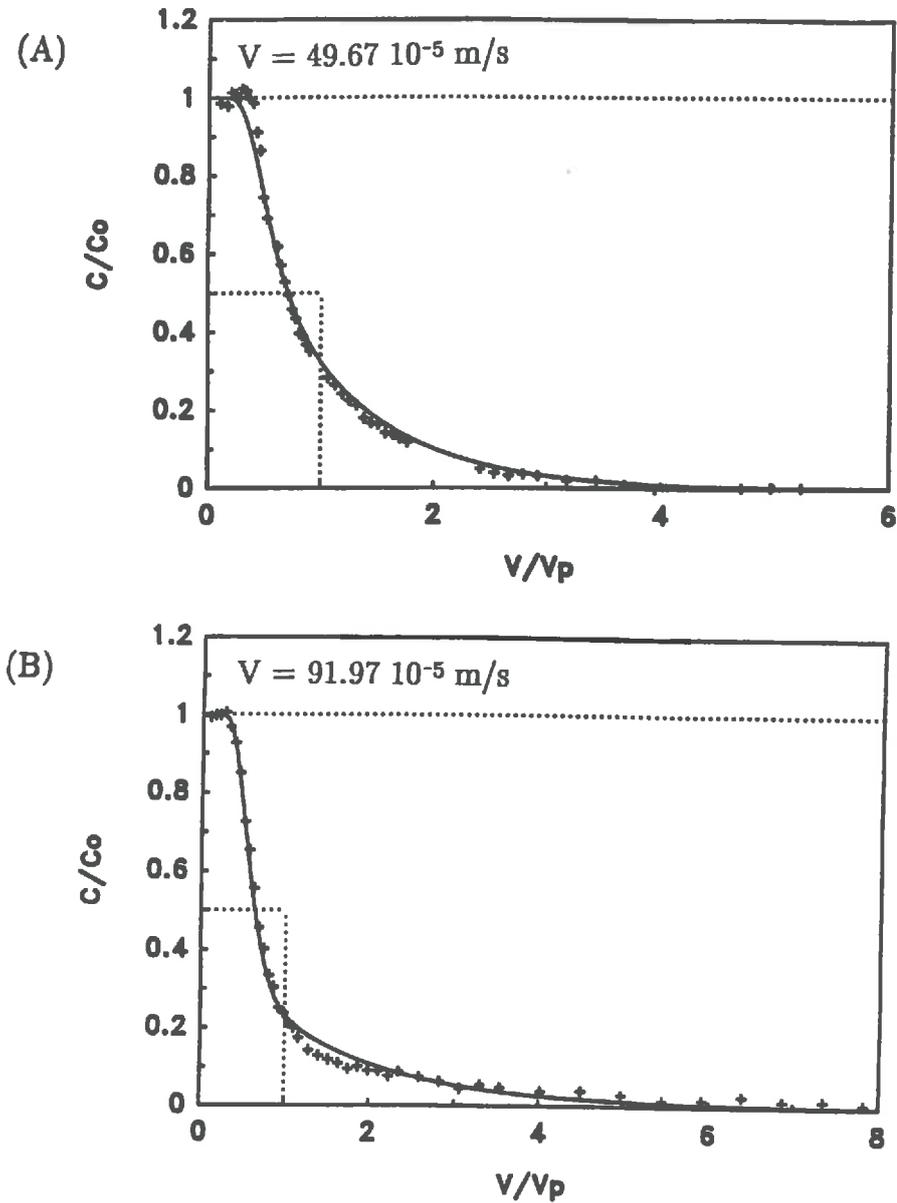


Figure 35 : Courbes d'élution expérimentales obtenues en condition de *lessivage* (+) et courbes d'élution simulées avec le modèle du premier ordre. (A) : $49.67 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $91.97 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

sphériques. L'égalité des moments des courbes d'élution définit l'équivalence des deux modèles. Seuls les moments centrés d'ordre 2 des courbes d'élution obtenues par le modèle du premier ordre et le modèle des agrégats sphériques ont été égalés. La relation d'équivalence entre les deux modèles qui en découle s'écrit :

$$\alpha = 15D_e/a^2 \quad (III-28)$$

Des expressions similaires ont été trouvée par RAATS (1984) et van GENUCHTEN (1985b). Cette valeur de alpha correspond à un χ de 5/3 (cf. équation (II-43), pour laquelle on a déjà montré l'équivalence entre le modèle du premier ordre et le modèle à fonction de forme avec agrégats sphériques. Sur la figure 33, les courbes simulées avec le modèle à fonction de forme et les courbes simulées avec le modèle du premier ordre équivalent ($\chi=5/3$) ont été tracées. Dès la vitesse de $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s qui correspond à un rapport t_0/t_i de 1.8, les courbes simulées à l'aide des deux modèles se différencient. Le modèle du premier ordre devient alors une mauvaise approximation du modèle à fonction de forme comme l'a aussi trouvé van GENUCHTEN (1986).

V.1.2 Comparaison modèle – expérience

Les courbes expérimentales obtenues en apport et celles simulées avec le modèle du premier ordre sont présentées sur les figures 34A,B,C,D,E,F. Aux vitesses de $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s, $12.64 \cdot 10^{-5}$ m/s, $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s et $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s, les courbes expérimentales sont bien reproduites par le modèle du premier ordre, aussi bien qu'avec le modèle à fonction de forme. A l'inverse du modèle à fonction de forme, le début des courbes d'élution est bien restitué (figures 34B,D,E,F). A partir de la vitesse de $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s, la partie intermédiaire des courbes d'élution est de moins en moins bien reproduite. Cette vitesse correspond à un temps de séjour du soluté dans le milieu (t_0) de 321 s alors que le temps caractéristique de diffusion (t_i) est de 603 s, soit un rapport t_0/t_i de 0.53. Approximativement, lorsque $t_0/t_i < 1$, nous savons que nous nous trouvons en limite du domaine de validité de ce modèle. Ce seuil semble être confirmé par nos résultats expérimentaux.

Les courbes expérimentales obtenues en lessivage aux vitesses de $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s et $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s sont représentées sur les figures 35A,B. Nous constatons que le modèle du premier ordre fournit une aussi bonne restitution des courbes expérimentales que le modèle

EXPERIENCES EN APPORT

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.67	12.64	25.17	50.17	92.89	133.47
α ajusté (10^{-5} s $^{-1}$)	141.5	135.4	155.4	193.8	254.2	280.3
Intervalle de confiance (10^{-5} s $^{-1}$)	[119.7, 163.4]	[128.3, 142.5]	[147.1, 147.1]	[183, 204.8]	[228.3, 280]	[252.3, 308.1]

EXPERIENCE EN LESSIVAGE

Vitesse (10^{-5} m/s)	49.67	91.97
α ajusté (10^{-5} s $^{-1}$)	177.7	168.2
Intervalle de Confiance (10^{-5} s $^{-1}$)	[154.3, 201.2]	[154.3, 182.4]

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

à fonction de forme.

Pour analyser et tenter d'expliquer ces derniers résultats, on doit considérer, en plus du rapport t_0/t_i , le rapport t_d/t_i ou t_d est le temps caractéristique de dispersion défini par $t_d = D_m/v_m^2$ (SARDIN et al., 1991). Celui-ci est très différent entre les expériences en lessivage et les expériences en apport. Pour les expériences en lessivage, et aux vitesses de $49.67 \cdot 10^{-5}$ m/s et $91.97 \cdot 10^{-5}$ m/s, il est respectivement de 44 s ($t_d/t_i=0.07$) et de 14 s ($t_d/t_i=0.02$) alors que pour les expériences en apport, il n'est que de 8 s à la vitesse de $50.17 \cdot 10^{-5}$ m/s et de 4 s à la vitesse de $92.89 \cdot 10^{-5}$ m/s. Les dispersivités beaucoup plus élevées caractérisant les expériences de lessivage conduisent à des rapport t_d/t_i 4 à 5 fois plus élevés que ceux des expériences en apport. Ceci expliquerait la bonne adéquation entre le modèle du premier ordre et les expériences en condition de lessivage à vitesses élevées alors que des différences sensibles ont été observées pour les expériences en apport.

V.1.3 Ajustement de α

On a également ajusté aux moindres carrés le paramètre α du modèle du premier ordre pour les 5 expériences en apport et les 2 expériences en lessivage. Les ajustements obtenus aux vitesses n'améliorent que très légèrement l'adéquation modèle – expérience en apport et en lessivage.

Les valeurs du paramètre α , ajusté, sont données dans le tableau III–17.

En ce qui concerne les expériences en apport, α reste constant aux trois premières vitesses. Pour les vitesses supérieures à $25.17 \cdot 10^{-5}$ m/s, α croît avec la vitesse comme NKEDI–KIZZA et al. (1983) l'avaient déjà observé. Cette augmentation de α correspond aux mauvais ajustements. On peut donc s'attendre à être, pour ces cas, en dehors du domaine de validité de ce modèle.

Pour les expériences en lessivage, on observe la constance de α .

V.2 LE MODELE H.E.L.

Le modèle H.E.L. est un des modèles de transfert de solutés les plus simples. Il est fondé sur l'équation de convection–dispersion. Parmi ses nombreux avantages, ils ne requiert que 2 paramètres : le facteur de retard, R , ou la vitesse si le soluté n'est pas

adsorbé et le coefficient de dispersion apparent, D_a . Il possède des solutions analytiques en écoulement permanent et des solutions numériques en écoulement non permanent. Encore plus simplifié que le modèle du premier ordre, il est intéressant de déterminer les conditions pour lesquelles il peut être utilisé à la place du modèle du premier ordre et donc, à la place du modèle à fonction de forme.

PASSIOURA (1971), RAO et al. (1980), PARKER et VALOCCHI (1986) ont montré que c'est le cas lorsque la taille des agrégats est suffisamment petite par rapport à la vitesse interstitielle. En termes de temps caractéristiques, cette condition requiert que le temps de diffusion dans les zones immobiles ne soit pas trop grand par rapport au temps de transfert dans la phase mobile. Lorsque cette condition de quasi-équilibre est établie, le modèle H.E.L. peut devenir adéquat. Pour des agrégats sphériques, la condition de quasi-équilibre s'écrit :

$$\frac{D_e L}{0.3 a^2 v_m} \geq 1 \approx \frac{t_0}{t_i} > 0.3 \quad (III-29)$$

Seule l'expérience en apport conduite à vitesse de $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s respecte ces conditions. Etant donné l'allure des courbes obtenues aux vitesses plus élevées, il est inutile d'essayer de traiter ces résultats à l'aide du modèle H.E.L.

Le modèle H.E.L. reproduit la courbe expérimentale à condition d'ajuster vitesse et coefficient de dispersion. Dans ce cas, les valeurs obtenues pour la vitesse et le coefficient de dispersion sont respectivement $1.59 \cdot 10^{-5}$ m/s et $1.4 \cdot 10^{-8}$ m²/s, soit une dispersivité de $8.9 \cdot 10^{-4}$ m. Ces deux coefficients effectifs peuvent être reliés aux coefficients du modèle à fonction de forme. Suivant l'analyse de ARIS (1958) et de TURNER (1972), VALOCCHI (1985) a montré que la vitesse effective dans le modèle H.E.L. est reliée à la vitesse dans la phase mobile (modèle à fonction de forme) par :

$$v_{\text{eff}} = \frac{v_m \epsilon_m}{\epsilon_{\text{tot}}} \quad (III-30)$$

où ϵ_{tot} est la porosité totale du milieu, $\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{im}} + \epsilon_m$

Le coefficient de dispersion apparent du modèle H.E.L. s'exprime alors en fonction des paramètres du modèle à fonction de forme à l'aide de la relation suivante :

$$D_a = \frac{D_m \epsilon_m}{\epsilon_{\text{tot}}} + \frac{[1 - (\epsilon_m / \epsilon_{\text{tot}})]^2 (\epsilon_m v_m a)^2}{15 D_e \epsilon_{\text{tot}} \epsilon_{\text{im}}} \quad (III-31)$$

Après calcul, la vitesse effective est trouvée égale à $1.61 \cdot 10^{-5}$ m/s, donc, peu différente de sa valeur après ajustement. Les calculs à l'aide de l'équation III-31 donnent une valeur de 10^{-7} m²/s pour le coefficient de dispersion apparent ce qui est loin du coefficient qui a été ajusté ($1.4 \cdot 10^{-8}$ m²/s). Il faut préciser que ces formules sont valides pour des nombres de Péclet dynamique de colonne élevés ($Pe > 1000$). Ici, l'expérience à $2.67 \cdot 10^{-5}$ m/s correspond à un nombre de Péclet de 515. Apparemment, on ne peut trouver de relation entre les paramètres du modèle H.E.L. et les paramètres du modèle à fonction de forme. Cette petite analyse indique les limites du domaine de validité de ce modèle. Elle souligne aussi le peu d'utilité qu'il présente en milieu agrégé.

En conclusion, il semble que la plus ou moins bonne restitution des courbes expérimentales par le modèle du premier ordre dépende à la fois des rapports t_0/t_i et t_d/t_i . En particulier, d'après les résultats expérimentaux présentés, une multiplication par un facteur 4 à 5 du temps caractéristique de dispersion, t_0 et t_i étant fixés, permet d'améliorer l'accord modèle – expérience.

Il faut aussi noter la bonne restitution des courbes d'élution aux vitesses faibles obtenue avec ce modèle, alors que des écarts ont été observés avec le modèle à fonction de forme. Dans la mesure où nous avons tenté d'expliquer ces écarts par une modification de la dispersion hydrodynamique, il faut considérer le bon accord obtenu en utilisant le modèle du premier ordre avec prudence et ne pas en tirer des conclusions trop optimistes. D'autre part, si les écarts observés sont significatifs, on aperçoit ici les limites à l'utilisation du modèle du premier ordre en tant que modèle d'étude. En effet, celui-ci conduit à conclure à un découplage total des deux contributions alors que le modèle plus détaillé met en évidence une possible interférence.

Cependant, la démarche suivie montre qu'il est possible de mesurer indépendamment des paramètres de transport et qu'une fois injectés dans le modèle, ce dernier peut prédire avec une bonne précision la circulation du soluté.

Enfin, les expériences en lessivage mettent en évidence la limite de validité de tous les modèles envisagés. Lorsque la dispersion du milieu n'est plus gaussienne, soit en raison de contrastes de densité et de viscosité ou, plus généralement, en raison d'hétérogénéités de l'écoulement importantes par rapport à l'échelle du domaine, les modélisations du transfert reposant sur une équation de convection–dispersion sont d'un emploi limité.

CHAPITRE IV

distribution	moyenne (10^{-3} m)	écart type	type
N1	5	0.05	normale
N2	5	0.1	normale
N3	5	0.15	normale
N4	12	0.15	normale
N5	12	0.3	normale
NB1	5	0.2	biaisée
NB2	5	0.3	biaisée
L1	5	0.5	log-normale
L2	5	1.	log-normale
L3	5	1.5	log-normale
L4	5	1.9	log-normale
B	5	0.35	bimodale

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

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

Par souci de simplification évidente, la majorité des auteurs ont représenté sous la forme de paramètres uniques, la distribution des propriétés de transfert. C'est le cas de la dispersion hydrodynamique, la porosité des agrégats et, ce qui nous intéresse plus particulièrement dans ce chapitre, la taille des agrégats. Dans des milieux naturels, la taille des mottes ou des agrégats n'a pas une valeur unique. Elle présente une distribution (PASSIOURA, 1971). Actuellement, cette caractéristique est réexaminée à la lumière des modèles mécanistes récents (RASMUSON, 1985a ; CRITTENDEN et al., 1986 ; FONG et MULKEY, 1989 & 1990). Les différents travaux mettent en évidence les erreurs engendrées, dans certains cas, par l'utilisation d'un rayon moyen à la place de la distribution. Aussi, disposant d'un modèle ayant de telles capacités, nous nous proposons :

1) d'analyser par simulation les effets engendrés par différents types de distributions de tailles d'agrégats sur les courbes d'élution.

2) de déterminer les conditions pour lesquelles un système à tailles d'agrégats distribuées peut être correctement approché par un système à taille unique.

3) de proposer une façon simple de calculer un système à deux classes qui soit raisonnablement équivalent à un système distribué.

I. DISTRIBUTIONS ET DEFINITIONS PRELIMINAIRES

I.1 DESCRIPTION DES DISTRIBUTIONS ET DES CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES

I.1.1 Les distributions

Le tableau IV-1 résume les principales caractéristiques des distributions de tailles d'agrégats utilisées.

De façon similaire à RASMUSON (1985a), trois distributions normales, N1, N2 et N3 de moyenne (μ) égale à $5 \cdot 10^{-3}$ m et d'écart type réduit (σ) respectivement égal à 0.05, 0.1 et 0.15 ont été considérées. Pour étudier des distributions plus étalées, deux autres

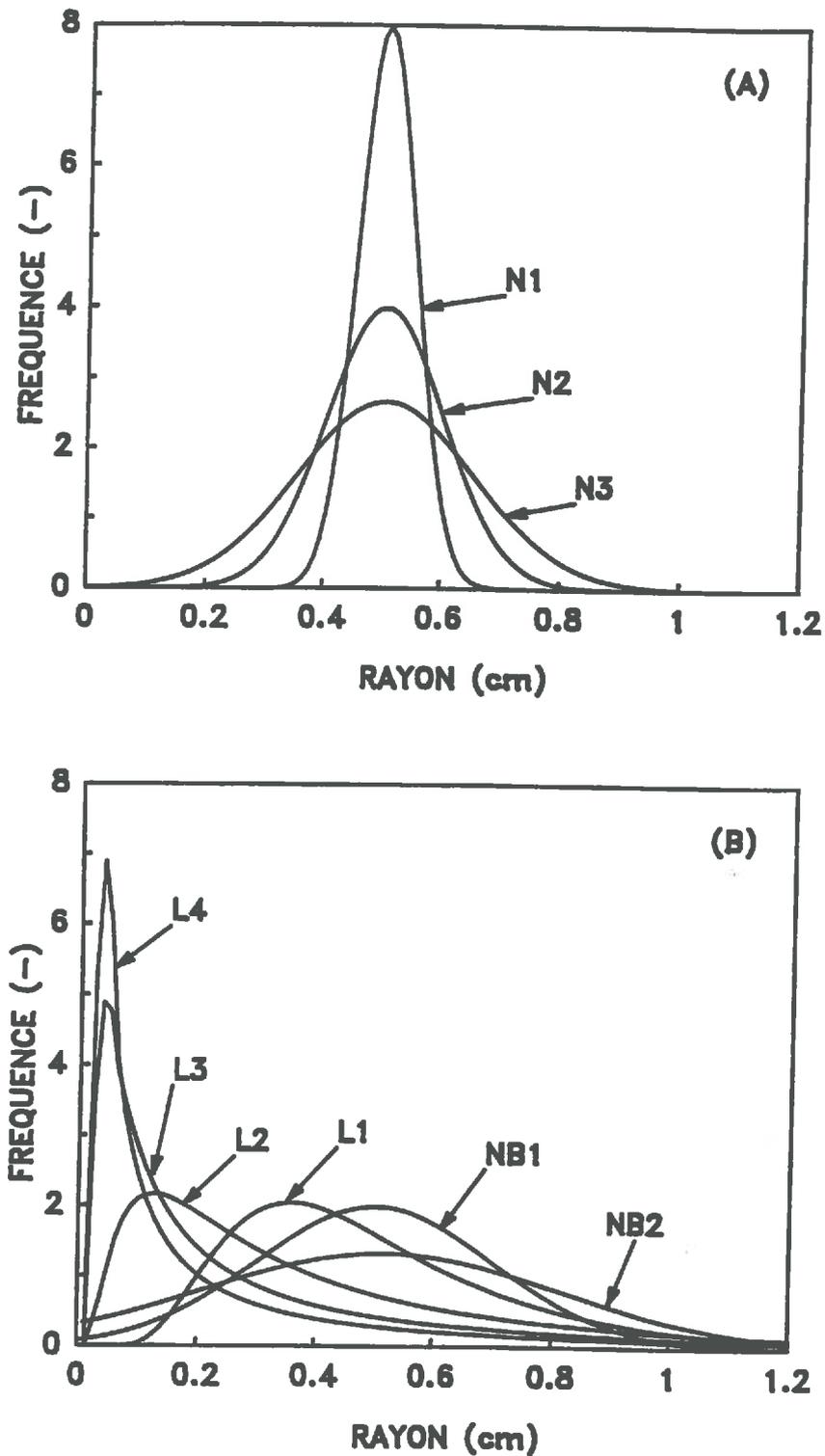


Figure 1 : Fonctions de densité de probabilité. (A) : distributions normales N1, N2 et N3 ; (B) : distributions biaisées NB1 et NB2 et distributions log-normales L1, L2, L3 et L4.

distributions normales ont été utilisées. Elles sont notées N4 et N5, possèdent une moyenne de $1.2 \cdot 10^{-3}$ m et ont respectivement un écart type réduit de 0.15 et 0.3. Des distributions biaisées vers les petits agrégats NB1 et NB2 ont été engendrées en tronquant à 0 des distributions normales de moyenne de $5 \cdot 10^{-3}$ m et d'écart type réduit respectif 0.2 et 0.3. Enfin, quatre distributions log–normales (L1, L2, L3 et L4) de même moyenne (E) que les distributions normales ($5 \cdot 10^{-3}$ m) et d'écarts type respectifs 0.5, 1., 1.5 et 1.9 ont été choisies.

Les distributions discrètes utilisées dans le modèle ont été construites par intégration des distributions continues, elles–mêmes construites à partir des fonctions de densité de probabilité. Les distributions normales sont générées à partir de la fonction de densité de probabilité suivante :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (IV-1)$$

Les distributions log–normales sont générées à partir de la fonction de densité de probabilité suivante :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(x)-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (IV-2)$$

La moyenne E est donnée par $E = \exp(\mu + \sigma^2/2)$ avec $\mu = -0.818, -1.193, -1.818$ et -2.498 pour respectivement $\sigma = 0.5, 1., 1.5$ et 1.9 .

Les fonctions de densité de probabilité relatives aux distributions étudiées sont représentées sur les figures 1A et 1B. On remarque que les distributions log–normales, tout comme les distributions normales biaisées, possèdent une dissymétrie gauche et présentent, par conséquent, une forte proportion de petits agrégats. La surface d'échange totale par unité de volume d'agrégat est de $70 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour les distributions normales (N1, N2, N3). Elle est respectivement de $790 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour NB1 et de $1080 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour NB2. Les distributions log–normales développent les surfaces d'échange les plus grandes. Celles–ci sont de $780, 1660, 2890$ et $3730 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour les distributions L1, L2, L3 et L4. Nous verrons que ces différences entre distributions seront très importantes dans la suite. **La distribution de référence est la distribution de rayon unique égal au rayon moyen.** Elle sera, par la suite, notée N0. Si l'on suppose que tous les agrégats ont même masse volumique, toutes les distributions ont, par construction, le même rayon moyen en poids ($RMOY = 5 \cdot 10^{-3}$ m).

Vitesse (10^{-5} m/s)	0.2778	2.778	27.78	5.556	277.8	1388.9
Tps final (s)	2160000	216000	21600	10800	2160	432
Pe (1)	66.2	43.76	33.33	33.33	33.33	33.33
(-) (2)	23.9	13.89	13.89	13.89	13.89	13.89
α (1)	0.91	1.37	1.8	1.8	1.8	1.8
(10^{-2} m) (2)	2.51	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32

$L=0.6$ m ; $D=0.3$ m ; $\epsilon_m=0.375$ m³/m³ ; $\epsilon_{im}=0.375$ m³/m³; $\epsilon_a=0.6$ m³/m³; $\rho_{im}=1.52 \cdot 10^3$ kg/m³;
 $D_e=11.9 \cdot 10^{-10}$ m²/s.

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

I.1.2 Conditions expérimentales considérées dans les simulations

Lors de l'analyse de sensibilité du modèle présentée au chapitre II, nous avons montré la tendance suivante. Aux vitesses élevées, c'est le transfert interne qui est prépondérant dans la dispersion du signal. En revanche, la dispersion hydrodynamique domine aux vitesses lentes. Il convient donc d'analyser l'effet d'une distribution de tailles dans tous les cas de figures possibles.

La façon la plus simple de tester le modèle pour ces différents régimes de dispersion est de faire varier la vitesse intersticielle. Celle-ci a donc été choisie dans la gamme $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s à $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Cette gamme de vitesses correspond à des cas allant de la validité de l'hypothèse d'équilibre local (vitesses faibles) au non-équilibre physique (vitesses élevées). La dispersivité est calculée à l'aide de la corrélation de PFANNKUCH (1963). FRIED et COMBARNOUS (1971). La dispersivité d'un milieu à distribution de tailles d'agrégats est modifiée par rapport à celle d'un milieu à taille unique du fait même de l'agencement des agrégats (KLOTZ et al., 1980 ; GUENNELON et al., 1982 ; HAN et al., 1985 ; LEMAITRE et al., 1986 ; GAUTHIER et al., 1988) (cf. chapitre I). Malgré ces nombreux travaux, aucune relation claire entre la dispersivité et la distribution de tailles n'est proposée dans la littérature. C'est pourquoi, dans notre étude, le coefficient de dispersion est considéré comme indépendant de la distribution de tailles d'agrégats. Le coefficient de diffusion effectif est pris égal à $1.2 \cdot 10^{-9}$ m²/s. Toutes les valeurs prises pour les autres caractéristiques du milieu poreux (porosités, dimensions de colonne, etc...) ont été inspirées de celles de la littérature (ROBERTS et al., 1987). Les paramètres d'entrée du modèle sont résumés dans le tableau IV-2.

D'après l'analyse de sensibilité faite au chapitre II, dès lors que le transfert externe n'est pas le facteur limitant du transfert, les courbes d'élution varient peu selon qu'on le considère ou non. L'effet du transfert externe n'a donc pas été pris en compte. Par conséquent, le modèle choisi pour engendrer les courbes d'élution est le modèle avec couplage direct.

I.2 DEFINITION DES VARIABLES ET CRITERES RETENUS

Nous définissons, dans ce qui suit, les différentes variables et les critères utilisés pour comparer et analyser les courbes d'élutions obtenues sur des milieux avec distribution de tailles d'agrégats et des milieux avec une taille d'agrégat unique.

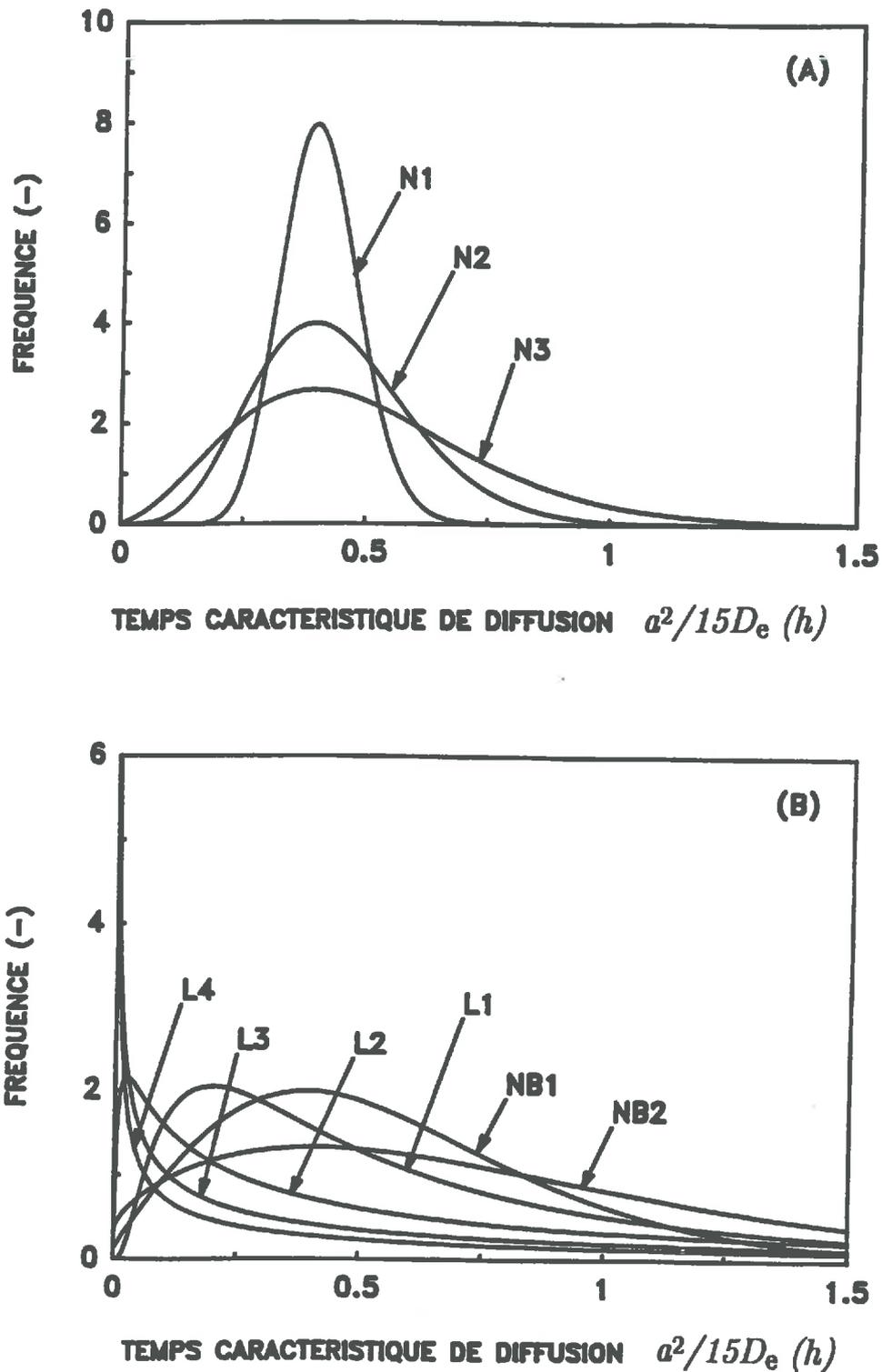


Figure 2 : Distributions des temps caractéristiques de transfert interne. (A) : distributions normales N1, N2 et N3 ; (B) : distributions biaisées NB1 et NB2 et distributions log-normales L1, L2, L3 et L4.

I.2.1 La distribution des temps caractéristiques de diffusion

Nous avons déjà vu au chapitre II que la taille de l'agrégat conditionne la diffusion (cf. chapitre II, §IV.3.1). Le temps caractéristique de diffusion pour un agrégat sphérique est défini par (VILLERMAUX, 1981):

$$t_i = \frac{a_i^2}{15D_e} \quad (IV-3)$$

où a_i est le rayon moyen de la classe i (m).

D_e est le coefficient de diffusion effectif égal à D_0/τ (m^2/s).

D'après cette relation, la distribution des temps caractéristiques de transfert interne est donc plus étalée que celle des rayons et présente une asymétrie plus marquée. Le temps caractéristique de diffusion est un indicateur de la vitesse de saturation des différentes classes d'agrégats. Il est donc intéressant de représenter les distributions de tailles d'agrégats sous la forme de distributions de temps caractéristiques de diffusion. Les figures 2A et 2B illustrent cette nouvelle représentation pour les distributions normales et log-normales. Par rapport aux distributions des rayons, on remarque, pour les distributions normales, l'apparition d'une dissymétrie gauche, due à l'élévation du rayon au carré. La dissymétrie gauche des distributions log-normales est accentuée par la transformation ci-dessus.

I.3.3 Critères de position

Nous avons présenté précédemment la possibilité de traiter la distribution de tailles d'agrégats sous la forme d'une distribution des temps caractéristiques de diffusion. De façon similaire, est défini, pour chaque vitesse, un temps de séjour dans la phase mobile par (SARDIN et al., 1991) :

$$t_0 = \frac{L}{v_m} \quad (IV-4)$$

où L est la longueur de la colonne.

v_m est la vitesse intersticielle.

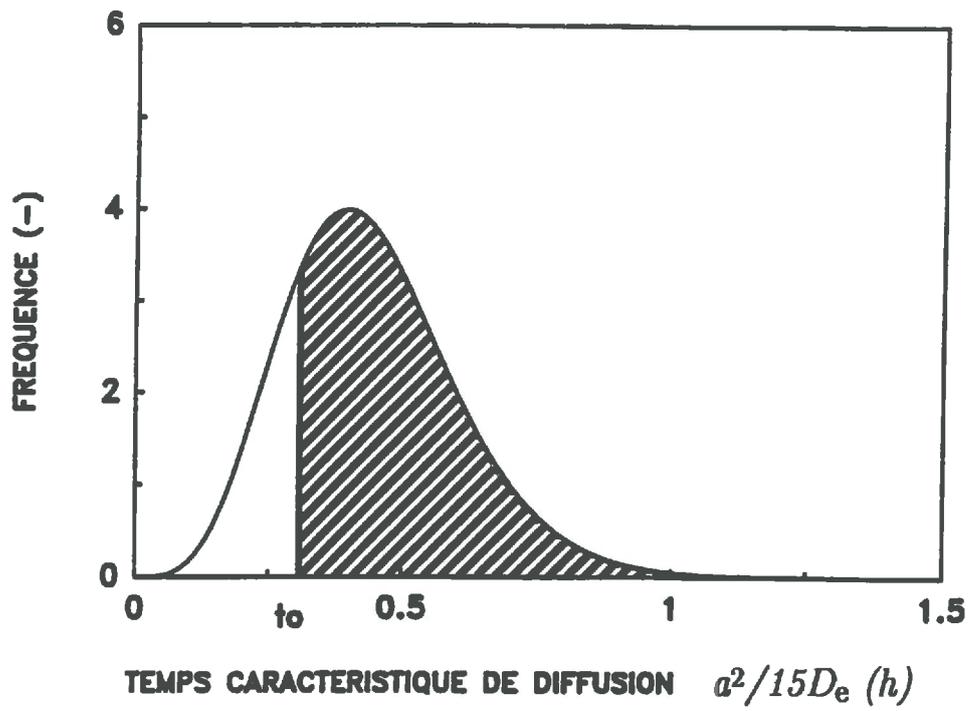


Figure 3 : Représentation schématique (zone hachurée) de la fraction d'agrégats ayant un temps caractéristique de diffusion supérieur à t_0 (A_0).

Dans l'analyse qui suivra, il sera utile de pouvoir situer la vitesse d'écoulement par rapport à la vitesse de diffusion dans la phase immobile. Pour situer le régime de dispersion par rapport à la diffusion, un critère global peut être défini par le rapport suivant:

$$t_0 / \langle t_i \rangle \quad (IV-5)$$

où $\langle t_i \rangle$ est la moyenne de la distribution des temps caractéristiques de diffusion.

L'autre façon de situer le temps de séjour dans la phase mobile par rapport à la distribution des temps caractéristiques de diffusion est de considérer l'aire de la courbe de distribution des temps de diffusion comprise entre le t_0 et le temps de diffusion maximum de la distribution rapportée à l'aire totale de la courbe. Il s'agit, plus explicitement, de la fraction des agrégats qui présentent un temps caractéristique de diffusion supérieur au temps de séjour dans le milieu. Ce rapport, A_0 , est défini par :

$$A_0 = A(t_0)/A = \int_{t_0}^{\infty} D(\tau) d\tau / \int_0^{\infty} D(\tau) d\tau = \int_{t_0}^{\infty} \frac{D(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} D(\tau) d\tau} \quad (IV-6)$$

où $D(\tau)$ est la distribution des temps caractéristiques de diffusion.

A_0 est représenté sur la figure 3 par la surface hachurée rapportée à la surface totale délimitée par la courbe.

1.2.2 La moyenne des écarts quadratiques

La moyenne des écarts quadratiques est un critère d'appréciation de l'écart entre la courbe de référence (calculée avec le rayon moyen de la distribution) et la courbe d'élution calculée avec la distribution de tailles d'agrégats. Cette quantité est définie par la relation discrète suivante :

$$S = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[f_d(t_k) - f_r(t_k) \right]^2 \quad (IV-7)$$

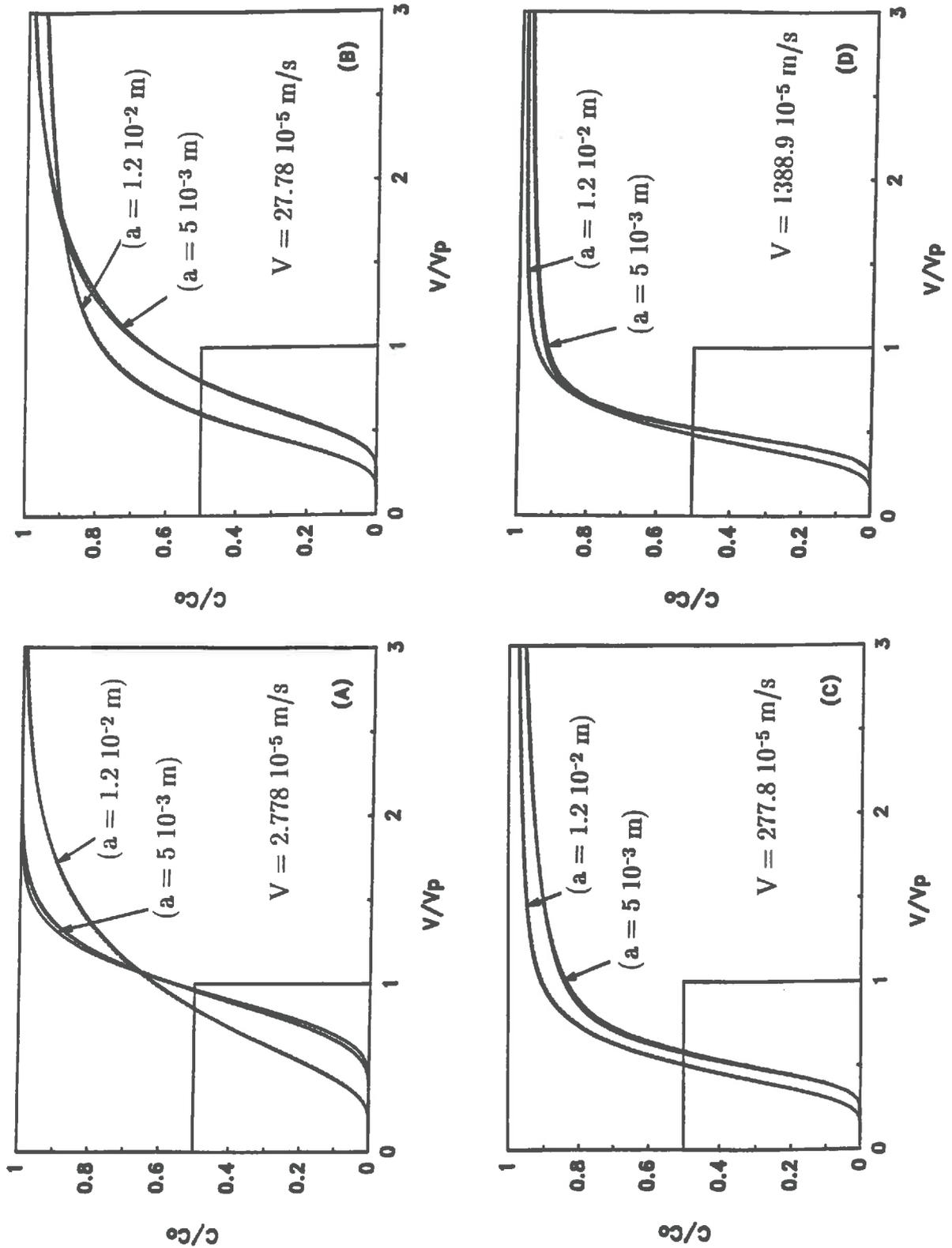


Figure 4 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculées avec les distributions N1, N2, N3, N4 et N5 et courbes de référence N0 (calculées avec le rayon moyen de $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (trait plein) et $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ (tirets)) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{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

N est le nombre de points de la courbe d'élution. $f_a(t_k)$ et $f_r(t_k)$ sont respectivement, la valeur de la courbe d'élution issue de la distribution et la valeur de la courbe d'élution issue du rayon moyen au temps t_k . Dans tous les résultats qui suivent, le même nombre de points, N , a été utilisé avec un espacement régulier des temps t_k .

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

II.1 DISTRIBUTIONS NORMALES

Les figures 4A,B,C,D illustrent les différents types de courbes d'élution pour la distribution moyenne N_0 et les distributions (N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_5) obtenues en réponse à un échelon, pour les vitesses respectives de $2.778 \cdot 10^{-5}$, $27.78 \cdot 10^{-5}$, $277.8 \cdot 10^{-5}$ et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Ces vitesses correspondent à des valeurs de t_0 de 21600, 2160, 216 et 43.2 s. Nous reconnaissons les différents types de courbes présentés dans le chapitre II. A la vitesse la plus faible, la courbe obtenue est symétrique. Elle passe par le point (1, 0.5) et présente une faible dispersion autour de ce point. Au fur et à mesure que la vitesse augmente, la cinétique de transfert de matière (par diffusion) entre la phase mobile et la phase immobile vient déformer la courbe d'élution. Aux vitesses extrêmes, on se retrouve avec des courbes dissymétriques qui passent à gauche du point (1, 0.5) (figures 4C, 4D).

Les figures 4A, 4B, 4C, 4D montrent qu'il n'y a apparemment que très peu d'effet de la distribution quelle que soit la vitesse. Les différences entre les courbes sont très certainement indétectables au laboratoire. Il est surprenant de constater que même la distribution la plus étalée, N_5 , a très peu d'effets. La Distribution des Temps de Séjour (DTS) est une représentation qui fait plus clairement apparaître les écarts. Elle est calculée en dérivant par rapport au temps la réponse à un échelon. La figure 5 présente la DTS correspondant aux courbes présentées sur la figure 4D (vitesse de $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s). Représentées sous cette forme, les distributions ont toujours peu d'effet. Aux autres vitesses, les DTS sont très proches les unes des autres.

Si nous examinons les courbes d'élution (figures 6A,B,C,D) et les DTS (figures 7A,B,C,D) des distributions biaisées (NB_1 , NB_2), nous constatons l'apparition de différences entre celles-ci et la distribution de référence N_0 . L'écart maximal est obtenu avec la distribution NB_2 . Les distributions biaisées possèdent, par construction, des petits agrégats en plus grande proportion que les autres distributions normales. Les effets

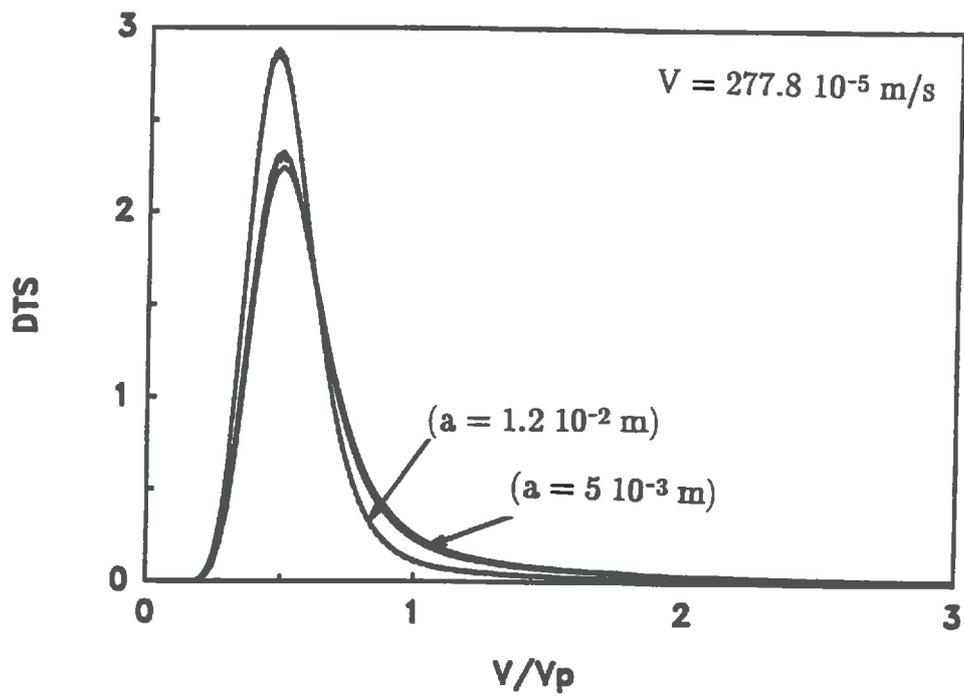


Figure 5 : DTS pour les distributions N1, N2, N3, N4, N5 et N0 à la vitesse de $277.8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

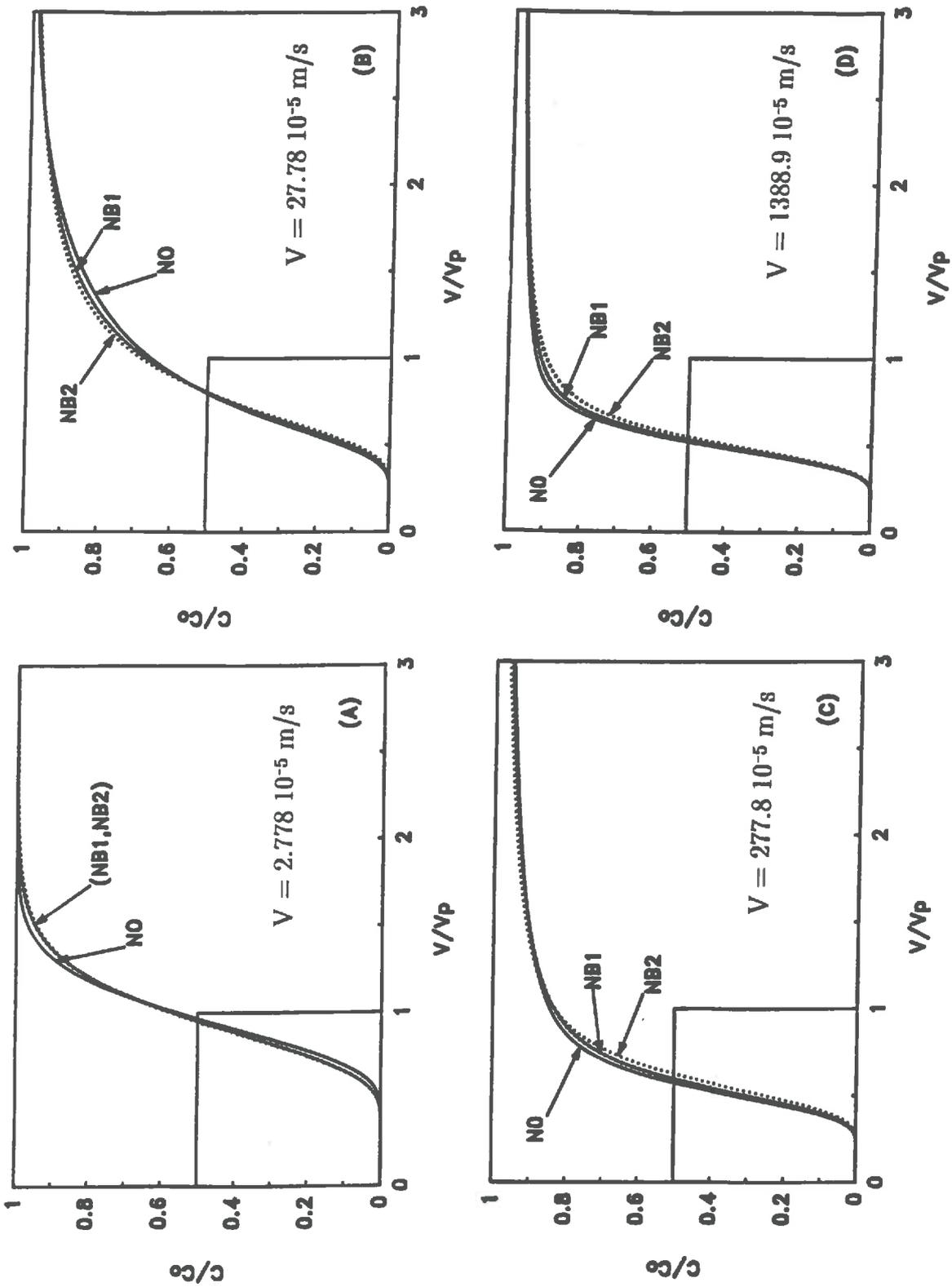


Figure 6 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculées avec les distributions NB1 (tirets), NB2 (pointillés) et courbes de référence N0 (trait plein) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D)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

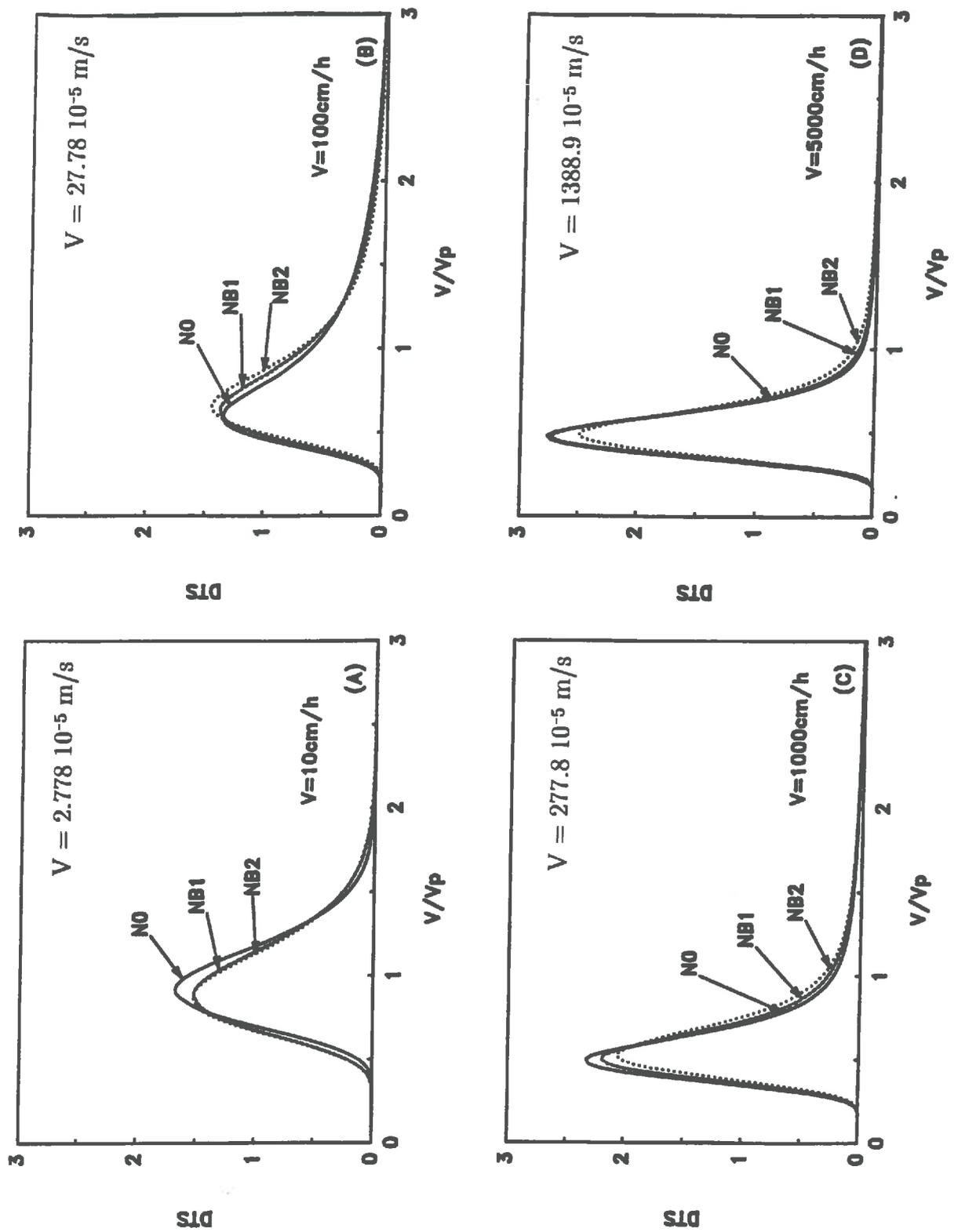


Figure 7 : DTS calculées avec les distributions NB1 (tirets), NB2 (pointillés) et la DTS de référence N0 (trait plein) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

engendrés par cette particularité sont bien connus (RASMUSON, 1985a ; FONG et MULKEY, 1989, 1990). Ils s'expliquent par le raisonnement suivant. Les distributions biaisées possèdent des agrégats dont le rayon est inférieur au rayon moyen. Ces agrégats développent une grande surface d'échange et sont caractérisées par une petite constante de temps, t_i . Ils se saturent, par conséquent, plus rapidement en soluté que les agrégats de rayon égal au rayon moyen. Par rapport à la distribution de référence, le début de l'élution est retardé. La distribution comprend également des agrégats dont le rayon est supérieur au rayon moyen. De surface d'échange plus faible et de constante de temps t_i plus grande, ces agrégats se satureront très lentement en soluté. L'effet de ces classes se fait surtout sentir en fin d'élution, en retardant l'équilibre entre la phase mobile et la phase immobile. Graphiquement, par rapport à la distribution de référence, la queue d'élution est plus prononcée. Cet effet est relativement faible et, probablement, difficilement détectable lors d'expériences de transfert en colonne.

En résumé, il semble donc que les distributions normales, même très étalées, n'aient que peu d'influence sur les courbes d'élution. Toutefois, l'introduction d'un léger biais induit des écarts un peu plus significatifs. Cette première analyse concorde avec celle faite par RASMUSON (1985a). Il remarque que pour des écarts types moyens (inférieurs à l'écart type réduit maximal : $\sigma=0.16$ pour $RMOY=5 \cdot 10^{-3}$ m), l'effet des distributions normales est très faible. Il devient significatif pour des variances élevées conduisant à ce que nous avons appelé des distributions normales biaisées.

II.2 DISTRIBUTIONS LOG-NORMALES

Les figures 8A,B,C,D présentent les courbes d'élution en réponse à un échelon pour les distributions (L1, L2, L3, L4) obtenues aux vitesses de $2.778 \cdot 10^{-5}$, $27.78 \cdot 10^{-5}$, $277.8 \cdot 10^{-5}$ et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Comme on pouvait s'y attendre, les tendances mises en évidence sur les distributions normales biaisées, à savoir, sortie précoce et queue d'élution, sont accentuées dans le cas des distributions log-normales.

A la vitesse la plus faible et comme pour les distributions normales, les courbes calculées avec les différentes distributions, ne sont pas significativement différentes de la courbe de référence (figure 8A). Avec l'augmentation de la vitesse, on observe une inadéquation croissante entre la courbe calculée avec la distribution et la courbe de référence. A la vitesse la plus élevée, l'écart maximal entre les courbes calculées avec les

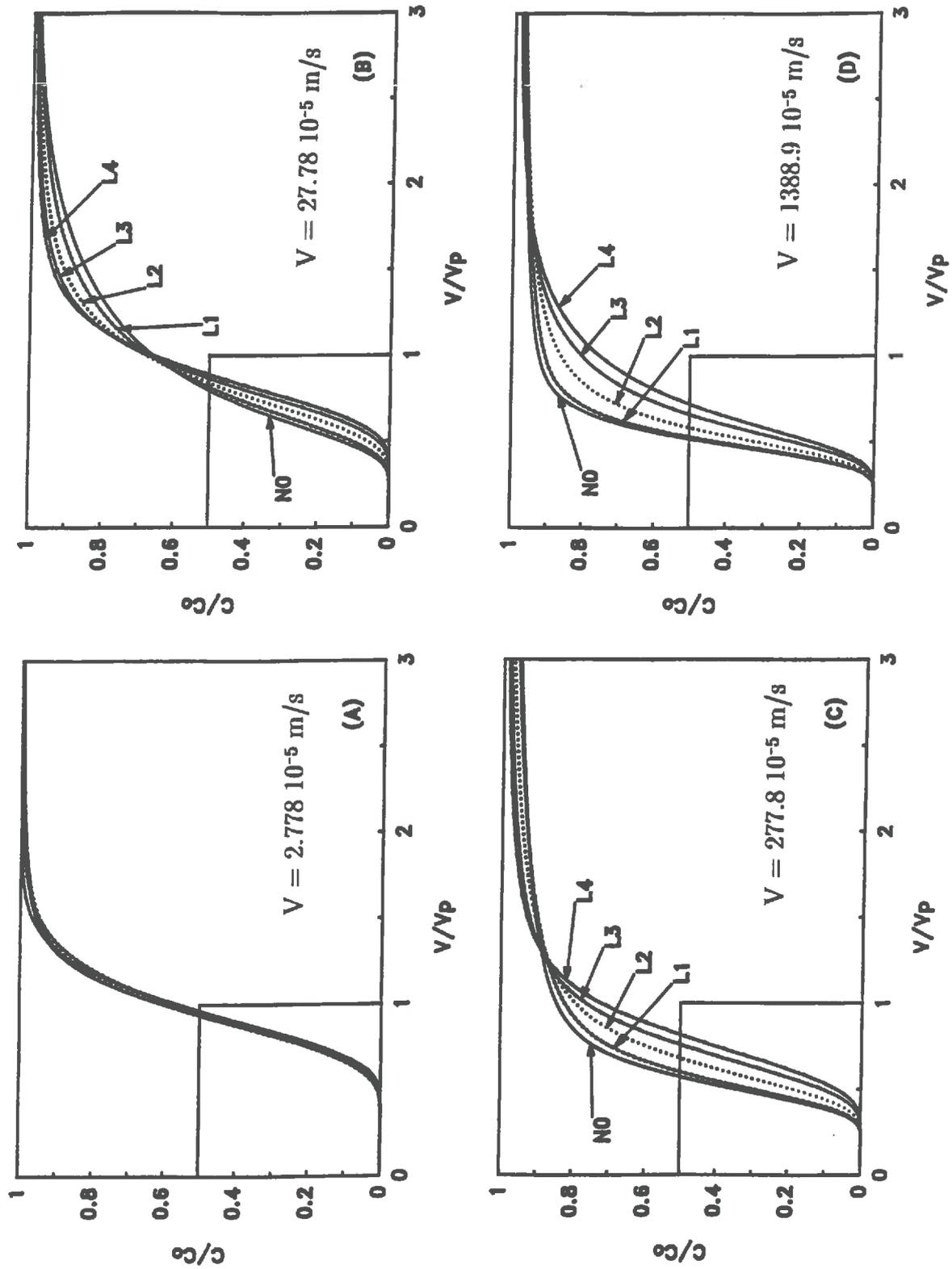


Figure 8 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculées avec les distributions L1, L2, L3 et L4 et courbe de référence (N0) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5} \text{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

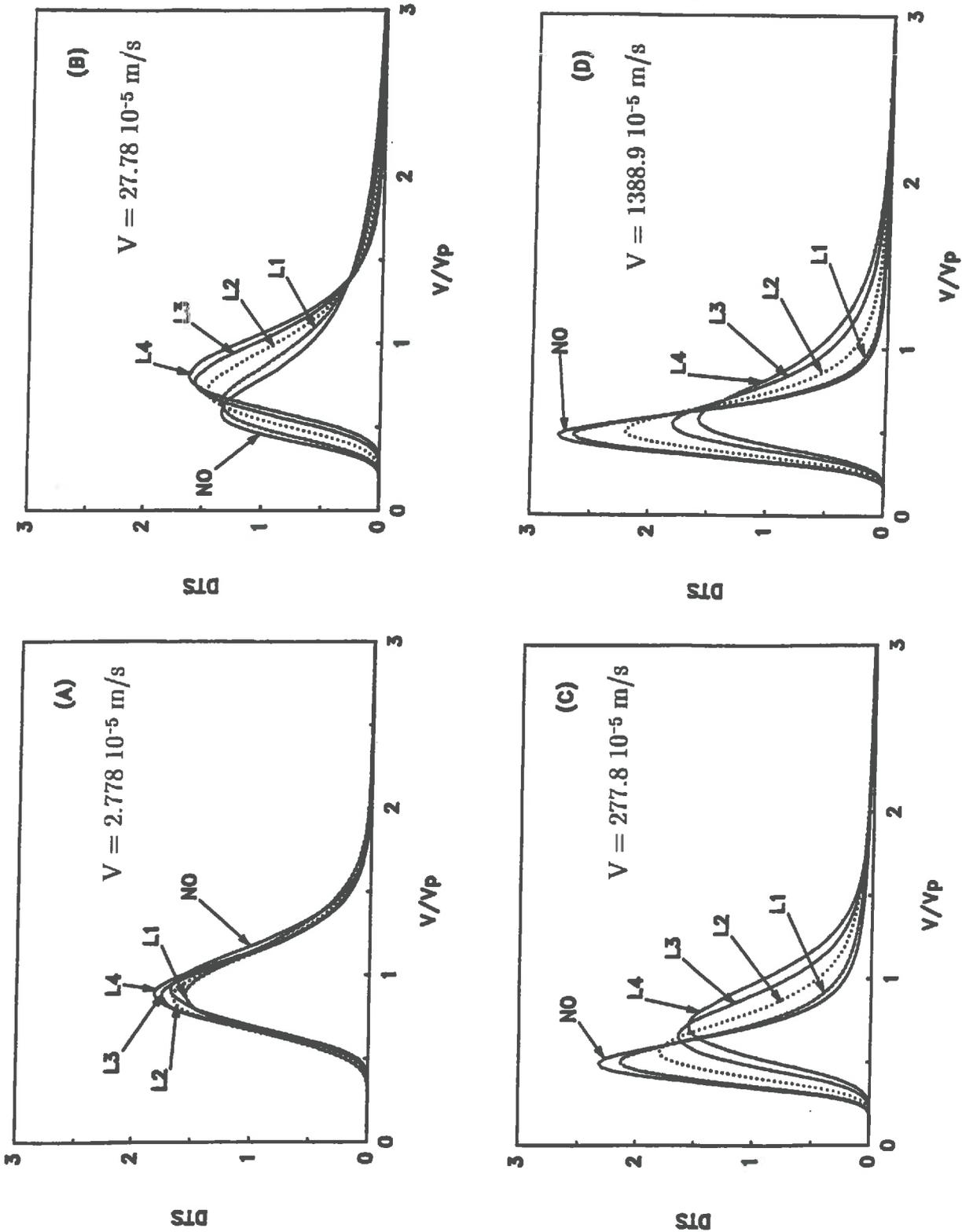


Figure 9 : DTS calculées avec les distributions L1, L2, L3 et L4 et DTS de référence (NO) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

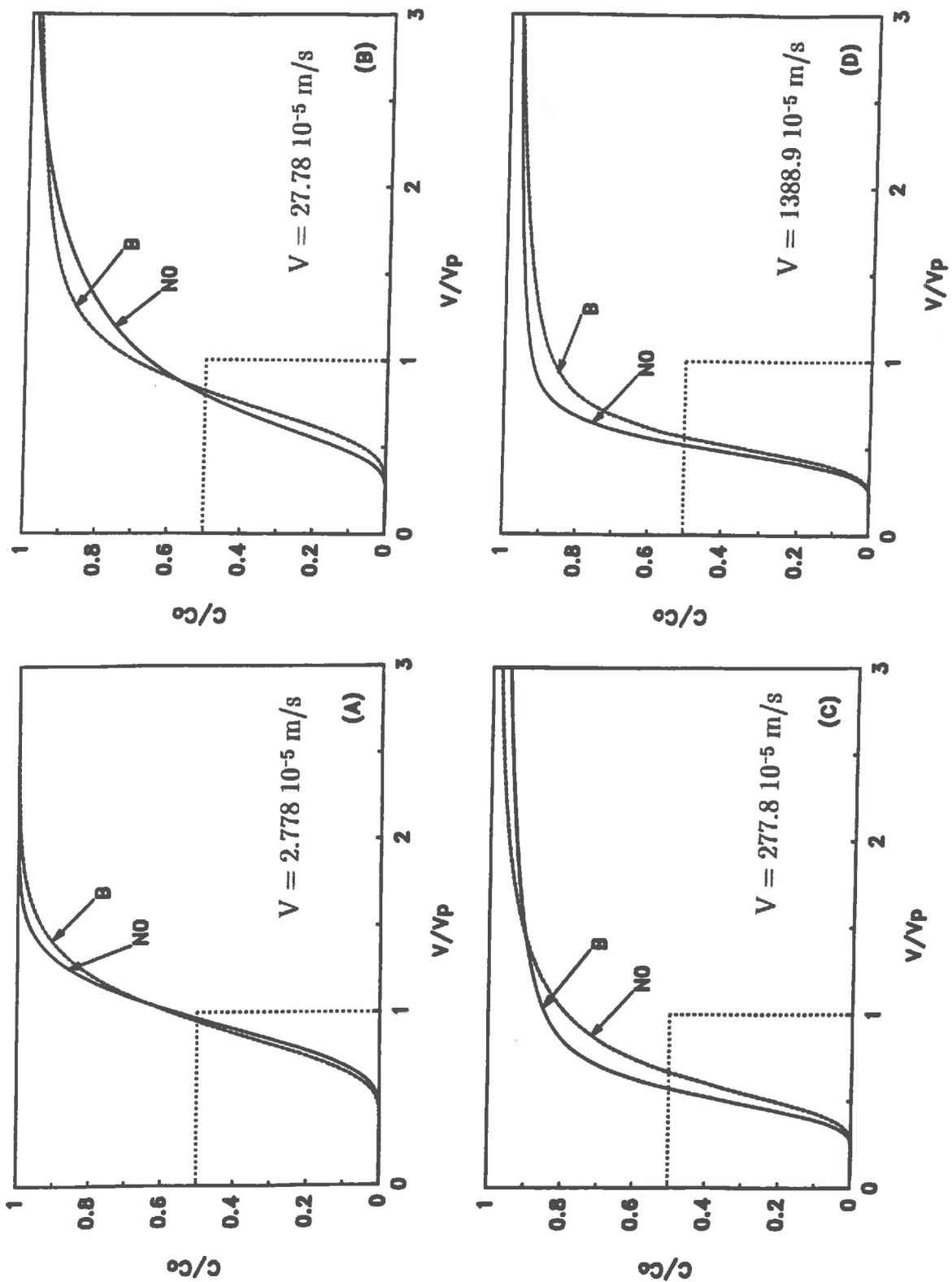


Figure 10 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution bimodale (B) et courbe de référence (NO) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s ; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s.

distributions et la courbe de référence est surtout visible dans la partie intermédiaire de la courbe (figure 8D).

A une vitesse donnée, l'élution est d'autant plus retardée, la montée plus raide et la traînée plus accusée, que la variance de la distribution est importante. La figure 8B résume parfaitement l'effet de l'étalement de la distribution par rapport à la distribution de référence. Le retard à l'élution est dû, ici, à la présence, en grande proportion, d'agrégats de taille inférieure à la taille moyenne. Les retards observés à l'élution augmentent avec la surface d'échange totale.

Les DTS sont présentées sur les figures 9A,B,C,D. Quelle que soit la distribution, le mode des DTS est décalé vers la gauche et les DTS présentent une longue queue lorsque la vitesse augmente. Ce comportement est dû au non-équilibre physique entre la phase immobile contenue dans les agrégats et la phase en écoulement. Plus la distribution est étalée, plus elle comporte de petits agrégats qui retardent le début d'élution et amortissent la queue d'élution. Cependant, lorsque la vitesse croît, le non-équilibre physique concerne des agrégats de plus en plus petits. Cela explique le décalage de la courbe vers la gauche (figure 9D).

Des conclusions semblables ressortent des travaux de RASMUSON (1985a). Des déviations plus importantes sont observées avec les distributions log-normales d'autant plus qu'elles sont étalées et que le temps de séjour du soluté dans le milieu est court (vitesse élevée).

II.3 DISTRIBUTIONS PLURIMODALES

Outre les distributions précédentes, nous avons considéré, plus simplement, une distribution bimodale de rayon moyen en poids égal à $5 \cdot 10^{-3}$ m. Cette distribution présente une "classe" d'agrégats (50%) de rayon de $1.5 \cdot 10^{-3}$ m et une "classe" d'agrégats (50%) de rayon de $8.5 \cdot 10^{-3}$ m. Les temps caractéristiques de diffusion respectifs sont de 126 s et de 4032 s. Les courbes d'élution et leur DTS associées obtenues pour le rayon moyen (N0) et cette distribution bimodale (B) sont illustrées par les figures 10A,B,C,D et 11A,B,C,D. Ces courbes montrent, à l'évidence, l'effet non négligeable engendré par une distribution aussi simple, peu étalée et parfaitement symétrique. Il est à remarquer que ce type de distribution induit des courbes ressemblant fort aux courbes résultant des distributions log-normales. Cette similitude indiquerait qu'une simple distribution à deux sites pourrait

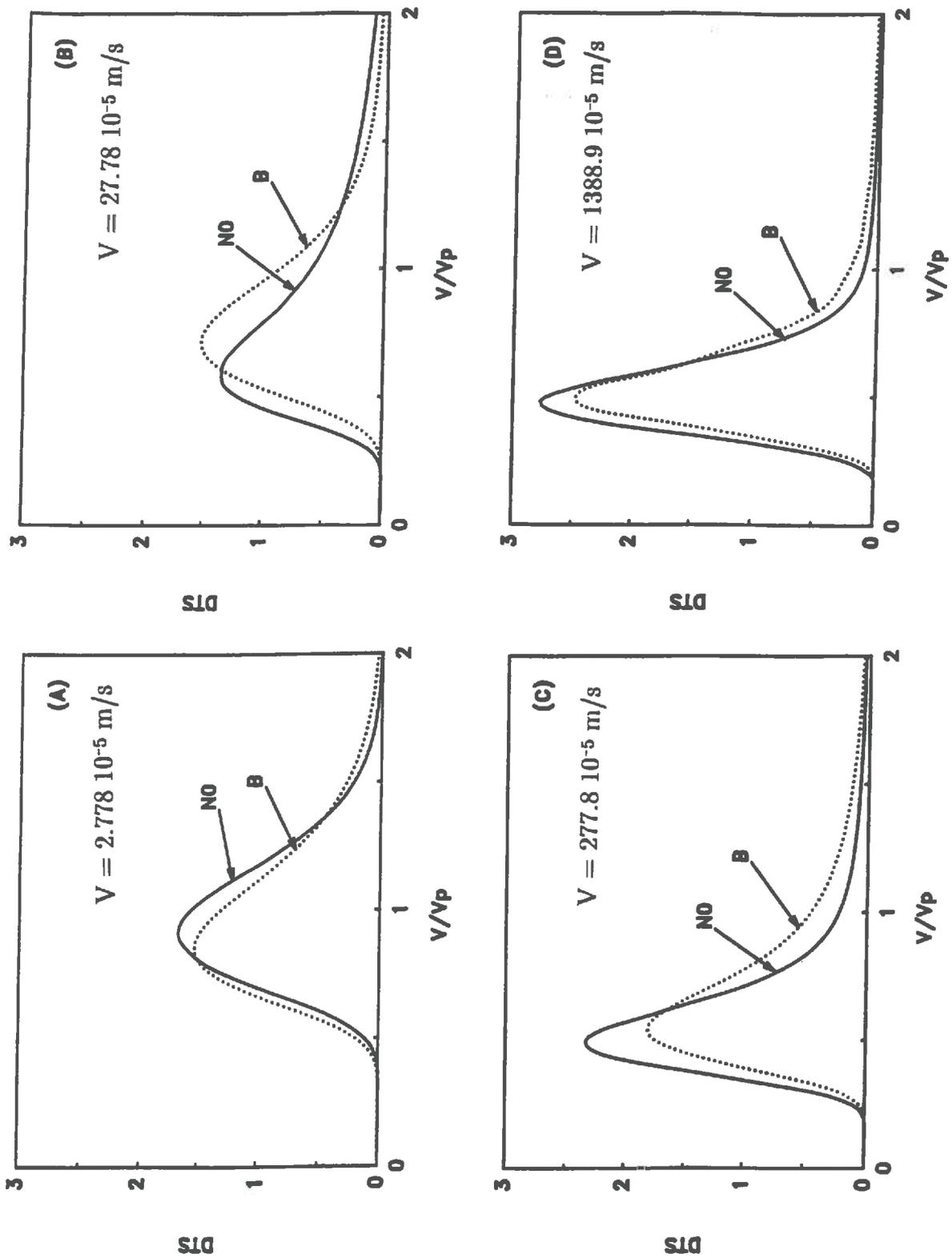


Figure 11 : DTS calculée avec la distribution (B) et DTS de référence (NO) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $277.8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (D) : $1388.9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

être utilisée à la place de distributions continues, à condition de trouver des proportions et des rayons adéquats, pour chaque distribution réelle envisagée.

II.4 PREMIERES CONCLUSIONS

Cette analyse qualitative a montré :

- 1) Un effet insignifiant des distributions normales sur les courbes d'élution, ceci, quelle que soit la vitesse et quel que soit l'étalement de la distribution.
- 2) Un effet sensible induit par les distributions normales biaisées vers les petits agrégats. Il est d'autant plus marqué que la distribution est biaisée.
- 3) Un effet très marqué par les distributions log–normales et les distributions plurimodales.
- 4) On observe que l'influence de la distribution varie selon la vitesse. En particulier, à la vitesse la plus faible, aucune des distributions étudiées ne se distingue de la courbe de référence.

En fait, tous ces cas s'interprètent en terme de compétition entre la dispersion hydrodynamique et le transfert interne. Ces conclusions suggèrent de passer à une analyse quantitative fondée sur une comparaison entre le temps de séjour et le temps caractéristique de diffusion.

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

Une mesure de l'adéquation entre la courbe de référence et les courbes issues des différentes distributions est réalisée soit, par le calcul de la moyenne des écarts quadratiques soit, par la comparaison des moments centrés d'ordre 2 des courbes d'élution.

III.1 DISTRIBUTIONS NORMALES

Pour des vitesses inférieures à $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s, les moments centrés d'ordre 2 des

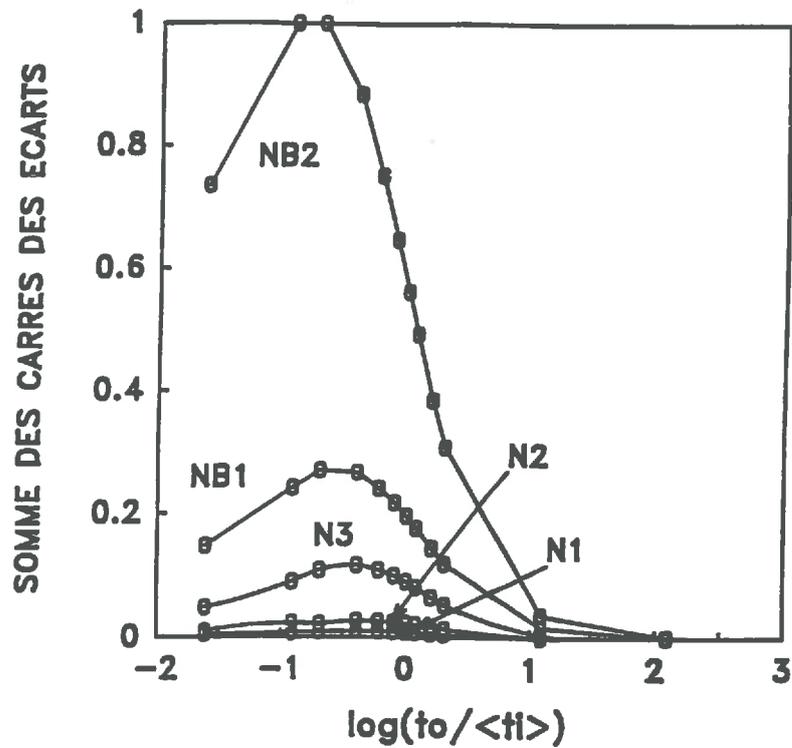


Figure 12 : Moyenne des écarts quadratiques en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ pour les distributions N1, N2, N3, NB1, NB2. Les valeurs ont été réduites par rapport à la plus grande.

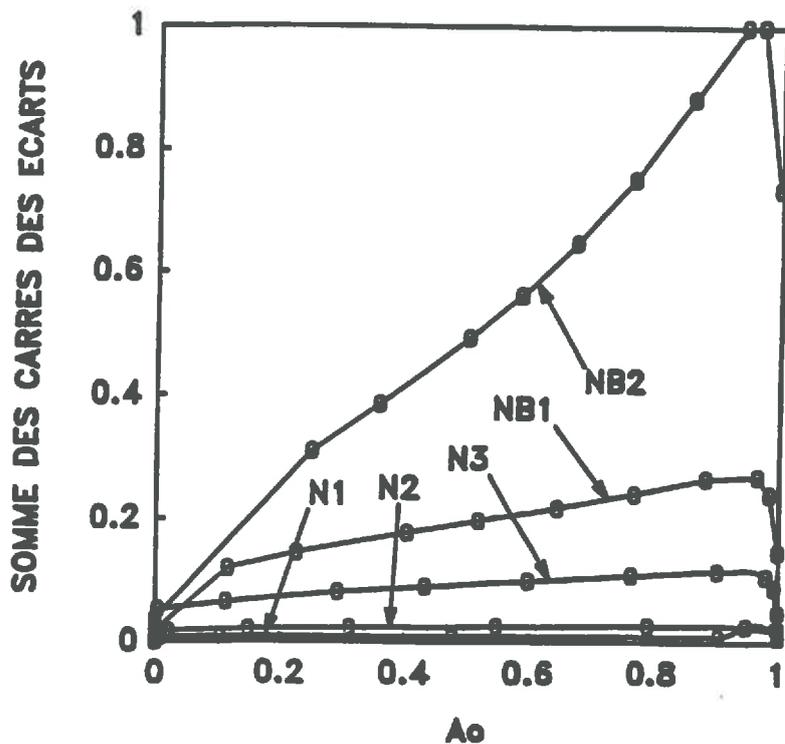


Figure 13 : Moyenne des écarts quadratiques en fonction de la fraction d'agrégats ayant un temps caractéristique de diffusion supérieur à t_0 (A_0) pour les distributions N1, N2, N3, NB1, NB2. Les valeurs ont été réduites par rapport à la plus grande.

courbes calculées avec les diverses distributions et avec le rayon moyen ne varient jamais de plus de 10%. A la vitesse de $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s, on observe une variation de 30%. De si faibles variations ne sont pas mesurables au laboratoire car elles sont de l'ordre du bruit sur les données.

La figure 12 représente, pour les trois distributions normales (N1, N2, N3) ainsi que pour les deux distributions biaisées (NB1, NB2), la moyenne des écarts quadratiques (réduite par rapport à sa valeur maximale) en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ où $\langle t_i \rangle$ est la moyenne des temps caractéristiques de diffusion interne. Les distributions normales non-biaisées ont visiblement peu d'effet. La moyenne des écarts quadratiques est toujours très petite. Cependant, on peut remarquer qu'elle augmente avec l'étalement de la distribution.

Les distributions normales biaisées présentées sur la figure 12 ont un effet significatif. Par rapport aux distributions normales vraies (variance inférieure à 0.16), la moyenne des écarts quadratiques est alors multipliée par 7 pour NB1 et par 25 pour NB2. De plus, on remarque que la position du maximum d'inadéquation est fonction de la distribution. Plus celle-ci est biaisée, plus son maximum est atteint pour des rapports $t_0/\langle t_i \rangle$ petits c'est-à-dire des vitesses élevées. Le maximum d'inadéquation est obtenu pour des valeurs de t_0 telles que $-1 < \log(t_0/\langle t_i \rangle) < 0$ ou encore pour des t_0 compris entre $[\langle t_i \rangle/10, \langle t_i \rangle]$. Le critère de PASSIOURA (1971) sur la validité de l'équilibre local est de la forme $t_i \leq (9t_0\epsilon/\epsilon_{im})/10$. Dans notre cas, l'hypothèse d'équilibre physique est valide pour les agrégats dont le t_i vérifie $t_i \leq 9t_0/5$. Les valeurs de t_0 et de $\langle t_i \rangle$ telles que $-1 < \log(t_0/\langle t_i \rangle) < 0$ correspondent donc à une grande proportion de classes d'agrégats en état de non-équilibre physique. A l'inverse, lorsque t_0 est supérieur à $10\langle t_i \rangle$ ($\log(t_0/\langle t_i \rangle) > 1$), la majeure partie des classes est en condition d'équilibre physique avec la phase mobile. D'après la figure 12, la moyenne des écarts quadratiques est alors très petite

La représentation de la moyenne des écarts quadratiques réduite en fonction de la fraction d'aire à droite du t_0 est utilisée sur la figure 13. Plus quantitative que la précédente, cette représentation prend en compte la distribution des temps caractéristiques de diffusion par rapport au temps de séjour dans la colonne. Pour toutes les distributions, un maximum d'inadéquation avec la courbe de référence est atteint pour une fraction d'aire comprise entre 90% à 95%, c'est-à-dire quand 90% à 95% des agrégats ont un t_i supérieur à t_0 . Cette zone correspond à une gamme de vitesses élevées allant de $55.56 \cdot 10^{-5}$ m/s à $277.8 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Lorsque la fraction d'aire à droite du t_0 diminue (vitesse décroissante), la moyenne des écarts quadratiques diminue (figure 13). Ceci s'explique par le fait que de plus en plus

d'agrégats ne sont plus limitants vis-à-vis de la diffusion (en état d'équilibre physique). Corrélativement, c'est la dispersion hydrodynamique qui va devenir le facteur primordial du transfert.

Lorsque la fraction d'aire à droite est proche de 100% (A_0 proche de 1, vitesse croissante), on note une diminution brutale de la moyenne des écarts quadratiques pour les distributions NB1 et NB2 (figure 13). Cette décroissance de la moyenne des écarts quadratiques peut être considérée comme un artefact. Physiquement, elle pourrait s'expliquer. Pour des valeurs de A_0 proches de 1, la grande majorité des agrégats est en condition de non-équilibre physique, tout comme le rayon moyen. Cette zone correspond aussi à la prépondérance du transfert interne sur la dispersion hydrodynamique. L'effet de la distribution des temps de diffusion tend à disparaître. Rien n'empêche alors à ce que la somme des carrés entre la courbe issue de la distribution et la courbe de référence, diminue. Une autre explication à cette observation est que celle-ci n'est pas indépendante du critère quantitatif choisi. Les courbes d'élution correspondant à ces vitesses se caractérisent par une montée très raide et un long plateau (figure 8D). Le plateau est peu différent entre la courbe de référence et la courbe calculée avec la distribution. Les seuls écarts importants contribuant significativement à la moyenne des écarts quadratiques, sont situés au niveau de la montée. Lorsque la vitesse augmente, le début de la courbe est de plus en plus court et très similaire pour toutes les configurations. On peut facilement imaginer que la moyenne des écarts quadratiques commence à diminuer au-delà d'une certaine vitesse.

De l'analyse qui précède, on peut retenir les points suivants :

Les critères quantitatifs mettent en évidence une variation de l'influence de la distribution de tailles d'agrégats avec la vitesse.

Lorsque la dispersion hydrodynamique est le facteur essentiel de la dispersion du signal, ce qui peut se traduire par une vitesse faible, un rapport $t_0/\langle t_i \rangle$ très grand ou une fraction d'aire A_0 proche de 0, il existe une bonne adéquation entre la courbe calculée avec une distribution normale et la courbe de référence.

En régime de transfert interne très limitant c'est-à-dire aux vitesses élevées, aux rapports $t_0/\langle t_i \rangle$ très petits ou aux fractions d'aire A_0 proches de 1, les courbes obtenues avec les différentes distributions, NB2 exceptée, sont peu différentes de la courbe de référence.

Entre ces deux régimes extrêmes, l'adéquation se détériore d'autant plus que la distribution est étalée et surtout d'autant plus qu'elle est biaisée. Le maximum d'inadéquation est obtenu pour toutes les distributions, lorsque 90 à 95% des agrégats ont un temps caractéristique de diffusion supérieur au temps de séjour dans le milieu.

En valeur absolue, cette tendance est peu marquée. De ce fait, nous pouvons

considérer que, même pour les distributions biaisées, la courbe de référence constitue une approximation acceptable de la courbe calculée avec les distributions.

III.2 DISTRIBUTIONS LOG-NORMALES

Comme l'étude qualitative le montrait déjà, l'effet des distributions log-normales est très marqué. Alors que les moments centrés d'ordre 2 diffèrent peu d'une distribution à une autre pour les vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$ et de $2.778 \cdot 10^{-5}$ m/s, ils peuvent présenter des variations très importantes aux vitesses élevées. Les moments centrés réduits d'ordre 2 sont donnés dans le tableau IV-3.

La moyenne des écarts quadratiques réduite est présentée sur la figure 14 en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$. On note que la distribution L1 présente une moyenne des écarts quadratiques relativement faible, par rapport aux distributions L2, L3 et L4. Les distributions log-normales n'ont presque aucun effet tant que t_0 est supérieur à $10\langle t_i \rangle$. Avec l'étalement de la distribution, la moyenne des écarts quadratiques croît considérablement lorsque $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ diminue (vitesse croissante). Elle passe de 10^{-2} pour L1 à 1 pour L4. On note que plus la distribution est étalée, plus le maximum est atteint pour des rapports t_0/t_i petits c'est-à-dire des vitesses élevées (figure 14). L'augmentation de l'étalement de la distribution correspond à l'ajout d'agrégats de plus en plus petits. Pour être en non-équilibre physique, ces agrégats nécessitent une vitesse plus élevée. Par conséquent, ces classes requièrent des vitesses plus élevées pour accroître la moyenne des écarts quadratiques.

D'après la figure 15, les distributions commencent à avoir une influence sur les courbes d'élution lorsque 40% à 50% des agrégats ont un temps caractéristique de diffusion supérieur à t_0 . Le maximum d'inadéquation est obtenu lorsque 90% des agrégats ont un t_i supérieur à t_0 . L'augmentation avec A_0 de la somme des carrés des écarts s'explique par le fait que diminuer t_0 (augmenter la vitesse) revient à augmenter la proportion d'agrégats en non-équilibre physique. La somme des carrés des écarts croît avec la vitesse. L'explication de sa légère décroissance pour des valeurs de A_0 supérieures à 90% a déjà été donnée (cf. §III.1).

Vitesse (10^{-5} m/s)	0.2778	2.778	27.78	55.56	277.8	1388.9	
$\sigma=0.5$	(1)	0.0342	0.0855	0.3130	0.3882	0.3756	0.2186
	(2)	0.0333	0.0765	0.3610	0.5104	0.3527	0.1759
	(3)	0.0346	0.0857	0.4237	0.5306	0.3167	0.1577
	(4)	0.0341	0.0798	0.3164	0.4631	0.4129	0.2130
$\sigma=1.$	(1)	0.0381	0.0973	0.2298	0.2706	0.3132	0.2579
	(2)	0.0333	0.0765	0.3610	0.5104	0.3527	0.1759
	(3)	0.0381	0.1254	0.5302	0.4705	0.2356	0.1181
	(4)	0.0363	0.0770	0.2271	0.3331	0.5216	0.3309
$\sigma=1.5$	(1)	0.0416	0.0926	0.1688	0.1935	0.2398	0.2455
	(2)	0.0333	0.0765	0.3610	0.5104	0.3527	0.1759
	(3)	0.0457	0.1978	0.4789	0.3642	0.1786	0.0905
	(4)	0.0360	0.0684	0.1510	0.1996	0.4234	0.5023
$\sigma=1.9$	(1)	0.0421	0.0820	0.1363	0.1545	0.1946	0.2354
	(2)	0.0333	0.0765	0.3610	0.5104	0.3527	0.1759
	(3)	0.0476	0.2131	0.4566	0.3479	0.1705	0.0866
	(4)	0.0354	0.0614	0.1134	0.1378	0.2651	0.4976

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

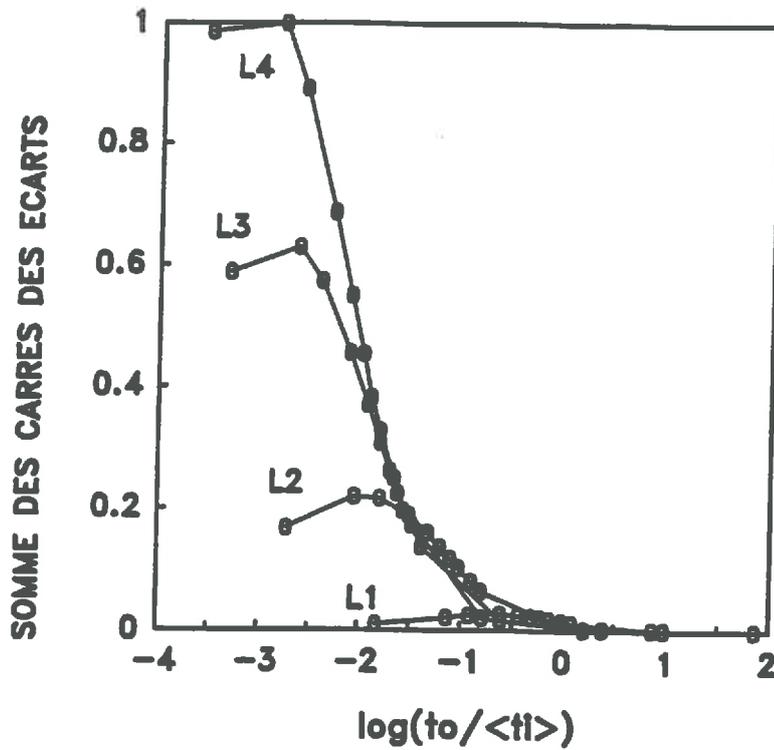


Figure 14 : Moyenne des écarts quadratiques en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ pour les distributions L1, L2, L3 et L4. Les valeurs ont été réduites par rapport à la plus grande.

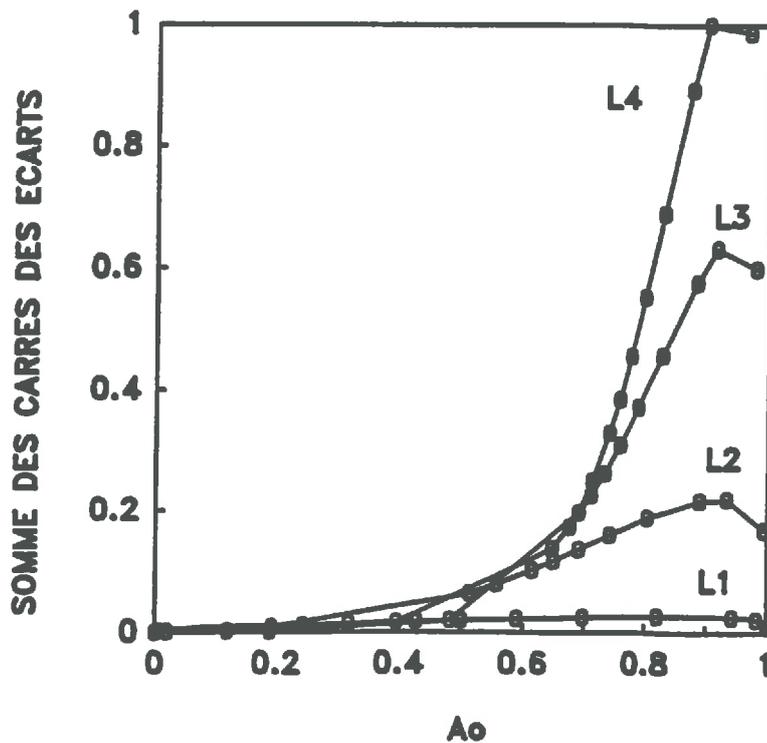


Figure 15 : Moyenne des écarts quadratiques en fonction de la fraction d'agrégats ayant un temps caractéristique de diffusion supérieur à t_0 (A_0) pour les distributions L1, L2, L3 et L4. Les valeurs ont été réduites par rapport à la plus grande.

III.3 CONCLUSIONS

Il ressort de l'étude quantitative que les distributions normales présentent toute une bonne adéquation avec la courbe de référence. Dès qu'un biais est introduit l'adéquation avec la courbe de référence se détériore. Le biais est maximal pour la distribution log-normale la plus étalée. La dissymétrie de la distribution semble être une des caractéristiques qui induit le plus d'effet au niveau des courbes d'élution. Nous avons vu que l'influence de la distribution se ramène toujours à la position du temps de séjour du soluté dans le milieu, t_0 , par rapport à la distribution des temps caractéristiques de diffusion, t_i . Pour une vitesse fixée, les distributions peuvent être considérées comme formées (1) d'une classe d'agrégats pour lesquels l'hypothèse d'équilibre local est valide et (2) d'une classe où les agrégats sont en condition de non-équilibre physique. Cette schématisation conduit à se poser la question de l'existence d'un rayon moyen pouvant approcher les distributions. Pour les distributions normales, le rayon moyen (de construction) étant déjà en soi une valeur raisonnablement bonne, on peut espérer approcher la distribution à l'aide d'un rayon unique. Qu'en est-il, par contre, des distributions normales biaisées et surtout des distributions log-normales? Existe-t-il un rayon moyen? Si oui, comment varie-t-il avec les caractéristiques de l'écoulement?

IV. EXISTENCE DE CARACTERISTIQUES MOYENNES

IV.1 DESCRIPTION DE LA DEMARCHE ADOPTEE

Dans ce qui suit, nous nous posons le problème de l'existence de "rayon moyen" permettant de restituer le comportement obtenu avec une distribution de tailles d'agrégats. Les courbes d'élution précédentes simulées avec les diverses distributions et pour différentes vitesses sont utilisées comme des courbes "expérimentales". Le modèle, utilisé en inversion, ajuste sur ces données un rayon unique au sens des moindres carrés.

IV.2 DEFINITION DES RAYONS MOYENS CLASSIQUEMENT PROPOSES

Nous nous proposons dans ce paragraphe de définir différents rayons moyens rencontrés dans la littérature. Certains ont une signification physique et pourront être comparés au rayon ajusté.

IV.2.1 Rayon moyen de la distribution

C'est le rayon moyen obtenu par la pondération la plus simple. Il est défini par :

$$RMOY = \sum_1 p_i a_i \quad (IV-8)$$

où a_i est la rayon des agrégats de la classe i .
 p_i est le pourcentage en poids de la classe i .

Le rayon moyen d'une distribution normale est confondu avec la médiane de la distribution (50% des effectifs de part et d'autre). Celui d'une distribution log-normale est plutôt situé vers les petites classes.

IV.2.2 Rayon quadratique moyen

PASSIOURA (1971) a proposé de remplacer une distribution de tailles par un rayon quadratique moyen ("mean squared radius"), RQM , défini par :

$$RQM = \left[\sum_1 a_i^2 p_i \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV-9)$$

Le même rayon a été retrouvé par FONG et MULKEY (1990) en égalisant les variances des pics des courbes d'élution obtenues avec un rayon moyen et une distribution.

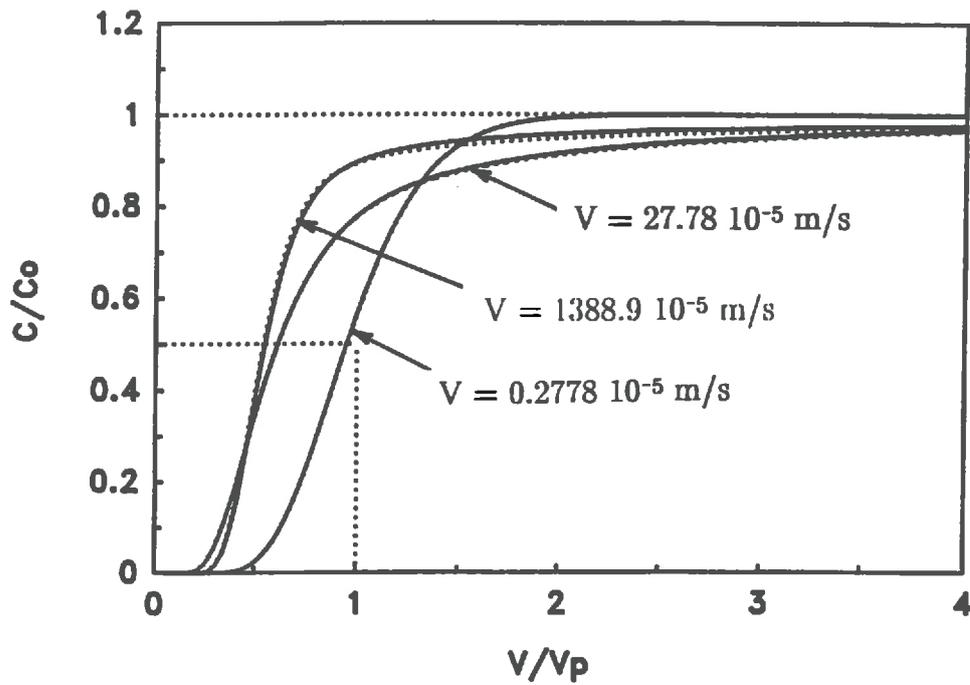


Figure 16 : Courbe d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution N5 (trait plein) et courbe issue de l'ajustement du rayon (pointillés) pour les vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ et $1388.9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

IV.2.3 Rayon pondéré par le volume des agrégats

KLOTZ et al. (1980), HAN et al. (1985) ont utilisé un rayon moyen pondéré par le volume ("volume average radius") obtenu à l'aide de l'expression:

$$RVM = \frac{4}{\sum_1 p_i/a_i} \quad (IV-10)$$

IV.2.4. Rayon pondéré par le rapport surface/volume des agrégats

On peut également définir un rayon moyen fondé sur l'égalité entre la surface d'échange développée par la distribution et celle d'un agrégat équivalent. Il s'écrit :

$$RMSE = \frac{\mathcal{S}}{S} = \frac{\mathcal{S}}{\sum_1 p_i S_i} \quad (IV-11)$$

où S est la surface d'échange totale développée par la distribution
 $S_i = \mathcal{S}/a_i$ est la surface d'échange développée par les agrégats de la classe i .

IV.3 AJUSTEMENT D'UN RAYON UNIQUE – DISTRIBUTIONS NORMALES

Nous n'évoquons que brièvement le cas des distributions normales qui, nous l'avons mentionné, ont peu d'influence sur les courbes d'élution.

Pour une distribution normale non biaisée, les courbes issues des distributions sont, pour la gamme des vitesses étudiées, peu différentes de la courbe calculée avec le rayon moyen. La figure 16 illustre les ajustements obtenus aux vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$, $27.78 \cdot 10^{-5}$ et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s pour la distribution la plus étalée, N5. Sur la base des critères quantitatifs, on peut considérer que tous les cas de figure peuvent être approchés à l'aide du rayon moyen de la distribution de référence. Les ajustements obtenus confirment que l'utilisation d'un rayon unique constitue une source d'erreur admissible.

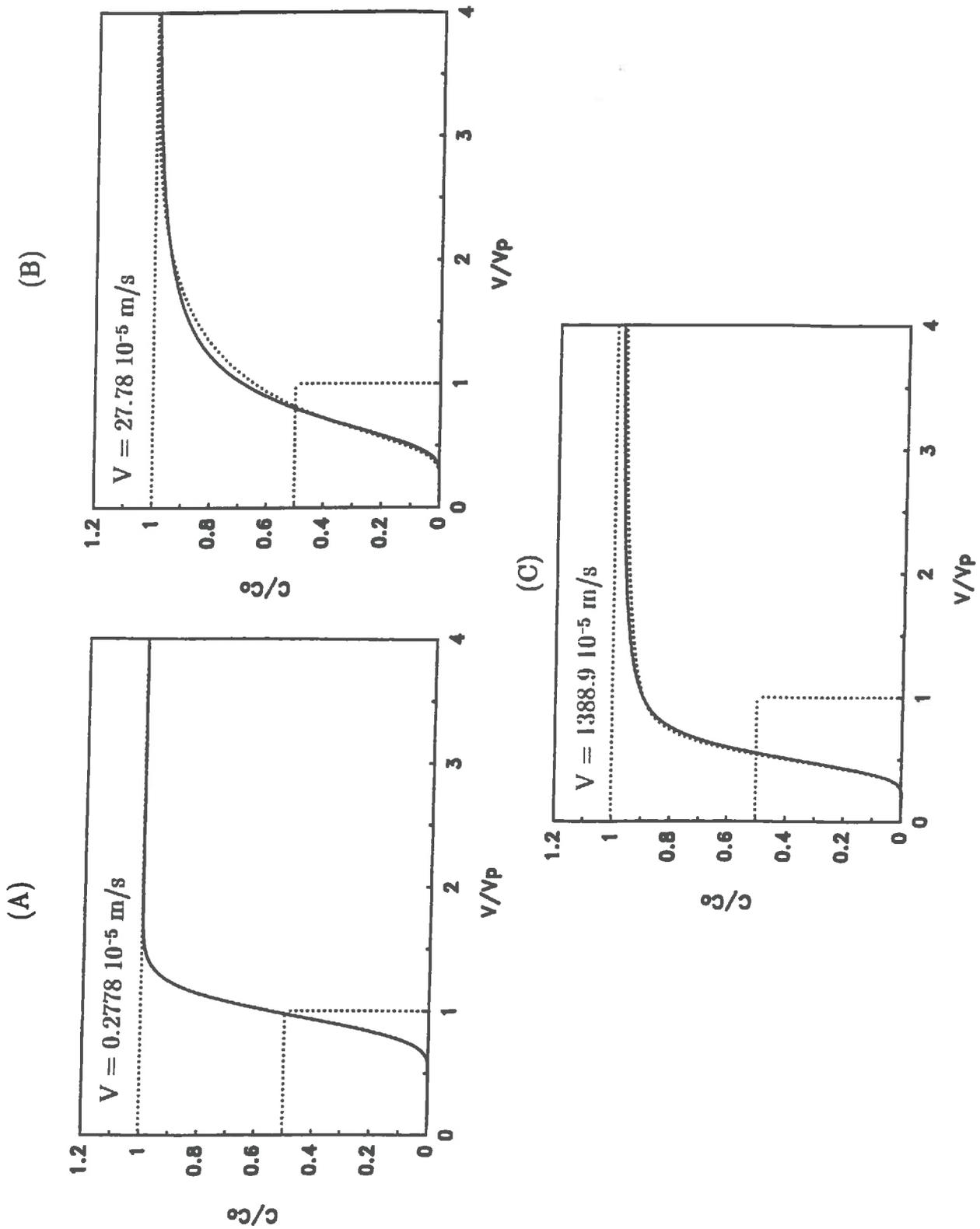


Figure 17 : Courbe d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution NB2 (trait plein) et courbe issue de l'ajustement du rayon (pointillés) pour les vitesses de : (A) : $0.2778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $1388.9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

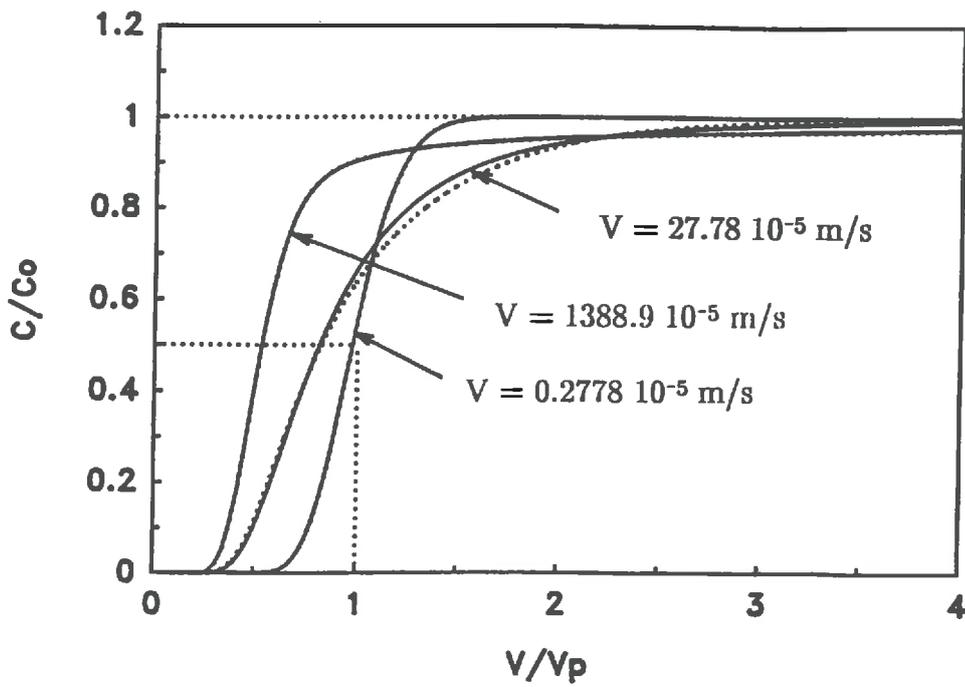


Figure 18 : Courbe d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution L1 (trait plein) et courbe issue de l'ajustement du rayon (pointillés) pour les vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ et $1388.9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

Pour les distributions normales biaisées, de petits écarts apparaissent entre la courbe issue de la distribution et la courbe ajustée. A titre d'exemple, les ajustements obtenus pour la distribution NB2 aux vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$, $27.78 \cdot 10^{-5}$ et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s sont présentés sur les figures 17A,B,C. A la vitesse de $0.2778 \cdot 10^{-5}$ m/s, la distribution n'a aucun effet. Tous les agrégats sont en condition d'équilibre physique. A une vitesse de $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s, 50% des agrégats ont un temps caractéristique de diffusion inférieur au temps de séjour dans le milieu. C'est probablement à une vitesse moyenne comme celle-ci que l'effet de la distribution de tailles d'agrégats pourrait être mis en évidence expérimentalement. A la vitesse de $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s, 99% des agrégats ont un temps caractéristique de diffusion inférieur au temps de séjour dans le milieu. Cela signifie que presque tous les agrégats sont en condition de non-équilibre physique. Les écarts, très petits, sont surtout situés au niveau du plateau ce qui peut expliquer la diminution de la somme des carrés des écarts. Etant donné, l'écart peu significatif (par rapport à l'erreur expérimentale) entre les courbes issues des distributions biaisées et la courbe de référence on peut conclure, ici aussi, que les distributions normales biaisées sont bien approchées par un rayon unique (par exemple, *RMOY*).

IV.4 AJUSTEMENT D'UN RAYON UNIQUE – DISTRIBUTIONS LOG–NORMALES

IV.4.1 Analyse qualitative des ajustements

La distribution la moins étalée présente peu d'effet quelle que soit la vitesse (figure 18). Pour les autres distributions, dès la vitesse de $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s, on remarque que les courbes ajustées sont de plus en plus éloignées des courbes "expérimentales". Les figures 19A,B,C présentent les ajustements obtenus pour la distribution L4 aux vitesses de $0.2778 \cdot 10^{-5}$, $27.78 \cdot 10^{-5}$ et $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s. Avec l'augmentation de la vitesse et selon la distribution, le décalage entre les deux courbes se déplace. Le décalage se situe au niveau de la montée pour la distribution L4 à la vitesse de $27.78 \cdot 10^{-5}$ m/s (figure 19B) alors qu'à la vitesse de $1388.9 \cdot 10^{-5}$ m/s, il se situe au niveau du plateau (figure 19C). Alors que le début de la courbe est bien restitué, toute la montée ainsi que le plateau sont très mal reproduits. Le même type de comportement est observé, avec une amplitude moindre, pour les distributions L2 et L3.

Ces exemples illustrent que, pour une certaine gamme de vitesses, un rayon unique est incapable d'approcher correctement la distribution.

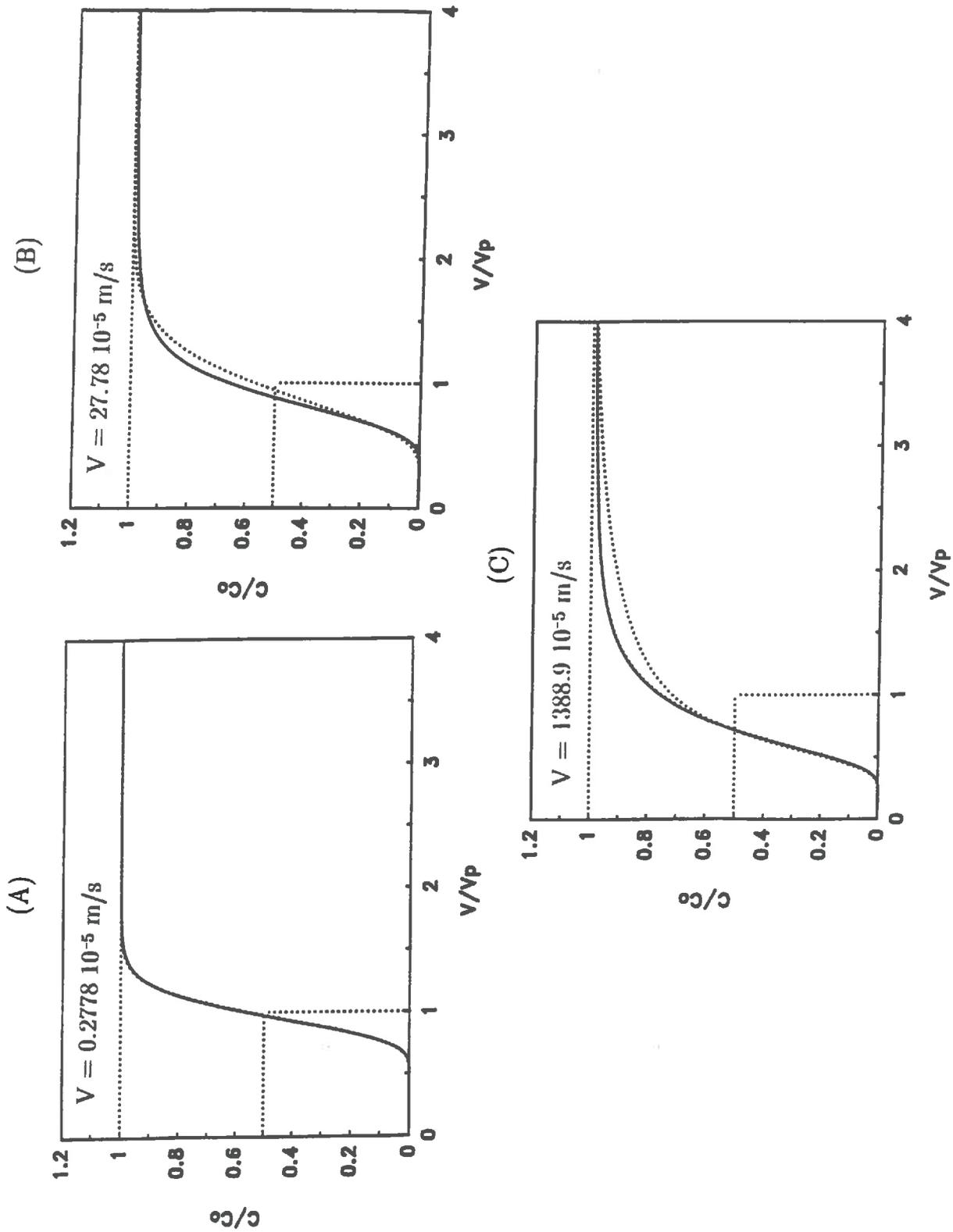


Figure 19 : Courbe d'élution en réponse à un échelon calculée avec la distribution L4 (trait plein) et courbe issue de l'ajustement du rayon (pointillés) pour les vitesses de : (A) : $0.2778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $1388.9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

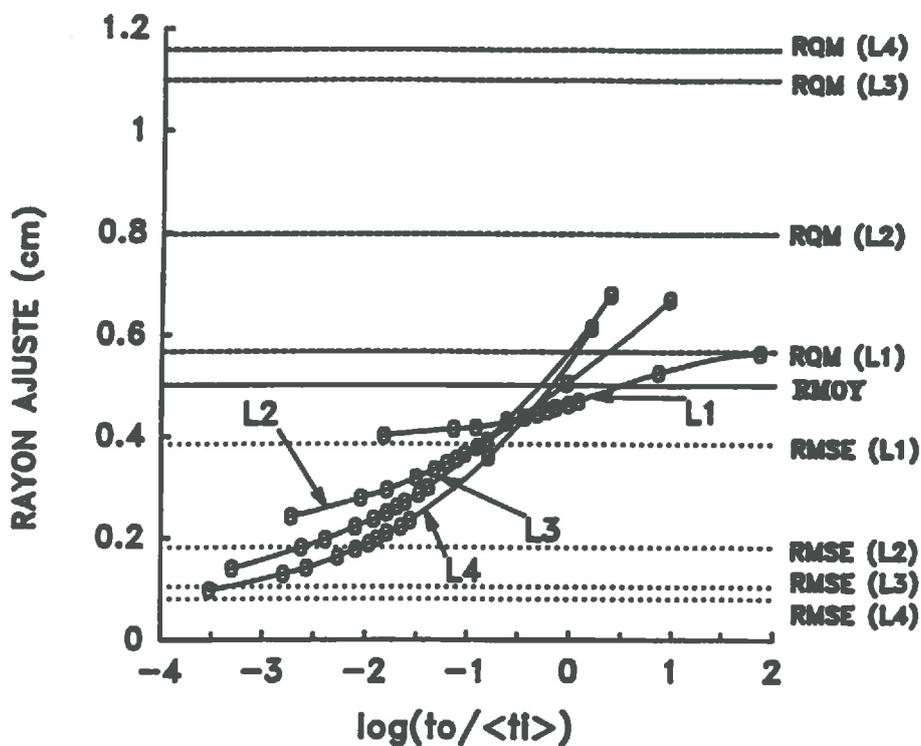


Figure 20 : Rayon ajusté (aux moindres carrés) en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ pour les distributions L1, L2, L3 et L4. Pour chaque distribution, le *RMSE* (rayon moyenné par le ratio surface/volume) et le *RQM* (rayon quadratique moyen) sont également représentés.

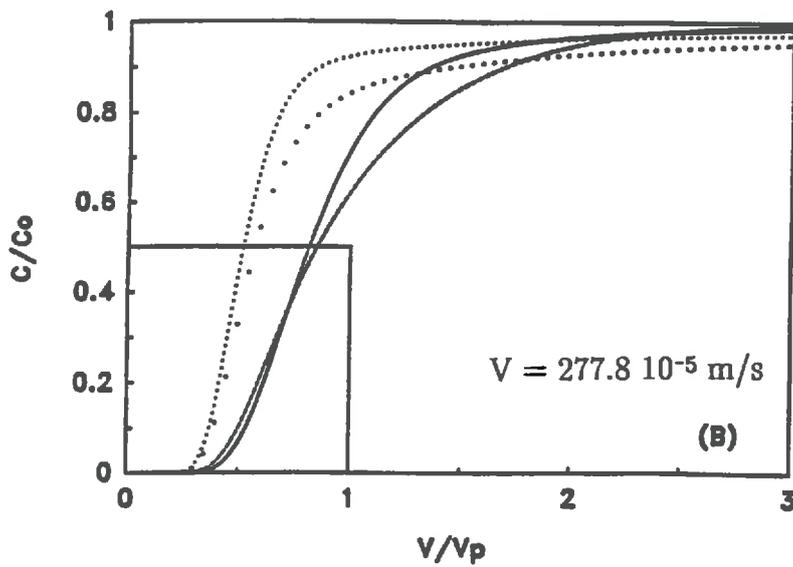
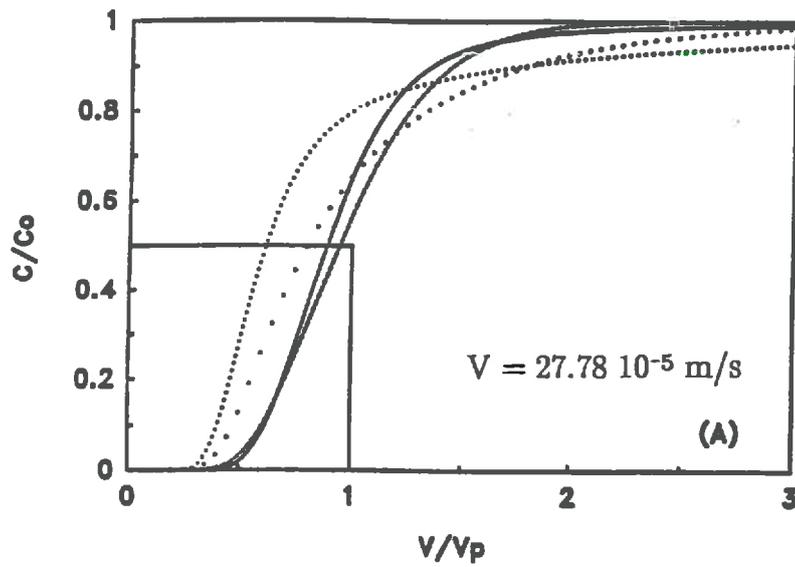


Figure 21 : Courbes d'élution en réponse à un échelon calculées avec la distribution L4 (trait plein), le RQM (pointillés), le rayon moyen, $RMOY$, de $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (points) et le rayon ajusté (tirets) aux vitesses de : (A) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $277.8 \cdot 10^{-5}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

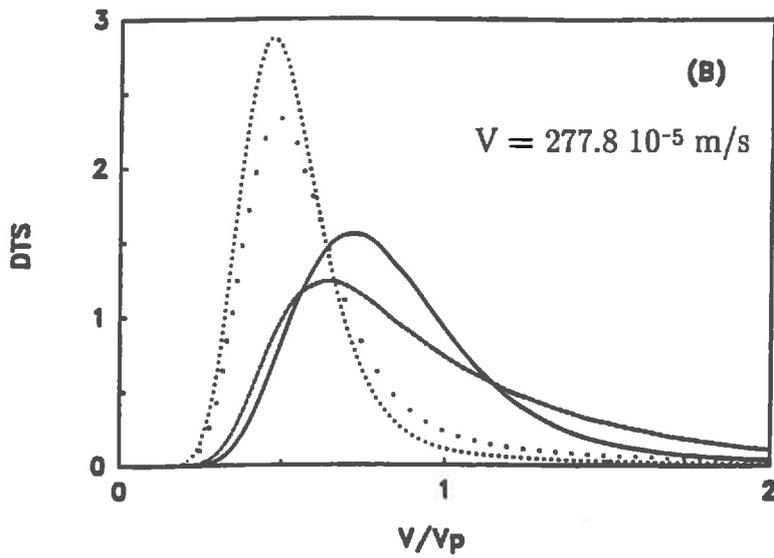
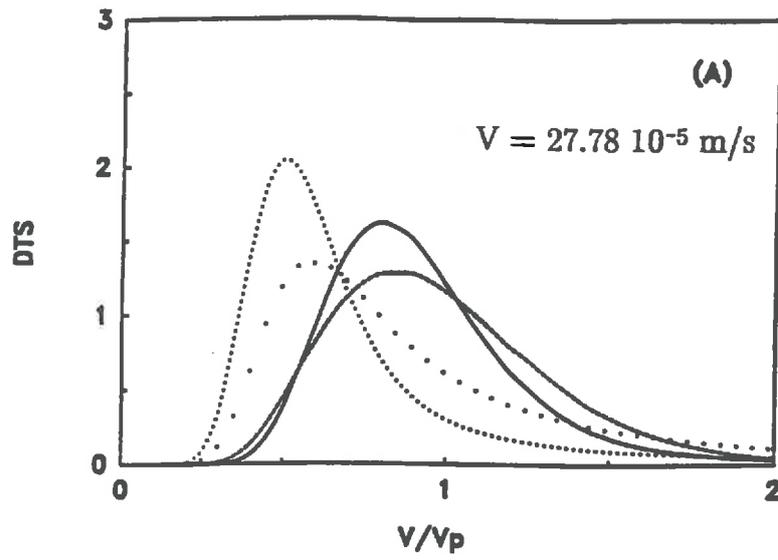


Figure 22 : DTS calculées avec la distribution L4 (trait plein), le *RQM* (pointillés), le rayon moyen, *RMOY*, de $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (points) et le rayon ajusté (tirets) aux vitesses de : (A) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $277.8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

IV.4.2 Analyse de la variation du rayon ajusté

Puisque les courbes d'élution sont dépendantes de la vitesse et des caractéristiques de la distribution, on s'attend à ce que le rayon ajusté varie avec la vitesse et l'étalement de la distribution. La figure 20 présente les variations du rayon ajusté en fonction de $\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ pour les distributions (L1, L2, L3, L4). Le *RQM* et le *RMSE* correspondant à chaque distribution sont indiqués. Pour une distribution donnée, le rayon ajusté diminue lorsque la vitesse croît ($\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ décroissant) et converge vers le *RMSE*. Inversement, lorsque la vitesse décroît ($\log(t_0/\langle t_i \rangle)$ croissant), le rayon ajusté augmente et semble converger vers le *RQM*. Ce résultat n'est pas indépendant de la méthode d'ajustement. Aux vitesses élevées, la procédure d'ajustement par les moindres carrés est plus sensible au début de la courbe d'élution qu'au plateau. En effet, les différences observées au niveau du plateau sont toujours très petites comparées à celles du début d'élution. Puisqu'avec l'augmentation de la vitesse, la forme de front est contrôlée par des agrégats de plus en plus petits, le rayon ajusté diminue. Physiquement, ce rayon ajusté tend vers le *RMSE* qui est le rayon effectif pour le début de l'élution (figure 19C). Aux vitesses élevées ou encore aux faibles temps de contact, c'est principalement la surface d'échange totale qui détermine le flux de soluté qui diffuse dans les agrégats. Dans ces conditions, le *RMSE* est une bonne estimation du rayon effectif pour tout le début de l'élution (RASMUSON, 1985a).

Aux vitesses faibles, les écarts entre la courbe issue de la distribution et la courbe ajustée, sont répartis plus uniformément. Le poids des petits et des gros agrégats est fonction du pourcentage en volume de chaque classe. C'est le *RQM* qui physiquement est le rayon approchant le mieux la distribution lorsqu'il n'y a pas de non-équilibre physique. La distribution L1 semble répondre à ces conditions. En revanche, dès que la distribution est plus étalée (L2, L3 ou L4), les agrégats les plus gros ne sont pas en équilibre physique. Les écarts engendrés sur les courbes sont très faibles (figure 19A) mais suffisent à ce que le rayon ajusté soit inférieur au *RQM*.

IV.4.3 Conclusions

Les figures 21A,B (courbes d'élution) et les figures 22A,B (DTS) illustrent la qualité des ajustements que l'on obtient avec différents types de rayon moyen. Dans la plupart des cas, nous observons qu'un rayon moyen unique est incapable de reproduire les courbes d'élution résultant d'une distribution. En particulier, les courbes calculées avec le *RQM* ou

Vitesse (10^{-5} m/s)	2.778	27.78	55.56	277.8	
μ_0	(1)	0.9991	0.9963	0.9951	0.9913
	(2)	0.9986	0.9923	0.9897	0.9858
	(3)	0.9981	0.9923	0.9908	0.9899
μ_1	(1)	0.9845	0.9539	0.9374	0.8794
	(2)	0.9835	0.9313	0.9000	0.7994
	(3)	0.9799	0.9131	0.8745	0.7655
μ_2	(1)	0.0926	0.1703	0.1951	0.2414
	(2)	0.0917	0.1600	0.1725	0.1693
	(3)	0.0879	0.1348	0.1371	0.1218
μ_3	(1)	0.0778	0.2136	0.2689	0.3869
	(2)	0.1035	0.2413	0.2777	0.2946
	(3)	0.0969	0.1851	0.1981	0.1859

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

le rayon moyen peuvent être très différentes des courbes calculées avec les distributions. La conservation du moment d'ordre 2 n'apparaît donc pas être un critère suffisant pour reproduire les courbes résultant d'une distribution. Par exemple, dans certains cas, le moment d'ordre 2 est moins bien restitué par l'utilisation du rayon ajusté que par l'utilisation du *RQM* et pourtant, les courbes simulées avec le *RQM* reproduisent plus mal le début d'élution et la queue (cf. tableau IV-4). Nos résultats montrent que le *RQM*, rayon moyen conservant la variance des courbes d'élution quand le transfert externe n'est pas considéré (FONG et MULKEY, 1990), n'est pas le meilleur rayon moyen sur toute la gamme des valeurs de $t_0/\langle t_i \rangle$. Lorsque la fraction d'agrégats en condition de non-équilibre physique augmente, le *RQM* n'est pas meilleur que, par exemple, le rayon moyen en poids, *RMOY* (figures 21A,B et 22A,B).

En conclusion, remplacer une distribution de tailles d'agrégats par un rayon unique n'est pas une approche satisfaisante pour une grande gamme de vitesses. Si l'on remarque simplement que le début des courbes d'élution est contrôlé par les petits agrégats (sites rapides) alors que la queue d'élution est contrôlée par les gros agrégats (sites lents), une meilleure approche serait de tenter d'approcher les distributions précédentes à l'aide de distributions bimodales. C'est ce que nous allons tenter de faire dans le paragraphe suivant.

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

Le constat de l'étude précédente est que, dans de nombreux cas, un milieu à rayon unique ne se comporte pas comme un milieu présentant une distribution de tailles d'agrégats. Nous avons observé qu'outre l'étalement de la distribution, l'asymétrie joue un rôle important. D'autre part, la proportion d'agrégats en condition d'équilibre physique ou de non-équilibre physique est déterminante sur le comportement du système. Cette proportion varie avec la vitesse. En conséquence, le rayon unique qui approche le mieux la distribution est, non seulement, fonction de la distribution, mais aussi, fonction de la vitesse. Nous avons, par ailleurs, remarqué la similitude entre les courbes d'élution obtenues avec une distribution bimodale et celles obtenues avec une distribution log-normale. Ce genre de simplification est intéressant si nous disposons d'une méthode pour déterminer les caractéristiques de la distribution bimodale approchée. Nous allons

présenter dans ce paragraphe différentes procédures et analyser les résultats obtenus.

V.1 LES DIFFERENTES PROCEDURES

V.1.1 Principe de base

Considérons une distribution de tailles d'agrégats. Dans la suite, nous travaillerons avec les distributions log–normales utilisées précédemment. Le rayon limite, pour lequel un agrégat est en condition d'équilibre physique, est donné par le critère de PASSIOURA (1971) :

$$R_{lim} \leq \left[\frac{DeL\epsilon_{tot}/\epsilon_{im}}{0.3v_m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV-12)$$

D'autres critères existent (RAGHAVAN et RUTHVEN, 1985). Nous avons choisi le plus limitant. Par définition, les agrégats dont le rayon est inférieur à R_{lim} sont en condition d'équilibre physique. Les agrégats dont le rayon est supérieur à R_{lim} sont en condition de non–équilibre physique. A partir de la distribution de tailles d'agrégats, nous pouvons calculer la fraction d'agrégats, P_1 , en condition d'équilibre physique. Elle est donnée par la formule suivante :

$$P_1 = \frac{\int_0^{R_{lim}} f(r) dr}{\int_0^{\infty} f(r) dr} \quad (IV-13)$$

où $f(.)$ est la fonction de densité de probabilité de la distribution.

P_2 est le complémentaire à 1 de P_1 soit $P_2 = 1 - P_1$

Pour déterminer les rayons R_1 et R_2 associés, la méthode théorique la plus satisfaisante aurait été d'égaliser les moments d'ordre 1 et 2 de la distribution log–normale et de la distribution bimodale avec les conditions ($R_1 < R_{lim}$ et $R_2 > R_{lim}$ et $R_1, R_2 > 0$).

Vitesse (10^{-5} m/s)	0.2778	2.778	27.78	55.56	277.8	1388.9
R_1 (10^{-3} m)	4.75	3.64	1.97	1.53	0.813	0.4
R_2 (10^{-3} m)	58.1	22.18	9.98	8.22	6.03	5.23
P_1 (%)	99.6	92.7	62.3	48.1	19.7	4.8
P_2 (%)	0.4	7.3	37.7	51.9	80.3	95.2
R_{lim} (10^{-3} m)	41.5	13	4.15	2.9	1.3	0.58

Tableau IV-5 : Valeurs de R_1 , R_2 , P_1 , P_2 et R_{lim} de la distribution bimodale "équivalente" (conservation du rayon moyen) à la distribution log-normale L2 pour les vitesses de 0.2778 m/s, 2.778 m/s, 27.78 m/s, 55.56 m/s, 277.8 m/s et 1388.9 m/s.

Vitesse (10^{-5} m/s)	0.2778	2.778	27.78	55.56	277.8	1388.9
R_1 (10^{-3} m)	3.78	2.48	1.3	1.02	0.56	0.29
R_2 (10^{-3} m)	67.4	29.5	14.1	11.5	7.95	6.13
P_1 (%)	98.6	91.8	73.5	65.1	44.1	24.4
P_2 (%)	1.4	8.2	26.5	34.9	55.9	75.5
R_{lim} (10^{-3} m)	41.5	13	4.15	2.9	1.3	0.58

Tableau IV-6 : Valeurs de R_1 , R_2 , P_1 , P_2 et R_{lim} de la distribution bimodale "équivalente" (conservation du rayon moyen) à la distribution log-normale L3 pour les vitesses de 0.2778 m/s, 2.778 m/s, 27.78 m/s, 55.56 m/s, 277.8 m/s et 1388.9 m/s.

Vitesse (10^{-5} m/s)	0.2778	2.778	27.78	55.56	277.8	1388.9
R_1 (10^{-3} m)	2.9	1.77	0.92	0.73	0.41	0.22
R_2 (10^{-3} m)	71.3	33.7	16.8	13.8	9.4	6.87
P_1 (%)	87.2	70.4	47.0	39.7	24.5	12.5
P_2 (%)	12.8	29.6	53.0	60.3	75.5	87.5
R_{lim} (10^{-3} m)	41.5	13	4.15	2.9	1.3	0.58

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

Ces conditions sont trop restrictives. Le problème n'admet pas de solution physique. Nous avons testé deux autres méthodes. La première est fondée sur l'égalité du moment d'ordre 1 des deux distributions (on ne conserve pas le moment d'ordre 2). La deuxième consiste à conserver le moment d'ordre 2 des deux distributions (on ne conserve pas le moment d'ordre 1).

V.1.2 Egalité du moment d'ordre 1

P_1 est défini par la formule (IV-13) et $P_2=1-P_1$. Nous posons :

$$R_1 = \int_0^{R_{1im}} r f(r) dr \quad (IV-14)$$

R_2 est calculé de façon que la distribution originale et de la distribution bimodale aient même moment d'ordre 1. Il vient alors :

$$R_2 = \frac{RMOY - P_1 R_1}{1 - P_1} \quad (IV-15)$$

Les valeurs de P_1 , P_2 , R_1 , R_2 pour les distributions L2, L3 et L4 sont données respectivement, dans les tableaux IV-5, IV-6 et IV-7.

IV.1.3 Egalité du moment d'ordre 2

P_1 et R_2 sont toujours donnés par R_{1im} et la distribution log-normale. R_2 est calculé en posant l'égalité des moments d'ordre 2 entre la distribution log-normale et la distribution à 2 sites. On obtient alors les deux équations suivantes :

$$P_1 R_1^2 + P_2 R_2^2 = \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr = \mu_2 \quad (IV-16)$$

$$P_1 + P_2 = 1$$

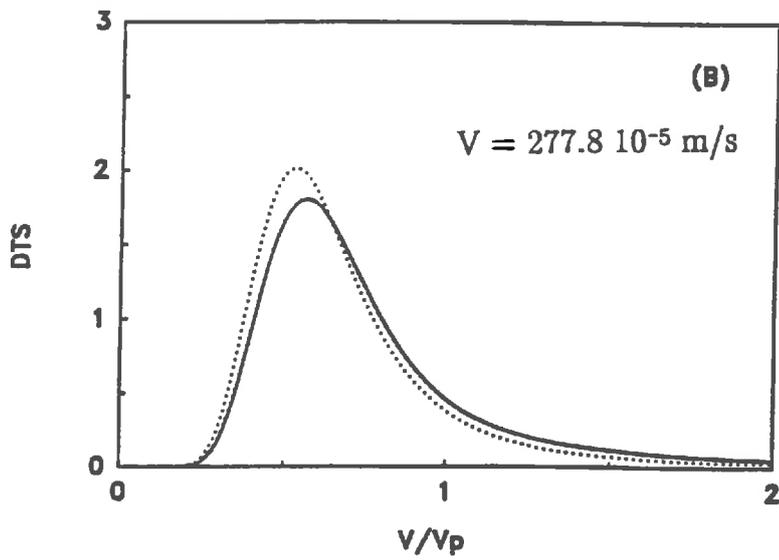
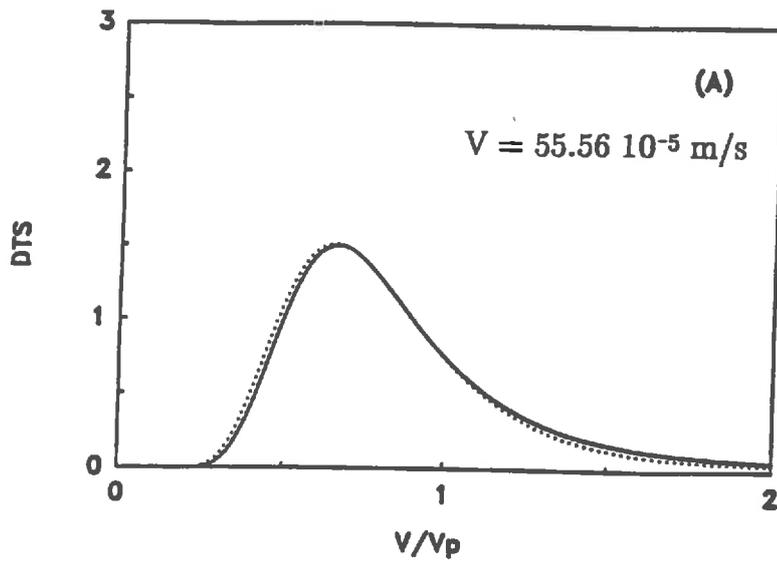


Figure 23 : DTS calculée avec la distribution L2 et DTS calculée avec la distribution bimodale approchée (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons). (A) : $55.56 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $277.8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

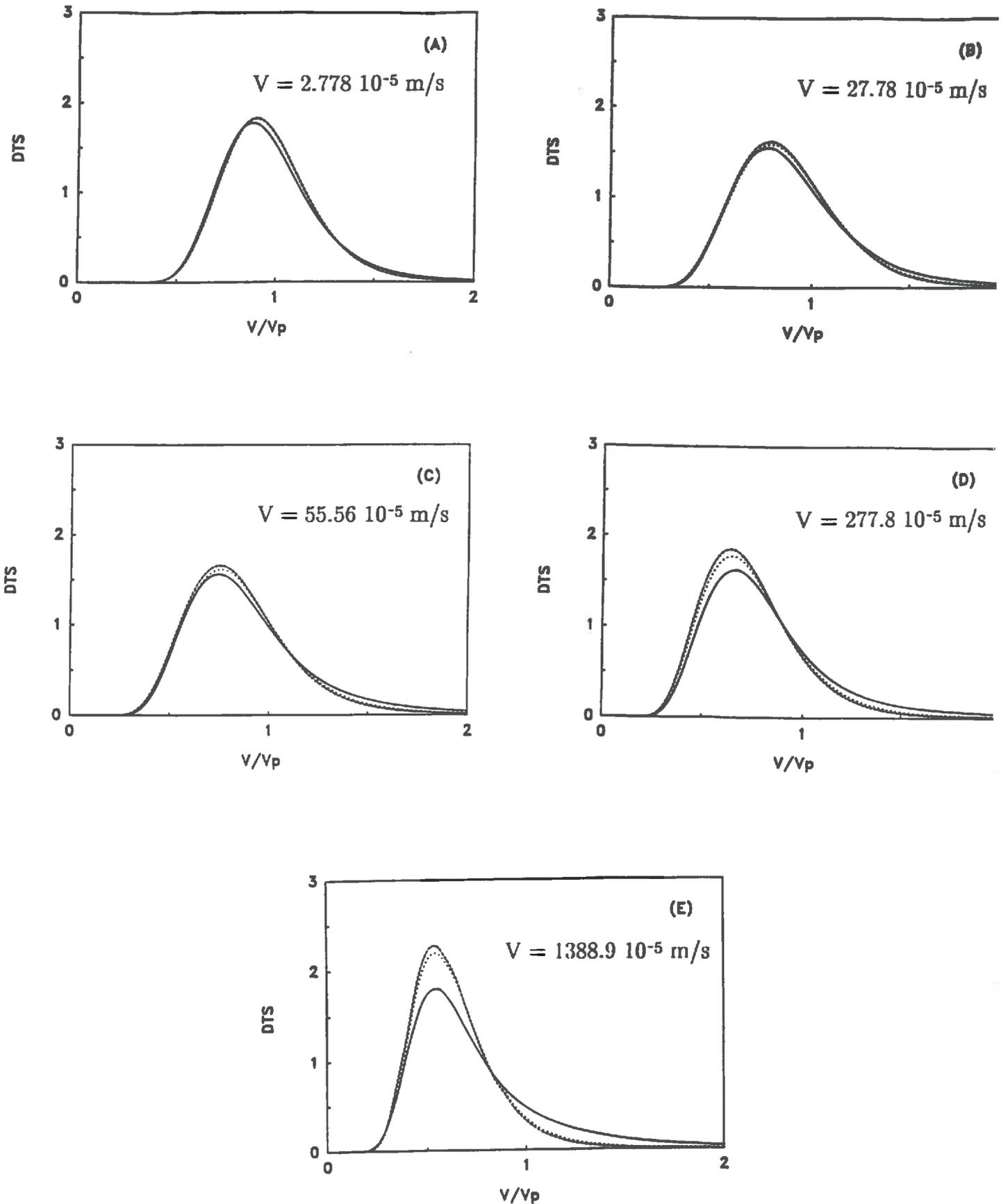


Figure 24 : DTS calculée avec la distribution L3 et DTS calculées avec les distributions bimodales approchées conservant le moment d'ordre 1 (pointillés) et conservant le moment d'ordre 2 (tirets) de la distribution des rayons aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot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

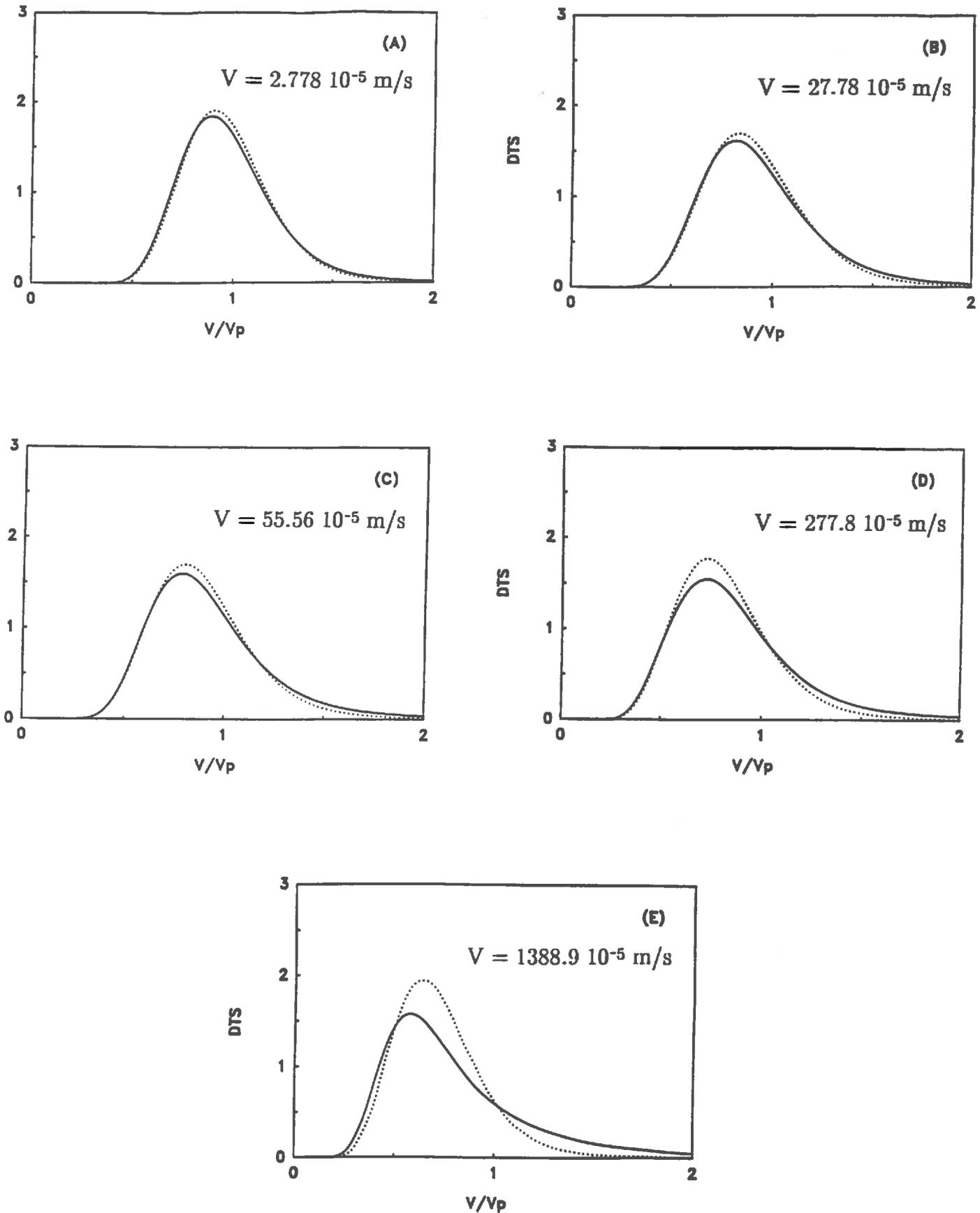


Figure 25 : DTS calculée avec la distribution L4 et DTS calculée avec la distribution bimodale approchée (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (C) : $55.56 \cdot 10^{-5} \text{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

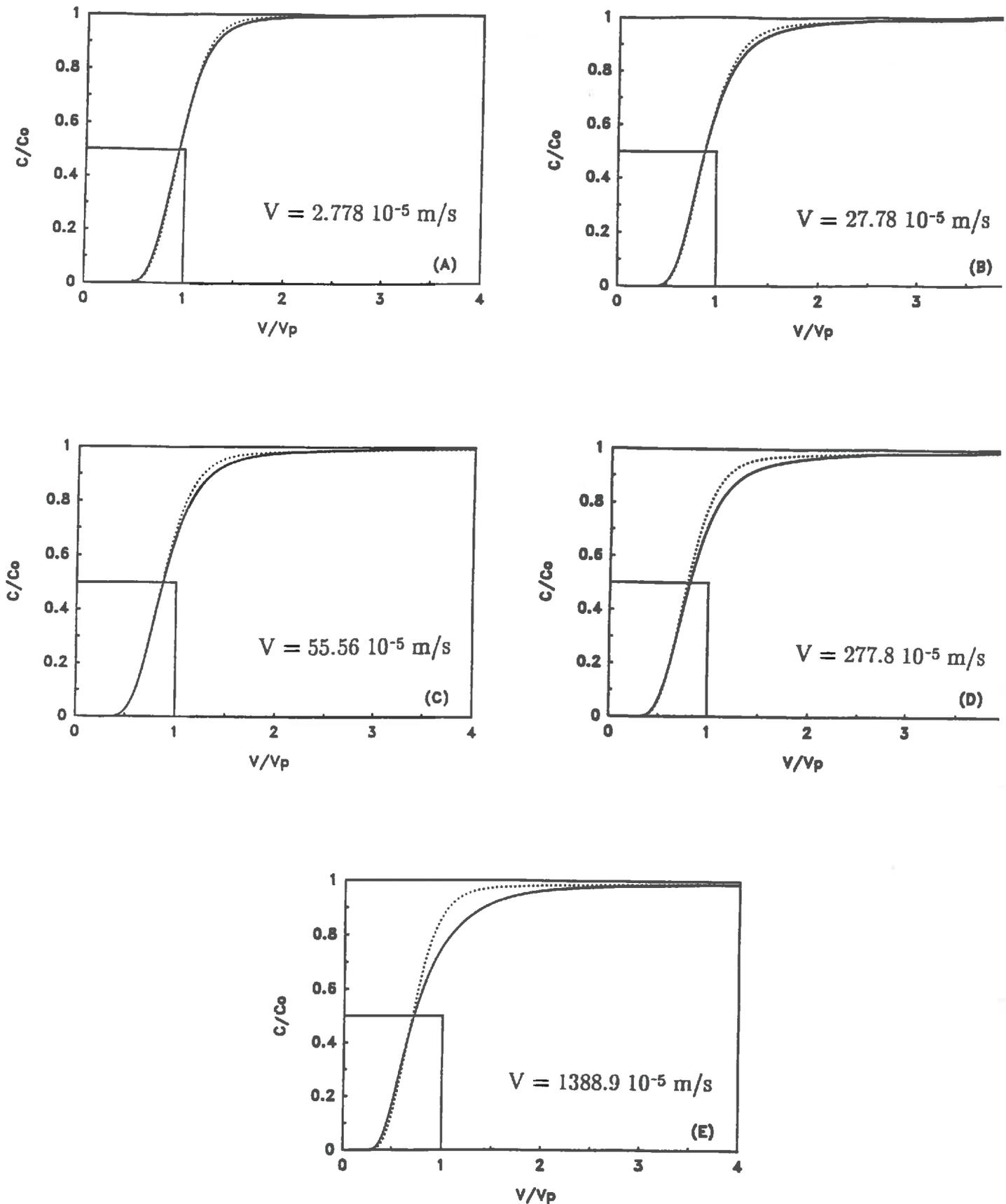


Figure 26 : Courbes d'éluion en réponse à un échelon calculée avec la distribution L4 et calculée avec la distribution bimodale approchée (conservation du moment d'ordre 1 de la distribution des rayons) aux vitesses de : (A) : $2.778 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$; (B) : $27.78 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$;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

L'expression de R_2 est donnée par :

$$R_2 = \sqrt{\frac{\mu_2 - P_1 R_1^2}{1 - P_1}} \quad (IV-17)$$

V.2 RESULTATS

Les résultats sont représentés sous la forme de DTS pour les distributions L2 (figures 23A,B), L3 (figures 24A,B,C,D,E) et L4 (figures 25A,B,C,D,E). Le trait plein est la réponse de la distribution originale, le trait pointillé représente la réponse de la distribution bimodale conservant la moyenne et les tirets, la réponse de la distribution bimodale conservant le moment d'ordre 2. On peut juger de l'amélioration apportée en comparant ces courbes aux réponses présentées pour divers rayons moyens (figures 21A,B et 22A,B).

On remarque que, parmi les deux procédures, celle qui conserve la moyenne donne des résultats légèrement meilleurs (figures 23A,B,C,D,E). De ce fait, seules les courbes calculées avec la distribution bimodale conservant la moyenne seront représentées pour les autres cas. Les valeurs des moments d'ordre 1, 2 et 3 des courbes d'éluion calculées avec la distribution log–normale et des courbes calculées avec les deux distributions bimodales approchées sont données dans le tableau IV–4. Nous observons que la méthode conservant la moyenne restitue mieux les moments d'ordre 1 et 2 de la courbe d'éluion de la distribution log–normale que la méthode conservant le moment d'ordre 2. Globalement, la méthode conservant la moyenne donne une assez bonne restitution des courbes obtenues avec les distributions originales. Les écarts s'accroissent aux vitesses élevées (figures 23B, 24D,E, 25D,E). Sont–ils significatifs par rapport à l'erreur de mesure ? Les figures 26A,B,C,D,E illustrent les réponses à un échelon obtenues, d'une part, avec la distribution log–normale et d'autre part, avec la distribution bimodale construite par conservation de la moyenne. Seules les différences entre les courbes de la figure 26E sont détectables expérimentalement. Ce cas représente des conditions de transfert interne très limitant. Il correspond à un rapport $t_0/\langle t_i \rangle$ de 0.0003. L'approximation n'est donc pas si mauvaise qu'il n'y paraît.

Cette étude théorique montre que la distribution de tailles d'agrégats peut influencer considérablement les courbes d'éluion. Les résultats présentés illustrent que ces

effets dépendent de façon complexe des caractéristiques de la distribution des temps caractéristiques de diffusion ainsi que du temps de séjour dans le milieu. Le transfert externe et l'adsorption n'ont pas été considérés. Or, ces mécanismes font intervenir de distributions de temps caractéristiques. Ils peuvent jouer un rôle important.

A la question : existe-t-il des rayons moyens qui permettent de reproduire ce qui est obtenu avec une distribution de tailles d'agrégats ? Nous pouvons à présent formuler une réponse. Lorsque le transfert interne est limitant, les distributions log-normales ou bimodales sont très mal reproduites par un rayon unique. En particulier, un critère global comme la conservation de la variance de la courbe d'élution ne suffit pas. Ajuster ou chercher un rayon unique est une démarche inutile. Dans la mesure où il y a distribution le rôle de chaque classe est dissocié. Très schématiquement, les petits agrégats conditionnent le début de la courbe d'élution et sa pente. Les gros agrégats jouent un rôle en fin d'élution. Nous avons donc eu l'idée d'approcher les distributions log-normales par une distribution à deux types de sites, des sites rapides et des sites lents. Des méthodes de détermination des caractéristiques de la distribution à deux sites ont été proposées. Cette représentation s'avère plutôt bonne. Toutefois, elle montre ses limitations lorsque le transfert interne est très déterminant par rapport à la dispersion hydrodynamique. Il serait intéressant d'élargir l'étude à des distributions quelconques de façon à mieux tester cette méthode d'approximation. La méthode proposée a comme principal avantage ou inconvénient de nécessiter la connaissance de la distribution de tailles d'agrégats.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons développé et présenté un modèle pour le transfert de soluté en milieu poreux agrégé. Ce type de milieu est caractérisé par une double porosité : la porosité interne aux agrégats et la porosité constituée des vides ménagés entre ces éléments. Ce modèle repose sur une partition eau mobile (entre les agrégats) – eau immobile (dans les agrégats) de la phase aqueuse. Le transport dans la phase mobile est décrit par une équation de type convection–dispersion dans laquelle apparaît un terme d'échange entre les deux phases. Le processus de diffusion qui régit l'échange est décrit, sans hypothèses restrictives, grâce à l'introduction d'une fonction de forme. Cette fonction, directement liée aux solutions de l'équation de diffusion dans les agrégats, permet d'exprimer le terme puits–source sans faire d'hypothèses sur leur géométrie. Il est également possible, à l'aide de la fonction de forme, de prendre en compte n'importe quelle distribution de tailles et de formes d'agrégats ou de considérer l'existence d'un film d'eau externe entourant ceux-ci.

Le concept de fonction de forme permet de retrouver des modèles classiques comme le modèle du premier ordre ou les modèles de transfert dans des agrégats de forme simple. Ceux-ci apparaissent alors comme des simplifications de notre modèle.

Les équations différentielles résultant de cette modélisation sont résolues par une méthode mixte combinant la transformation de Laplace et les différences finies. Tout en supprimant les problèmes propres aux résolutions numériques ou analytiques classiques, cette combinaison s'est révélée être, à la fois, rapide, souple et efficace.

Une première confrontation avec des résultats expérimentaux pris dans la littérature, montre que le modèle reproduit de façon satisfaisante ces résultats. Nous avons tenté de valider ce modèle de transfert dans des conditions plus rigoureuses et plus variées. Pour ce faire, nous avons réalisé des expériences de transfert en colonne à différentes vitesses d'écoulement, en configuration d'apport et en configuration de lessivage. Le milieu poreux, une silice poreuse utilisée comme support de catalyseur, a été choisi pour sa géométrie sphérique presque parfaite. La validation du modèle requiert la connaissance du coefficient de diffusion dans les agrégats et du coefficient de dispersion hydrodynamique. Le coefficient de diffusion effectif dans ce milieu a été déterminé au moyen d'expérimentations au cours desquelles on suit la décroissance dans le temps de la concentration dans un volume de solution de concentration initiale connue et dans lequel sont introduites des agrégats initialement sans soluté. Ces mesures ont été faites en statique (pas d'agitation de la solution du batch) et à deux vitesses d'écoulement dans une petite cellule. Lors de cette détermination, nous avons mis en évidence l'influence du transfert externe, transfert à travers le mince film d'eau entourant les agrégats, sur la valeur du coefficient de diffusion. Le coefficient de dispersion hydrodynamique a été déterminé sur un milieu formé de billes de verre, "équivalent" au milieu poreux en ce qui

concerne la granulométrie du milieu et la géométrie du lit. En raison de contrastes de densité et de viscosité suffisant entre la solution d'apport et la solution initialement présente dans la colonne, la dispersivité déterminée en condition d'apport est différente de celle trouvée en condition de lessivage. De ce fait, les différentes vitesses et configurations utilisées dans les expériences de transfert sur massif de billes de verre, ont permis d'obtenir une gamme très variée de valeurs du coefficient de dispersion.

La confrontation entre le modèle et les expériences de transfert en colonne a conduit aux conclusions suivantes :

1) Les différentes courbes expérimentales obtenues en apport ou en lessivage et à différentes vitesses sont bien reproduites par le modèle à fonction de forme. En particulier en condition de transfert interne limitant (vitesses élevées), ce modèle donnerait de meilleurs résultats que le modèle du premier ordre.

2) Le modèle à fonction de forme a pu reproduire presque parfaitement deux courbes expérimentales d'allures totalement différentes qui, en fait, se distinguaient uniquement par une différence de valeur du coefficient de dispersion. Ce résultat, qui mériterait une confirmation supplémentaire, prouverait le découplage possible entre la dispersion hydrodynamique et la diffusion dans ce type de milieu.

3) Pour certaines vitesses d'écoulement, un léger décalage entre les données expérimentales et les simulations a été relevé. L'imprécision sur les divers paramètres d'entrée du modèle n'en est pas à l'origine. Ce résultat révélerait plutôt la faible part de non-découplage de la dispersion hydrodynamique avec la diffusion.

Le modèle, en tant que simulateur de données, s'est avéré très instructif pour l'étude de l'influence d'une distribution de tailles d'agrégats sur les courbes d'élution. Une simple analyse qualitative a montré que des distributions normales, aussi étalées soient elles, n'induisent que très peu d'effets sur les courbes d'élution. Approcher ce type de distribution par un rayon moyen, rayon moyen pondéré par le pourcentage en poids des différentes classes par exemple, ne constitue pas une grosse erreur. A l'inverse, des distributions log-normales de même rayon moyen en poids, caractérisées par leur asymétrie, ou des distributions bimodales, parfaitement symétriques, ont un effet important. Aucun des différents rayons moyens définis dans la littérature ne permet de reproduire les courbes d'élutions obtenues avec ces deux types de distributions. De plus, il est le plus souvent impossible de trouver un rayon moyen (ajustement au sens des moindres carrés) qui reproduise de façon satisfaisante les courbes d'élution. Les seuls cas de bonne adéquation d'un rayon moyen sont obtenus aux vitesses très faibles ou pour des distributions étroites qui correspondent à une influence très peu marquée de la distribution de tailles d'agrégats. Ces résultats nous ont amenés à analyser de façon plus quantitative

l'effet d'une distribution. Il est apparu que sa plus ou moins grande influence résulte des caractéristiques propres de la distribution et de la vitesse d'écoulement. En comparant le temps de séjour du soluté dans la phase mobile avec le temps nécessaire à la diffusion du soluté dans un agrégat de rayon donné (ici, la distribution des temps caractéristiques de diffusion), nous avons schématiquement pu séparer l'ensemble des agrégats en deux classes. D'une part, il existe une partie des agrégats en équilibre physique avec la phase d'eau mobile. Ce sont les agrégats ayant un temps caractéristique de diffusion inférieur à une valeur limite, valeur reliée au temps de séjour dans la phase mobile. Si l'on suppose que tous les agrégats ont le même coefficient de diffusion, ils correspondent à ceux ayant un rayon plus petit qu'une limite calculée à partir de la vitesse de l'écoulement. Ces petits agrégats contrôlent le début de la courbe. D'autre part, les gros agrégats, qui possèdent un temps caractéristique de diffusion supérieur à la limite définie précédemment sont en non-équilibre physique avec la phase mobile. Ils contrôlent la queue de la courbe. Reposant sur cette analyse, nous avons proposé une façon simple de calculer une distribution à deux sites qui reproduise correctement les courbes d'élution des distributions log-normales très étalées, et ce, dans une gamme très large de vitesses. La procédure nécessite d'être testée sur d'autres types de distributions.

Des expérimentations avec des distributions de tailles d'agrégats (distributions bimodales simples par exemple) sont nécessaires pour vérifier les comportements prédits par le modèle. De même, l'analyse, à l'aide du modèle, d'expériences de transfert réalisées sur des colonnes remplies d'un milieu poreux stratifié pourrait donner lieu à une étude intéressante sur l'influence de la variation des caractéristiques du milieu avec la profondeur.

L'application du modèle à la détermination de caractéristiques géométriques et dispersives de monolithes de sol non remaniés semble envisageable si les propriétés diffusives du milieu peuvent être représentées par un coefficient de diffusion effectif. On devra, dans ce cas, faire des hypothèses sur les distributions de tailles d'agrégats et accepter un certain degré d'incertitude.

Il faudrait envisager, dans le modèle, la possibilité de sous-structures de l'agrégat. Cette caractéristique est prise en compte pour les zéolithes (supports de catalyseur) (VILLERMAUX, 1987). Très probablement, la même caractéristique doit exister pour les agrégats de sol. Elle implique que le milieu ne peut plus être considéré comme un milieu homogène effectif. La diffusion dans les agrégats n'est plus, dans ces conditions, modélisable par la loi de Fick.

Du fait que la simulation des flux hydriques n'est pas faite, ce modèle n'est pas, en l'état, utilisable pour prédire la circulation d'un soluté, par exemple du nitrate, dans un profil de sol structuré. Toutefois, il peut donner quelques indications sur la circulation

dans des conditions très typées (lessivage hivernal par exemple). Il faut aussi reconnaître que, dans le futur, le couplage avec une prédiction des flux hydriques est nécessaire à l'établissement de typologies de circulations. Le modèle, dans un premier temps, doit permettre d'avoir une meilleure connaissance de la morphologie de la structure du sol et de son évolution. C'est en ce sens qu'il se veut être un outil d'étude.

Les améliorations futures devraient porter non seulement sur le couplage avec la simulation de la circulation de l'eau, mais aussi, sur la simulation de la dispersion dans la phase mobile. La notion de dispersion hydrodynamique n'est en effet pas toujours la plus adéquate pour décrire ce phénomène. Les distances parcourues dans la zone non-saturée ne sont que rarement assez longues pour pouvoir supposer que la zone de mélange est petite devant la longueur du parcours. La réalisation de cette condition est, par ailleurs, fortement liée au type de structuration du sol. Sans vouloir conclure de façon trop pessimiste, on peut se demander si des approches complètement différentes ne devraient pas être recherchées pour aborder ce problème de dispersion ? Par exemple, l'utilisation d'une modélisation à l'aide d'un réseau de liens permettrait d'étudier l'effet de distributions de vitesses autres que gaussienne, l'effet d'anisotropie du milieu ou l'effet de taille du milieu.

BIBLIOGRAPHIE

- Aris, R., 1956. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. Royal Soc. A.*, 235, 67–77.
- Aris, R., 1958. On the dispersion of linear kinematic waves. *Proc. Royal Soc. A.*, 235, 67–77.
- Aronofski, J. S., and J. P. Heller, 1957. A diffusion model to explain mixing of flowing miscible fluids in porous media. *Trans. A. I. M. E.*, 210: 345.
- Babcock, R. E., D. W. Green and R. H. Perry, 1966. Longitudinal dispersion mechanisms in packed beds. *A.I.Ch.E. J.*, 12(5), 922–926.
- Bacri, J.-C., and D. Salin, 1986. Sound velocity of a sandstone saturated with oil and brine at different concentrations. *Geophysical Research Letters*, 13, 4, 326–328.
- Bacri, J.-C., N. Rakotomalala, and D. Salin, 1987. Experimental evidence of disorders effects in hydrodynamic dispersion. *A. Physic. Soc.*, 58(20), 2035–2038.
- Bahr, J.-M., and J. Rubin, 1987. Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions, *Water Resour. Res.*, 23, n° 3, 438–452.
- Baiker, A., M. New and W. Richarz, 1982. Determination of intraparticle diffusion coefficients in catalyst pellets. A comparative study of measuring methods. *Chem. Eng Sci.*, vol 37, n° 14, 643–656.
- Barker, J. A., 1985a. Block-geometry functions characterizing transport in densely fissured media. *Journal of Hydro.*, 77, 263–279.
- Barker, J. A., 1985b. Modelling the effects of matrix diffusion on transport in densely fissured media. in " *Hydrogeology in the service of man*" 18th congress of the international association of hydrogeologists, 250–269.
- Bear, J., 1972. Dynamics of fluids in porous media, *American Elsevier*, New York.
- Bennet. A., and Goodridge, 1970. Hydrodynamic and mass transfer studies in packed adsorption columns, 1. Axial liquid dispersion. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 48, 232–244.
- Bhattacharya, R. N., V. K. Gupta, and H. F. Walker, 1989. Asymptotics of solute dispersion in periodic porous media. *Siam J. Appl. Math.*, 49, 1, 86–98.
- Biggar, J. W., and D. R. Nielsen, 1962. Miscible displacement : II. Behavior of tracers. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, 25–128.
- Biggar, J. W., and D. R. Nielsen, 1964. Chloride-36 during stable and unstable flow through glass beads. *Soil Sci. Am. Proc.*, 28, 591–595.
- Blackwell, R. J., Rayne, J. R., and Terry, W. M., 1959. Factors influencing the efficiency of miscible displacement. *Trans. A.I.M.E.*, 217:1–8.
- Bootlink, H. W. G., and J. Bouma, 1991. Physical and morphological characterization of bypass flow in a well-structured clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1249–1254.

- Bouchaud, J. P., and A. Georges, 1988. Un modèle simple de dispersion hydrodynamique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 307, Série II, 1431–1436.
- Bouma, J., 1981. Comment on "Micro-, meso-, and macroporosity of soil". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 1244–1245.
- Brenner, H., 1962. The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. *Chem. Eng. Soc.*, 17: 229–243.
- Bruckler, L., B. C. Ball, and P. Renault, 1989. Laboratory estimation of gas diffusion coefficient and effective porosity in soils, *Soil Science*, vol 147, N° 1, 1–10.
- Brusseau, M. L., and P. S. C. Rao, 1990. Modeling solute transport in structured soils: review. *Geoderma*, 46, 169–192.
- Bues, M.A., A. Triboix, and L. Zilliox, 1987. Stabilité des déplacements miscibles dans un milieu poreux en régime de dispersion mécanique. *J. de Mécanique théorique et appliquée*, Vol 6, N° 5, 727–758.
- Bues, M.A., and M. Aachib, 1991. Influence of the heterogeneity of the solutions on the parameters of miscible displacement in saturated porous medium. Part 1. Stable displacement with density and viscosity contrasts. *Experiment in Fluids* 11, 25–32.
- Burghardt, A., J. Rogut, and J. Gotkowska, 1988. Diffusion coefficient in bidisperse porous structure. *Chem Eng. Soc.*, 43, 2463–2476.
- Butters, G. L., and W. A. Jury, 1989. Field scale transport of bromide in an unsaturated soil 2. Dispersion modeling. *Water Resour. Res.*, 25, n° 7, 1583–1589.
- Cameron, D.R., and A. Klute, 1977. Convective–dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resour. Res.*, 13, 183–188.
- Carbonell, R. G., 1979. Effect of pore distribution and flow segregation on dispersion in porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 34, 1031–1039.
- Carbonell, R. G., 1980. Flow non-uniformities in packed beds : effect on dispersion. *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1347–1356.
- Carbonell, R. G., and Whitaker, 1983. Dispersion in pulsed systems—II: theoretical developments for passive dispersion in porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 38, N° 11, 1795–1802.
- Carslaw, H. S., and J. C. Jaeger, 1962. Conduction of heat in solids. *2nd edition*, Oxford at the Clarendon Press.
- Cassel, D. K., T. H. Krueger, F. W. Schroer, and E. B. Norum, 1974. Solute movement through disturbed and undisturbed soil cores. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 36–40.
- Chang, S-H, and J. C. Slattery, 1986. A linear stability analysis for miscible displacements. *Trans. in Porous Media*, 1, 179–199.
- Charlaix, E., J. P. Hulin, and T. J. Plona, 1987. Experimental study of tracer dispersion in sintered glass porous materials of variable compaction. *Phys. Fluids*, 30(6), 1690–1698.

- Coats, K. H., and B. D. Smith, 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 4, 73-84.
- Cooney, D.O., B. A. Adesanya, and A. L. Hines, 1983. Effects of particle size distribution on adsorption kinetics in stirred batch systems. *Chem. Eng. Sci.*, 38:1535.
- Crank, J., 1957. The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford.
- Cresswel, D. L., and H. Orr, 1982. Measurement of binary gaseous diffusion coefficients within porous catalysts. in: "Residence time distribution theory in chemical engineering" Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- Crittenden, J. C., N. J. Hutzler, and D. G. Geyer, 1986. Transport of organic compound with saturated groundwater flow: model development and parameter sensitivity. *Water Resour. Res.*, Vol 22, N° 3, 271-284.
- Crump, K., 1976. Numerical inversion of Laplace Transform using a Fourier series approximation. *J. of the Assoc. for Computing Machinery*, 23, n° 3, 89-96.
- Cui, C. L., 1989. Diffusivité effective en chromatographie et en catalyse : signification, mesure et interprétation. *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, 245p.
- Cui, C. L., D. Schweich, and J. Villiermaux, 1989, Influence of pore diameter distribution on the determination of effective diffusivity in porous particles, *Ch. Eng. Anal. Processing*, 26, 121-126.
- Cui, C. L., D. Schweich, and J. Villiermaux, 1990, Consequence of flow non uniformity on the measurement of effective diffusivity in porous particles, *A.I.Ch.E. J.*, 36, N° 1, 86-92.
- Dankwerts, P. V., 1953. Continuous flow systems. *Chem. Eng. Sci.*, 2, 1-13.
- de Arcangelis, L., J. Koplik, S. Redner, and D. Wilkinson, 1986. Hydrodynamic dispersion in network models of porous media. *Phys. Rev Letters*, 57, n° 8, 996-999.
- Deans, H. H., 1963. A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media. *Soc. Pet. Eng.*, 3, 49-52.
- de Gennes, P. G., 1983. Hydrodynamic dispersion in unsaturated porous media. *J. Fluid Mech.*, 136, 189-200.
- De Smedt, F., and P. J. Wierenga, 1979. A generalized solution for solute flow in soils with mobile and immobile water. *Water Resour. Res.*, 15, 1137-1141.
- De Smedt, F., and P. J. Wierenga, 1984. Solute transfer through columns of glass beds. *Water Resour. Res.*, vol 20, N° 2, 225-232.
- Dubner, H., and J. Abate, 1968. Numerical inversion of Laplace transforms by relating them to the finite Fourier cosine transform. *J. Assoc. Comp. Mach.*, 15: 115-123.
- Dullien, F. A. L., 1990. Some comments on the role of convection and molecular diffusion in hydrodynamic dispersion. in: "Fundamentals of fluid transport in porous media", Les rencontres scientifiques de l'I.F.P., Arles.

- Eidsath, A., R. G. Carbonell, S. Whitaker, and L. R. Hermann, 1983. Dispersion in pulsed systems III comparison between theory and experiments for packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, vol 38, n° 11, 1803–1816.
- Finlayson, B. A., 1980. Nonlinear analysis in chemical engineering. *McGraw-Hill*, New York, NY.
- Fong, F. K., and L. A. Mulkey, 1989. Simulation of solute transport in aggregated media. *A.I.Ch.E. J.*, 35, 670–672.
- Fong, F. K., and L. A. Mulkey, 1990. Solute transport in aggregated media: Aggregat size distribution and mean radii. *Water Resour. Res.*, 26, 1291–1303.
- Fried, J. J., and M. A. Combarous, 1971. Dispersion in porous media. *Advances in Hydroscience*, vol. 7, pp. 169–282.
- Fried, J. J., 1975. Groundwater pollution. Elsevier, Amsterdam, 330pp.
- Gaudet, J-P., H. Jégat, G. Vachaud, and P. J. Wierenga, 1977. Solute transfert, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 665–672.
- Gaudet, J-P., 1978. Transferts d'eau et de soluté dans les sols non-saturés. Mesure et simulation. *These de docteur d'Etat, Universite de Grenoble*, 230pp.
- Gauthier, C., J.-P. Hulin, and E. Charlaix, 1987. Espace des pores – Le volume des pores et comment le caractériser. in: "*Journées Physique : Les milieux granulaires*", Les Arcs, 21–33.
- Gauthier, C., J-C. Borgotti, and A. Sadoudi, 1988. Sur les distributions de temps de séjour d'un fluide dans des empilements de billes de verre de deux tailles importance de la mise en place. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 306, Serie II, 1309–1312.
- Gavalas, G. R., and S. Kim, 1981. Periodic capillary models of diffusion in porous solids. *Chem. Eng. Sci.*, 36, 1111–1122.
- Golay, M. J. E., 1958. Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and rectangular cross sections, *Gas Chromatography*, D. H. Desty, ed., Butterworths, London, 36.
- Green, J. S., 1955. Calculation of the time responses of linear systems. Ph.D. Thesis, University of London.
- Green, R. E., P. S. C. Rao, and J. C. Corey, 1972. Solute transport in aggregated soils: tracer zone shape in relation to pore-velocity distribution and adsorption. in: *Proc. 2nd Symp. Fundam. of Trans. in Porous Media*, IAHR-ISSS, Guelph. 7–11 August 1972, Vol 2, 732–752.
- Grosser, K. A., K. L. Erickson, and R. G. Carbonell, 1991. Enhanced dispersion resulting from solute exchange between phases, *A.I.Ch.E.*, 37, N° 4, 512–526.
- Guennelon, R., A. Zeiliger, and A. M. de Cockborne, 1982. Effets texturaux sur la porosité et la dispersion hydrodynamique. *Colloque I.N.R.A.*, n° 15, 133–138.
- Gupta V. K., R. N. Bhattacharya, and G. Sposito, 1981. A molecular approach to the foundations of the theory of solute transport in porous media. *J. of Hydrology*, 50, 355–370.

- Han, N. W., J. Bhakta, and R. G. Carbonell, 1985. Longitudinal and lateral dispersion in packed beds : effects of column length and particle size distribution. *A.I.Ch.E. J.*, 31, 277–288.
- Hayot, C., 1989. Modélisation du transfert de solutés en milieu structuré : expérimentation et analyse comparative de trois modèles, DEA ULP-IMF et ENITRITS, Strasbourg, 59pp.
- Herrera, I., 1976. A review of the integrodifferential equations approach to leaky aquifers mechanics, *Adv. Groundwater Hydrology*.
- Hiby, J. W., 1959. Longitudinal and transverse mixing during single phase flow through granular beds. *Conf. Dispersion Porous Media*. Imperial College, London.
- Hornung, U., 1987. Miscible displacement in porous media influenced by mobile and immobile water. *Tech Report 102*, Dept. of Maths., Arizona State Univ.
- Hulin, J. P., and T. J. Plona, 1989. "Echo" tracer dispersion in porous media. *Phys. Fluids*, A 1, 8, 1341–1347.
- Hulin, J. P., and D. Salin, 1988. Experimental study of tracer dispersion in model and natural porous media. *Disorder and mixing*, chapV, NATO ASI series, Applied Sciences, vol 152, 89–106.
- James, R.V., and J. Rubin, 1979. Applicability of the Local Equilibrium Assumption to transport through soil of solutes affected by ion exchange. in *Chemical Modeling of Aqueous Systems*, edited by E.A. Jenne, pp. 225–235, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Jardine, P. M., G. V. Wilson, R. J. Luxmoore, and J. F. McCarthy, 1989. Modeling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns contrasting watersheds. *Soil Sci. Am. J.*, 53, 317–323.
- Johnson M. F. L., and W. E. Stewart, 1965. Pore structure and gaseous diffusion in solid catalysts. *J. of Catalysis*, 4, 248–252.
- Jury, A. W., 1982. Simulation of solute transport using a transfer function model. *Water Resour. Res.*, 18, 363–368.
- Jury, W. A., G. Spósito, and R. E. White, 1986. A transfer function model of solute transport through soil 1. Fundamental concepts. *Water Resour. Res.*, 22, 243–247.
- King, P. R., 1989. The use of renormalization for calculating effective permeability. *Transport in porous media*, 4, 37–58.
- King, P. R., 1990. The use of renormalization for calculating dispersion in heterogeneous porous media. in: "*Fundamentals of fluid transport in porous media*", Les rencontres scientifiques de l'I.F.P., Arles.
- Klinkenberg, L. J., 1957. Pore size distribution of porous media and displacement experiments with miscible liquids. *J. Petr. Techn.*, 63–66.
- Klotz, D., K. P. Seiler, H. Moser, and F. Neumaier, 1980. Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments. *J. of hydrolog.*, 45, 169–184.
- Koch, D. L., and J. F. Brady, 1985. Dispersion in fixed beds. *J. Fluid Mech.*, vol 154, 399–427.

- Koch, D. L., and J. F. Brady, 1988. Dispersion in porous media. in: *Disorder and mixing*, NATO ASI Serie, Serie E, vol 152, Chapter VI, 107–122.
- Koplik, J., 1988. Hydrodynamic dispersion in random network. in: *Disorder and mixing*, NATO ASI Serie, Serie E, vol 152, Chapter VII, 123–138.
- Koplik, J., S. Redner, and D. Wilkinson, 1988. Transport and dispersion in random networks with percolation disorder. *Phys. Rev. A*, 37, n° 7, 2619–2636.
- Krupp, H. K., and D. E. Elrick, 1969. Density effects in miscible displacement experiments. *Soil Sci.*, 107, N° 3, 372–380.
- Lafolie, F., 1986. Etude numérique de la résolution des équations de transfert application à l'irrigation localisée, *These, Université d'Avignon*, 253pp.
- Lapidus, L., and N. R. Amundson, 1952. Mathematics of adsorption in beds. VI The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phy. Chem.*, 56, 984–988.
- Lemaître, J., M. Cintré, J.-P. Troadec, and D. Bideau, 1986. Tracer dispersion in a binary mixture of spheres. *C. R. Acad. Sci.*, t. 303, série 2, n° 17, 1529–1532.
- LeRenard, J., R. Calvet, C. Tournier, et A. Hubert, 1977. Mesure du coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal dans un milieu poreux saturé. *Ann. Agron.*, 28: 47–64.
- Lin, Y-S., and Y. H. Ma, 1989. A comparative chromatographic study of liquid adsorption and diffusion in microporous and macroporous adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 28, N° 5, 622–630.
- Lindstrom, F. T., R. Haque, V. H. Freed, and L. Boersma, 1967. Theory on the movement of some herbicide in soils; Linear diffusion and convection of chemical in soils. *Env. Sci. Technol.*, 1, 561–567.
- Lindstrom, F. T., L. Boersma, and D. Stockard, 1971. A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in water saturated sorbing porous medium : isothermal cases. *Soil Sci.*, 112, N° 5, 291–300.
- McMahon, M.A., and G.W. Thomas, 1974. Chloride and tritiated water flow in disturbed and undisturbed soil cores. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38: 727–732.
- Magnico, P., C. Gauthier, J.P. Bouchaud, and J.P. Hulin, 1990. Transport properties in heterogeneous media with a bimodal pore size distribution. in: "*Fundamentals of fluid transport in porous media*", Les rencontres scientifiques de l'I.F.P. Arles.
- Marchouk, G., 1980. Méthodes de calcul numérique. *Traduction française Editions Mir*.
- Marquardt, D. W., 1963. An algorithm for least squares estimation on nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431–441, 1963.
- Martin, H., 1978. Low Peclet number particle-to-fluid heat and mass transfer in packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, 33, 913–919.
- Monnier, G., P. Stengel, and J.C. Fies, 1973. Une méthode de mesure de la densité apparente de petits agglomérats terreux. Application à l'analyse des systèmes de porosité du sol. *Ann. Agro.* 24, 5, 533–545.

- Moreno, L., I. Neretnieks, and T. Ericksen, 1985. Analysis of some laboratory tracer runs in natural fissures. *Water Resour. Res.*, 21, 951–958.
- Moreno, L., and A. Rasmuson, 1986. Contaminant transport through a fractured porous rock: Impact of the inlet boundary condition on the concentration profile in the rock matrix. *Water Resour. Res.*, 22, 1728–1730.
- Neretnieks, I., and A. Rasmuson, 1984. An approach to modeling radionuclide migration in a medium with strongly varying velocity and block sizes along the flow path. *Water Resour. Res.*, 20, 1823–1836.
- Nicoud, R. M., 1987. Influence respective des facteurs thermodynamiques, hydrodynamiques et diffusionnels sur le fonctionnement des échangeurs d'ions. Application à un procédé d'échange ionique : le Nymphéa. *Thèse de docteur de l'I.N.P.L.*, 345p.
- Nicoud, R. M., and D. Schweich, 1989. Solute transport in porous media with solid–liquid mass transfer limitations: application to ion exchange. *Water Resour. Res.*, 25, n° 6, 1071–1082.
- Nielsen, D. R., and J. W. Biggar, 1961. Miscible displacement in soils : I. Experimental Information. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 25, 1–5.
- Nielsen, D. R., M. Th. van Genuchten, and J. W. Biggar, 1986. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.*, 22, n° 9, 89S–108S.
- Nkedi–Kizza, P., P. S. C. Rao, R. E. Jessup, and J. M. Davidson, 1982. Ion exchange and diffusive mass transfert during miscible displacement through an aggregated oxisol, *Soil Sci. Soc. A. J.*, 46, 471–476.
- Nkedi–Kizza, P., J. W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, H. M. Selim, J. M. Davidson, and D. R. Nielsen, 1983. Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.*, 19, 691–700, 1983.
- Nkedi–Kizza, P., J. W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, H. M. Selim, J. M. Davidson, and D. R. Nielsen, 1984. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol, *Water Resour. Res.*, 20, 1823–1836.
- Ogata, A., and R. B. Banks, 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. Prof. Paper 411–A, U.S. Geol. Survey, Washington, D.C.
- Parker, J. C., and M. Th. van Genuchten, 1984. Flux–averaged and volume–averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Resour. Res.*, 20, 866–872.
- Parker, J. C., and A. J. Valocchi, 1986. Constraints on the validity of equilibrium and first order kinetic transport models in structured soils. *Water Resour. Res.*, 22, 399–407.
- Passioura, J. B., 1971. Hydrodynamic dispersion in aggregated media, 1. Theory, *Soil Science*, 111, 339–343.
- Passioura, J. B., and D. A. Rose, 1971. Hydrodynamic dispersion in aggregated media 2. Effects of velocity and aggregate size, *Soil Science*, 111, 345–351.

- Pellet, G. L., 1966. Longitudinal dispersion, intraparticule diffusion and liquid phase mass transfer during flow through multiparticules system. *Tappi*, 49(2), 75.
- Pfannkuch, H. O., 1963. Contribution à l'étude des déplacements des fluides miscible dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Francais du Petrole*, Vol 18 N°2 215–270.
- Pomeau, Y., 1985. Dispersion dans un écoulement en présence de zones de recirculation. *C. R. Acad. Sci.*, t.301, Série 2, n° 19, 1323–1326.
- Prasher, B. D., and Y. H. Ma, 1977. Liquid diffusion in microporous alumina pellets. *A.I.Ch.E. J.*, 23, 303–311.
- Raats, P. A. C., 1981. Transport in structured media. *Proceedings of Euromech 143* Delft.
- Raats, P. A. C., 1984. Tracing parcels of water and solutes in unsaturated zones. in *Pollutants in Porous Media*, Ed B. Yaron, G. Dagan, and J. Goldshmid Springer-Verlag.
- Raghavan, N. S., and D. M. Ruthven, 1985. Simulation of chromatographic response in columns packed with bidisperse structured particles. *Chem. Eng. Sci.*, 40, n° 5 699–706.
- Rao, P. S. C., R. E. Green, L. R. Ahuja, and J. M. Davidson, 1976. Evaluation of a capillary bundle model for describing solute dispersion in aggregated soils. *Soil Sci Soc Am J.*, 40, 815–820.
- Rao, P. S. C., D. E. Rolston, R. E. Jessup, and J. M. Davidson, 1980a. Solute transport in aggregated porous media : theoretical and experimental evaluation. *Soil Sci. Soc Am J.*, 44, 1139–1146.
- Rao, P. S. C., R. E. Jessup, D. E. Rolston, and J. M. Davidson, and D. P. Kilcrease, 1980b. Experimental and mathematical description of non-adsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates, *Soil Sci. Soc Am J.*, 44, 684–688.
- Rao, P. S. C., R. E. Jessup, and T. M. Addiscott, 1982. Experimental and theoretical aspects of solute diffusion in spheres and nonspherical aggregates, *Soil Sci.*, 133, 342–349.
- Rasmuson, A., 1981. Exact solution of a model for diffusion and transient adsorption in particles and longitudinal dispersion in packed beds. *Am. Inst. of Chem. Eng. J.*, 27, 1032–1035.
- Rasmuson, A., 1985a. The effect of particles of variable size, shape and properties on the dynamics of fixed beds, *Chem. Eng. Sci.*, 40, n° 4, 621–629.
- Rasmuson, A., 1985b. The influence of particle shape on the dynamics of fixed beds. *Chem. Eng. Sci.*, 40, n° 7, 1115–1122.
- Rasmuson, A., and I. Neretnieks, 1980. Exact solution of a model for diffusion in particules and longitudinal dispersion in beds. *Am. Ins. Chem. Eng. J.*, 26, 686–690.
- Rasmuson, A., and I. Neretnieks, 1981. Migration of radionuclides in fissured rocks: The influence of micropore diffusion and longitudinal dispersions. *J. of Geophysical Res.*, 86, 3749–3758.

- Reyes, S., and K. Jensen, 1985. Estimation of effective transport coefficients in porous solids based on percolation concepts. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, n° 9, 1723–1734.
- Rigord, P., 1990. Diffusion d'ondes de pression et réversibilité de la dispersion de traceurs dans les milieux poreux. *Thèse de docteur de l'université de Paris 6*, Physique, 173p.
- Rigord, P., A. Calvo, and J.P. Hulin, 1990. Transition to irreversibility for the dispersion of a tracer in porous media. *Phys. Fluids*, A 2 (5), 681–687.
- Roberts, P. V., M. N. Goltz, R. S. Summers, J. C. Crittenden, and P. Nkedi-kizza, 1987. The influence of mass transfer on solute transport in column experiments with an aggregated soil. *J. of Contaminant Hydrology*, 1, 375–393.
- Romanet, P., 1988. Inversion numérique de la transformée de Laplace. *Rapport de stage*, M.S.T. Modélisation et Logiciels d'Application GRENOBLE.
- Rose, D. A., and J. B. Passioura, 1971a. The analysis of experiments on hydrodynamic dispersion. *Soil Sci.*, 111, 252–257.
- Rose, D. A., and J. B. Passioura, 1971b. Gravity segregation during miscible displacement experiments. *Soil Sci.*, 111, 258–265.
- Rosen, J. B., 1952. Kinetics of a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles. *J. of Chemical Physics*, 20, 387–394.
- Roux, S., C. Mitescu, E. Charlaix, and C. Baudet, 1986. Transfer matrix algorithm for convection–biased diffusion. *J. Phys. A: Math. Gen.* 19, L687–L692.
- Rubinstein, J., and R. Mauri, 1986. Dispersion and convection in periodic porous media. *Siam J. Appl. Math.*, 46, 6, 1018–1023.
- Ruthven, D. M., and K. F. Loughlin, 1971. The effect of crystallite shape and size distribution on diffusion measurements in molecular sieves. *Chem. Eng. Sci.*, 26, 577.
- Saffman, P. G., 1959. A theory of dispersion in a porous medium. *J. Fluid Mech.*, 6, Part 3, 321–349.
- Saffman, P. G., 1960. Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillaries. *J. Fluid Mech.*, 7, n° 2, 194–208.
- Saleh, F. M. A., D. J. Bishop, S. F. Dietrich, J. P. Knezovich, and F. L. Harrison, 1990. Transport of nonsorbed chemicals in the subsurface environment : proposed model with experimental verification. *Soil Sci.*, 149(1), 23–34.
- Sardin, M., D. Schweich, F.J. Leij, and Th. van Genuchten, 1991. Modelling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water Resour. Res.*
- Satterfield, C. N., C. K. Colton, and W. H. Pitcher, 1973. Restricted diffusion in liquids within fine pore. *A.I.Ch.E. J.*, 19, 628–635.
- Saxena, S. K., F. T. Lindstrom, and L. Boersma, 1974. Experimental evaluation of chemical transport in water–saturated porous media : 1. nonsorbing media. *Soil Sci.*, 118, N° 2, 120–126.

- Schulin, R., P. J. Wierenga, H. Flühler, and J. Leuenberger, 1987. Solute transport through a stony soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 36–42, 1987.
- Schwartz C. E., and J. M. Smith, 1954. Flow distribution in packed beds. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol45, N° 6, 1209–1218.
- Schweich, D. and M. Sardin, 1986. Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement. in: *Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation : applications aux études de migration en milieu aqueux*. IAEA-TECDOC,367.
- Scotter, D.R., 1978. Preferential solute movement through larger soil voids. 1. Some computations using simple theory. *Aust. J. Soil Res.*, 16:257–267.
- Scotter, D. R., and P. Kanchanasut, 1981. Anion movement in a soil under pasture. *Aust. J. Soil Res.*, 19, 299–307.
- Seyfried, M. S., and P. S. C. Rao, 1987. Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil : Preferential flow effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51 1434–1444.
- Skopp, J., and A. W. Warrick, 1974. A two-phase model for the miscible displacement of reactive solutes in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 38, 545–550.
- Smith, K. A., 1980. A model of the extent of anaerobic zones in aggregated soils, and its potential application to estimates of denitrification, *J. of Soil Sci.*, 31, 263–277.
- Spiegel, M. R., 1974. Formules et tables de mathématiques, *Série Schaum*.
- Sposito, G., R. E. White, P. R. Darrah, and W. A. Jury, 1986. A transfer function model of solute transport through soil 3. The Convection–Dispersion equation. *Water Resour. Res.*, 22, 255–262, 1986.
- Sudicky, E. A., and E. O. Frind, 1982. Contaminant transport in fractured porous media : Analytical solutions for a system of parallel fractures. *Water Resour. Res.*, 18, 1634–1642.
- Sudicky, E. A., 1989. The Laplace transform Galerkin technique : a time-continuous finite element theory and application to mass transport in groundwater. *Water Resour. Res.*, 25, n° 8, 1833–1846.
- Talbot, A., 1979. The accurate numerical inversion of Laplace transforms. *J. Inst. Maths Applics.*, 23, 97–120.
- Taylor, F. R. S., 1954. Dispersion on soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceeding Royal Society of London*, serie A, 225, n° 1163, 473–477.
- Tang, D. H., E. O. Frind, and E. A. Sudicky, 1981. Contaminant transport in fractured porous media : Analytical solution for a single fracture. *Water Resour. Res.*, 17, 555–564.
- Tsotsas, E., and E. U. Schlünder, 1988. On axial dispersion in packed beds with fluid flow. *Chem. Eng. Process.*, 24, 15–31.
- Turner, G. A., 1958. The flow structure in packed bed. *Chem. Eng. Sci.*, 7, 156–165.
- Turner, G.A., 1972. Heat and concentration waves. Academic Press, New York.

- Valocchi, A. J., 1985. Validity of local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.*, 21, 808–820.
- Van De Pol, R. M., P. J. Wierenga, and D. R. Nielsen, 1977. Solute movement in a field soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 10–13.
- van Genuchten, M. Th., 1985a. A general approach for modeling solute transport in structured soils. *Memoires IAH*, vol. 17, 513–526.
- van Genuchten, M. Th., 1985b. Solute transport processes in structured soils. in: *Proceeding of the 5th AGU*, Fort Collins, Colorado.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1976. Mass transfert studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 473–480.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1977a. Mass transfert studies in sorbing porous media II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 272–278.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1977b. Mass transfert studies in sorbing porous media III. Experimental evaluation with 2,4,5-T. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 278–284.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1978. Numerical solutions for convective dispersion with intra-aggregate diffusion and nonlinear adsorption. pp 275–291. In : G. C. van Steenkiste (ed.) *Systeme simulation in water resource*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam.
- van Genuchten, M. Th., and J. C. Parker, 1984. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 703–708.
- van Genuchten, M. Th., D. H. Tang, and R. Guennelon, 1984. Some exact and approximated solutions for solute transport through large cylindrical macropores. *Water Resour. Res.*, 20, 335–346.
- van Genuchten, M. Th., and F. N. Dalton, 1986. Models for simulating salt movement in aggregated field soils. *Geoderma*, 38, 165–183.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1986. Solute dispersion coefficients and retardation factors. *Method of soil analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Agronomy Monograph n° 9 (2nd Edition).
- Vermeulen, T., and N. Hiester, 1952. Tiré de Nicoud (1987). *Chem. Eng. Prog.*, Vol 48, N° 10, p 505.
- Villiermaux, J., 1973. Relations entre la forme des pics chromatographiques et les paramètres physiques et opératoires de la colonne, *J. of Chromatography*, 83, 205–222.
- Villiermaux, J., 1981. Theory of linear chromatography, Percolation processes : theory and applications, ed. A. E. Rodrigues et D. Tondeur, 83–140.
- Villiermaux, J., 1981. The chromatographic reactor, Percolation processes : theory and applications, ed. A. E. Rodrigues et D. Tondeur, 539–588.

- Villiermaux, J., 1982. Cours de Dynamique des Systèmes — notion sur la commande monovariante.
- Villiermaux, J., 1987. Chemical engineering approach to dynamic modelling of linear chromatography. A flexible method for representing complex phenomena from simple concepts. *J. of Chromatography*, 406, 11–26.
- Villiermaux, J., 1990. Dynamics of linear interactions in heterogeneous media : a systems approach. *J. of Petroleum Science and Engineering*, 4, 21–30.
- Villiermaux, J., and P. M. van Swaay, 1969. Modèle représentatif de la distribution de temps de séjour dans un réacteur semi-infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1097–1111.
- Voigt, C.G., 1988. Modeling of dispersion in porous media. Ph.D. Thesis, Dept. of Chem. Eng., University of Alberta, Canada, pp.209.
- Voigt, C. G., R. E. Hayes, and P. A. Tanguy, 1990. A study of two-dimensional dispersion in unconsolidated porous media. *Transport in Porous Media*, 5, 269–286
- von Rosenberg, D. U., 1956. Mechanics of steady state single phase fluid displacement from porous media. *A.I.Ch.E. J.*, 2, n° 1, 55.
- Wakao, N., and J.M. Smith, 1962. Diffusion in catalyst pellets. *Chem. Eng. Sci.*, 17, 825–834.
- Wang, C-T, and J. M. Smith, 1983. Tortuosity factors for diffusion in catalyst pellets. *A.I.Ch.E. J.*, 29, n° 1, 132–136.
- Wicke, E., and R. Kallenbach, 1941. Die oberflächendiffusion von kohlendioxid in aktiver kohlen. *Kolloid-Zeitschrift*, 97, 2, 135–151.
- Wilson, E. J., and C. J. Geankoplis, 1966. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. *I.& E.C. Fundamentals*, Vol. 5, n° 1, 9–14.

ANNEXES

Annexe II.1 L'expression de $\bar{\Gamma}$ pour le modèle avec film liquide

On a :

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

Par ailleurs, si l'on suppose que le transfert à travers le film est un processus du premier ordre, $\bar{\Gamma}$ peut s'écrire aussi :

$$\bar{\Gamma} = \delta[\bar{C}_f - \bar{C}_m]$$

On tire de cette dernière relation :

$$\bar{C}_f = \frac{\bar{\Gamma}}{\delta} + \bar{C}_m$$

On porte dans la première équation et il vient :

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

Soit, en résolvant en $\bar{\Gamma}$:

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

On utilise alors le changement de variable suivant :

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

Il vient :

$$\bar{\Gamma} = - (1-\epsilon_m)\epsilon_a[\bar{C}_m(\lambda_{im}+p)-C_{im}^i]B(x) \frac{B(x)}{\left[1 - \frac{D_e(1-\epsilon_m)\epsilon_a}{\delta a(z)^2} x^2 B(x)\right]}$$

Si l'on pose : $\frac{1}{\beta} = \frac{D_e(1-\epsilon_m)\epsilon_a}{\delta a(z)^2}$

$$\bar{\Gamma} = \beta D_e (1 - \epsilon_m) \epsilon_a (\bar{C}_f - \bar{C}_m) / a(z)^2$$

Soit :

$$\Gamma = \beta (1 - \epsilon_m) (S'(z))^2 \epsilon_a D_e (\bar{C}_f - \bar{C}_m)$$

Annexe II.2 Le système d'équations des 2 modèles présentés

MODELE AVEC COUPLAGE DIRECT

Equations du transport

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

$$R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_e \Delta(C_{im}) - \lambda_{im} R_{im} C_{im}$$

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = k_r (k_m C_m - S_m)$$

ou

$$(*) \quad \frac{\partial S_m}{\partial t} = k_m \frac{\partial C_m}{\partial t}$$

$$\Gamma = -S'(z)(1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e \langle \nabla C_{im} \rangle$$

$$R_{im} = 1 + k_{im} \rho_{im} / \epsilon_a$$

$$R_m = 1 + k_m S(z) / \epsilon_m \quad (*)$$

Conditions initiales

$$C_m(0, z) = C_m^i(z) = 0$$

$$C_m(0, z) = C_m^i(z)$$

Conditions à l'entrée de la colonne

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

Conditions à la sortie de la colonne

$$\lim_{z \rightarrow L^-} \partial C_m / \partial z = 0$$

Condition de couplage

$$C_{im}(z, t) \Big|_{\partial \Omega} = C_m(z, t)$$

MODELE AVEC FILM LIQUIDE

Equations du transport

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

$$R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_e \Delta(C_{im}) - \lambda_{im} R_{im} C_{im}$$

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = k_r (k_m C_m - S_m)$$

ou

$$(*) \frac{\partial S_m}{\partial t} = k_m \frac{\partial C_m}{\partial t}$$

$$\Gamma = \beta [S'(z)]^2 (1-\epsilon_m) \epsilon_a D_e (C_f - C_m) = -S'(z) (1-\epsilon_m) \epsilon_a D_e \langle \nabla C_{im} \rangle$$

$$R_{im} = 1 + k_{im} \rho_{im} / \epsilon_a$$

$$R_m = 1 + k_m S(z) / \epsilon_m \quad (*)$$

Conditions initiales

$$C_m(0, z) = C_m^i(z) = 0$$

$$C_{im}(0, z) = C_{im}^i(z)$$

Conditions au sommet de la colonne

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

Conditions au bas de la colonne

$$\lim_{z \rightarrow L^-} \partial C_m / \partial z = 0$$

Condition de couplage

$$C_{im}(z, t) \Big|_{\partial \Omega} = C_f(z, t)$$

Annexe II.3 Résolution numérique directe du système

Les grandes lignes de cette méthode sont les suivantes:

Considérons le problème homogène (condition initiale nulle et condition à la limite égale à l'unité) associé à l'équation de diffusion dans un agrégat. La solution de ce problème est recherchée sous la forme d'un produit d'une fonction g dépendant du temps et d'une fonction f dépendant de l'espace. La fonction g est prise égale à une exponentielle décroissante. Son introduction dans l'équation de diffusion conduit à un problème de valeurs propres pour l'opérateur Laplacien. La fonction f s'écrit alors comme une combinaison linéaire infinie de fonctions propres normalisées, f_i . Les coefficients sont calculés de façon à ce que la condition initiale soit satisfaite. La solution du système se présente alors sous la forme d'une série d'exponentielles décroissantes. L'application du théorème de Duhamel permet d'obtenir la solution du problème aux conditions aux limites non homogènes à partir de la solution du problème homogène. En appliquant ce théorème, la variation de masse de soluté dans les agrégats ou terme puits-source s'écrit sous forme d'un produit de convolution dans lequel apparaît la solution du problème homogène. Dans ce produit de convolution, la somme infinie d'exponentielles peut être assimilée à une fonction de forme. L'autre fonction décrit les variations temporelles de la concentration à la périphérie des agrégats. Il reste à résoudre numériquement l'équation pour la phase mobile dans laquelle le terme puits-source s'exprime sous la forme d'un produit de convolution de la fonction de forme et de la condition à la limite (soit la concentration dans la phase mobile soit la concentration dans le film). La difficulté majeure est d'estimer ce produit de convolution. Il s'agit, en fait, d'estimer l'erreur liée à la troncature de la série. Cette méthode a été appliquée initialement au transfert d'eau dans les aquifères (HERRERA, 1976) et dans les milieux poreux structurés (HORNUNG, 1987). Ces deux auteurs ont proposé des algorithmes pour traiter ce problème.

Les inconvénients de la méthode sont :

1) la difficulté d'estimer les fonctions de forme dans l'espace de départ en raison de leur complexité.

2) Dans le cas où il y a prédominance du transfert par convection sur le transfert par dispersion, une discrétisation très fine en espace et en temps est nécessaire pour garder la stabilité des méthodes numériques classiques (LAFOLIE, 1986 ; SUDICKY, 1989). Le temps de calcul est, par conséquent, fortement majoré.

Annexe II.4 Résolution par Transformation de Laplace

L'objectif de la transformation de Laplace est de supprimer la variable temps afin de ramener les équations de transfert à des équations différentielles simples. L'étape préalable à la résolution du transfert dans la phase mobile est le calcul du terme puits-source, terme d'échange de soluté entre phases mobile et immobile. Ce terme, nous allons le voir, résulte de la transformation du système modélisant le transfert dans la phase immobile. Dans une deuxième étape, il reste à résoudre le système d'équations modélisant le transfert dans la phase mobile. Pour le cas particulier où les caractéristiques du milieu poreux restent constantes avec la profondeur, et où les conditions aux limites et initiales sont simples, il existe une solution analytique au problème. Hors de ce cadre restrictif, le système se résout numériquement.

Dans toute cette partie, nous nous sommes inspirés des idées de **BARKER (1985a)**. La méthode consiste, tout d'abord, à appliquer la transformation de Laplace à l'équation de diffusion dans les agrégats.

1. Application de la transformation de Laplace à l'équation de diffusion

Il semble utile de rappeler, tout d'abord, la définition de la transformation de Laplace. Soit $f(.,t)$, une fonction de la variable t , entre autres, vérifiant :

$$f(.,t) = 0 \text{ pour } t < 0$$

La transformation de Laplace, notée \mathcal{L} , associe à la fonction f , la fonction \bar{f} de la variable complexe p , par :

$$\mathcal{L}(f)(p) = \bar{f}(p,.) = \int_0^{+\infty} \exp(-pt) f(.,t) dt$$

Appliquant, dans une première étape, la transformation de Laplace aux deux membres de l'équation du transfert dans la phase immobile, nous avons à calculer l'intégrale suivante :

$$\int_0^{+\infty} \exp(-pt) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} dt$$

L'intégration par parties donne :

$$\int_0^{+\infty} \exp(-pt) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} dt = \left[\exp(-pt) C_{im}(t) \right]_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} p \cdot \exp(-pt) C_{im}(t) dt$$

Ce qui conduit à :

$$\int_0^{+\infty} \exp(-pt) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} dt = -C_{im}^i(z) + p \bar{C}_{im}(p, z)$$

$$\text{i.e. } \mathcal{L} \left[\frac{\partial C_{im}}{\partial t} \right] = p \mathcal{L}(C_{im}) - C_{im}^i$$

L'application de la transformation de Laplace au second membre de l'équation, donne la relation :

$$\mathcal{L}(\Delta C_{im}) = \Delta \left[\mathcal{L}(C_{im}) \right]$$

On obtient alors le système suivant :

Modèle avec couplage direct

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

Modèle avec film liquide

$$-R_{im}C_{im}^i + pR_{im}\bar{C}_{im} = D_e \Delta \bar{C}_{im} - \lambda_{im}\bar{C}_{im}$$

$$\bar{C}_{im}|_{\partial\Omega} = \bar{C}_f$$

Pour alléger l'écriture, la concentration $\bar{C}_{im}(p,z)$ est notée simplement \bar{C}_{im} . De même, $C_{im}^i(z)$ est notée C_{mi}^i . Dans la suite, nous noterons C_1 la condition à la limite pour résoudre le système dans le cas général puisque celle-ci a la même forme mathématique pour les différents types de couplage.

2. Transformation en système homogène

Quel que soit le modèle, le système de départ s'écrit:

$$D_e \Delta \bar{C}_{im} - \lambda_{im}\bar{C}_{im} = -R_{im}C_{im}^i + pR_{im}\bar{C}_{im} \quad \text{dans } \Omega$$

$$\bar{C}_{im}|_{\partial\Omega} = \bar{C}_1 \quad \text{sur } \Omega$$

Posons alors :

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

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

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

Le système devient :

$$a(z)^2 \Delta \bar{C}_{im} - x^2 \bar{C}_{im} = \gamma \quad \text{dans } \Omega$$

$$\bar{C}_{im}|_{\partial\Omega} = \bar{C}_1 \quad \text{sur } \partial\Omega$$

Nous obtenons une équation différentielle du deuxième ordre non homogène avec second membre. Le principe de résolution est de se ramener à une équation homogène sans

second membre à l'aide de la transformation linéaire suivante :

$$\psi = \frac{\bar{C}_{im}}{\beta \bar{C}_1} + \frac{\gamma}{\beta \bar{C}_1 x^2} \quad \text{avec } \beta = 1 + \gamma / (\bar{C}_1 x^2)$$

Procédant à ce changement de variable, nous aboutissons au système homogène suivant :

$$\boxed{\begin{array}{l} a(z)^2 \Delta \psi - x^2 \psi = 0 \quad \text{dans } \Omega \\ \psi = 1 \quad \text{sur } \partial \Omega \end{array}} \quad (AII.4-1)$$

3. Introduction de la fonction de forme

Pour toute solution ψ du système (AII.4-1), on peut définir une fonction $B(x)$ par :

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

où $\frac{1}{\mu(\partial \Omega)} \int_{\partial \Omega} (\nabla \psi \cdot \vec{n}) d\gamma$ est le gradient moyen de ψ sur $\partial \Omega$, la frontière de Ω . $\mu(\partial \Omega)$ désigne la mesure de la surface de $\partial \Omega$ et \vec{n} est la normale extérieure à $\partial \Omega$.

$B(x)$ est la fonction de forme associée au problème du transfert dans la phase immobile. Cette fonction est donc reliée aux solutions de l'équation de diffusion.

4. Relation entre $\bar{\Gamma}$ et fonction de forme

On fait facilement apparaître la fonction de forme associée au problème dans l'expression de la transformée de Laplace du terme puits-source.

Modèle avec couplage direct

Le terme puits–source a été précédemment défini par :

$$\Gamma = -S'(z)(1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e \langle \nabla C_{im} \rangle$$

où $\langle \nabla C_{im} \rangle$ est le gradient moyen de C_{im} sur $\partial\Omega$, défini par :

$$\langle \nabla C_{im} \rangle = \frac{1}{\mu(\partial\Omega)} \int_{\partial\Omega} (\nabla C_{im} \cdot \vec{n}) d\gamma$$

En appliquant la transformation de Laplace, il vient :

$$\bar{\Gamma} = -S'(z)(1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e \langle \nabla \bar{C}_{im} \rangle$$

Or, par définition de $B(x)$, on a :

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

$$\text{Avec } \psi = \frac{\bar{C}_{im}}{\bar{C}_1 + \gamma/x^2} + \frac{\gamma/x^2}{\bar{C}_1 + \gamma/x^2}$$

De l'expression précédente, on tire :

$$\langle \nabla \psi \rangle = \frac{\langle \nabla \bar{C}_{im} \rangle}{\bar{C}_1 + \gamma/x^2}$$

D'où :

$$\langle \nabla \bar{C}_{im} \rangle = [\bar{C}_1 x^2/a(z) + \gamma/a(z)] B(x)$$

Il vient donc l'expression suivante :

$$\bar{\Gamma} = - \frac{(1-\epsilon_m)\epsilon_{im}D_e}{a(z)^2} [C_1 x^2 + \gamma]$$

En remplaçant x^2 et γ par leur expression respective, on obtient l'expression finale de $\bar{\Gamma}$, soit :

$$\bar{\Gamma} = -(1-\epsilon_m)\epsilon_a [\bar{C}_1 (\lambda_{im} + R_{imp}) - R_{im} C_{im}^i] B(x)$$

Où encore dans le cas du couplage direct :

$$\boxed{\bar{\Gamma} = -(1-\epsilon_m)\epsilon_a [\bar{C}_m (\lambda_{im} + R_{imp}) - R_{im} C_{im}^i] B(x)} \quad (AII.4-2)$$

Modèle avec film liquide

$\bar{\Gamma}$ vérifie la relation supplémentaire (Annexe II.1) :

$$\bar{\Gamma} = \beta (1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e (\bar{C}_f - \bar{C}_m) / a(z)^2$$

La transformée de Laplace de la concentration dans le film s'exprime donc à l'aide de la relation :

$$\bar{C}_f = a(z)^2 \bar{\Gamma} / [\beta (1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e] + \bar{C}_m$$

Remplaçant $\bar{\Gamma}$ par son expression générale obtenue pour le modèle du couplage direct, il vient :

$$\bar{\Gamma} = - \frac{(1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e}{a(z)^2} \left[\left[\frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\beta (1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e} + \bar{C}_m \right] x^2 + \gamma \right] B(x)$$

Ce qui donne en résolvant pour $\bar{\Gamma}$:

$$\bar{\Gamma} = -\frac{(1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e [\bar{C}_m x^2 + \gamma]}{a(z)^2} \frac{B(x)}{1+x^2 B(x)/\beta}$$

En remplaçant γ et x^2 par leur expressions, $\bar{\Gamma}$ peut se mettre sous une forme similaire à celle du couplage direct, soit :

$$\boxed{\bar{\Gamma} = -(1-\epsilon_m)\epsilon_a [\bar{C}_m (\lambda_{im} + R_{imp}) - R_{im} C_{im}^i(z)] B_s(x)} \quad (AII.4-3)$$

où la fonction de forme $B_s(x)$ est définie par : $B_s = \frac{B(x)}{1+x^2 B(x)/\beta}$

Annexe II.5 Résolution analytique du système modélisant le transfert dans la phase mobile

Pour alléger le développement, on ne considère pas le phénomène d'adsorption. Les résultats en tenant compte de l'adsorption seront toutefois donnés à la fin de cette annexe.

L'hypothèse de constance des caractéristiques du sol permet de simplifier l'expression de l'équation du transfert dans la phase mobile dans l'espace de départ. En divisant les deux membres de cette équation de transport par la porosité ϵ_m , on obtient :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} + \frac{\Gamma}{\epsilon_m} - \lambda_m C_m$$

Après application de la Transformation de Laplace, nous avons à estimer l'intégrale suivante :

$$\int_0^{+\infty} \exp(-pt) \frac{\partial C_m}{\partial t} dt$$

Comme précédemment, l'intégration par parties aboutit à :

$$\int_0^{+\infty} \exp(-pt) \frac{\partial C_m}{\partial t} dt = -C_m^i(z) + p\bar{C}_m(p, z)$$

Après application de la transformation de Laplace aux dérivées spatiales et aux autres termes, le système qui modélise le transfert dans la phase mobile s'exprime à l'aide des équations suivantes :

Modèle avec couplage direct

$$-C_m^i + p\bar{C}_m = D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} + \frac{\bar{\Gamma}}{\epsilon_m} - \lambda_m \bar{C}_m$$

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

Modèle avec film liquide

$$-C_m^i + p\bar{C}_m = D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} + \frac{\bar{\Gamma}}{\epsilon_m} - \lambda_m \bar{C}_m$$

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

$$\text{avec } B_s(x) = \frac{B(x)}{1+x^2 B(x)/\beta}$$

En combinant les expressions ci-dessus, l'équation globale du transfert dans la phase mobile s'écrit comme une simple équation différentielle du deuxième ordre. En effet en remplaçant $\bar{\Gamma}$ par sa nouvelle expression dans l'équation modélisant le transfert dans la phase mobile, notre problème consiste à trouver \bar{C}_m telle que :

$$\boxed{D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d \bar{C}_m}{dz} - \nu(z) \bar{C}_m = \mu(z)} \quad (AII.5-1)$$

Pour les deux modèles présentés, les expressions des fonctions μ et ν dépendent de hypothèses retenues pour l'adsorption du soluté dans la phase mobile. On donne ci-dessous ces différentes expressions. Celle-ci sont valables pour les deux types de couplage considérés. Seule la fonction de forme change quand on choisit un mode de couplage ou l'autre.

Adsorption instantanée

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

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

Adsorption avec cinétique du premier ordre

$$\nu(z) = \lambda_m + p + \epsilon_a(1-\epsilon_m)(\lambda_{im} + R_{im}p)B(x)/\epsilon_m + pS(z)k_r k_f / [\epsilon_m(p + k_r)]$$

$$\mu(z) = -C_{im}^i(z) - S(z)S_{im}^i \left[\frac{k_r}{(p + k_r)\epsilon_m} \right] - (1-\epsilon_m)R_{im}C_{im}^i B(x)/\epsilon_m$$

Après application de la transformation de Laplace, les conditions aux limites deviennent:

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

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

Ayant fait précédemment l'hypothèse de constance des caractéristiques du milieu avec la profondeur, $\nu(z,p)$, $\mu(z)$ sont elles-même indépendantes de la profondeur. Dans ces conditions, des solutions analytiques de l'équation (AII.5-1) peuvent être obtenues. Nous supposons, désormais, que la concentration en soluté est uniforme dans la macroporosité et dans les agrégats. Nous faisons l'hypothèse supplémentaire que la concentration initiale dans la phase mobile est nulle.

Après introduction du pseudo-nombre de Péclet : $P = \frac{v_m}{D_m}$, l'équation (AII.5-1) devient :

$$\frac{1}{P} \frac{d^2\bar{C}_m}{dz^2} - \frac{d\bar{C}_m}{dz} - \nu(p)\bar{C}_m/v_m = \mu(p)/v_m$$

Les solutions de cette équation sont de la forme (SPIEGEL, 1974):

$$\bar{C}_m = A_1 e^{r_1 z} + A_2 e^{r_2 z} + \frac{1}{r_1 r_2} \frac{\mu(p)}{v_m}$$

où r_1 et r_2 sont les racines de l'équation homogène associée. Elles sont définies par :

$$r_{1,2} = \frac{P}{2} \pm \sqrt{\frac{P^2}{4} + \frac{P\nu(p)}{v_m}}$$

Soit encore :

$$\bar{C}_m = A_1 e^{r_1 z} + A_2 e^{r_2 z} - \frac{\mu(p)}{P\nu(p)}$$

A_1 et A_2 sont déterminés à partir des conditions à la limite :

Pour une condition du premier type à l'entrée de la colonne, on a :

$$\bar{C}_1(p) = A_1 + A_2 - \frac{\mu(p)}{P\nu(p)}$$

Si l'on choisit une colonne semi-infinie et si l'on définit r_1 comme la racine positive, la solution est bornée si :

$$A_1 = 0 \text{ d'où } A_2 = \bar{C}_1(p) + \frac{\mu(p)}{P\nu(p)}$$

La solution s'écrit finalement :

$$\bar{C}_m(z,p) = \left[\bar{C}_1 + \frac{\mu(p)}{P\nu(p)} \right] \exp \left[z \frac{P}{2} - z \sqrt{\frac{P^2}{4} + \frac{P\nu(p)}{v_f}} \right] - \frac{\mu(p)}{P\nu(p)} \quad (\text{AII.4-2})$$

En choisissant une **condition du troisième type** à l'entrée pour une colonne infinie, la solution s'écrit :

$$\bar{C}_f(z,p) = \left[\frac{\bar{C}_1 + \mu(p)/P\nu(p)}{1 + r_2/P} \right] \exp \left[z \frac{P}{2} - z \sqrt{\frac{P^2}{4} + \frac{P\nu(p)}{v_m}} \right] - \frac{\mu(p)}{P\nu(p)} \quad (\text{AII.4-3})$$

Annexe II.6 Résolution numérique du système modélisant le transfert dans la phase mobile

1. Obtention du système

On suit une démarche similaire à celle décrite dans l'annexe II-5.

Après application de la transformation de Laplace on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d}{dz} \left[D_m \epsilon_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} - \epsilon_m v_m \bar{C}_m \right] - \nu(z,p) \bar{C}_m = \mu(z,p) \quad (AII.6-1)$$

Les fonctions $\nu(z)$ et $\mu(z)$ sont données dans l'annexe II-5.

2. Discrétisation des équations

Nous avons maintenant une équation du deuxième ordre, l'équation (AII.6-1), avec ses conditions aux limites. La résolution est faite numériquement par différences finies. Les dérivées spatiales d'ordre 1 et 2 sont discrétisées avec un schéma centré sur 3 points. Celui-ci fournit une approximation au deuxième ordre des dérivées partielles. C'est un schéma classiquement utilisé (LAFOLIE, 1986). La grille de différences finies comprend N nœuds distribués le long de l'axe des z . La prise en compte de la variation des caractéristiques du milieu avec la profondeur est rendue possible grâce à un découpage de la colonne en un nombre de strates que l'utilisateur se fixe. On admet que, dans chaque strate, les caractéristiques sont uniformes et on prend soin de faire coïncider les interfaces ainsi créées avec certains nœuds du maillage.

Définissons $dx(i)$, la distance entre le nœud i et le nœud $i+1$ et $dy(i)$, la somme des demi-distance entre le nœud i et ses deux voisins. La discrétisation de la première dérivée au nœud i donne :

$$\frac{D_m \epsilon_m \left|^{i+\frac{1}{2}} \frac{d\bar{C}_m}{dz} \right|^{i+\frac{1}{2}} - D_m \epsilon_m \left|^{i-\frac{1}{2}} \frac{d\bar{C}_m}{dz} \right|^{i-\frac{1}{2}}}{dy(i)} - q \frac{\bar{C}_m^{i+1} - \bar{C}_m^{i-1}}{2dy(i)} - \nu(z,p) \bar{C}_m \Big|_i = \mu(z,p) \Big|_i$$

où $q = v_m \epsilon_m$ ne dépend pas de la profondeur.

Après discrétisation des dérivées restantes, il vient :

$$(D_m \epsilon_m)^{i+\frac{1}{2}} \frac{\bar{C}_m^{i+1} - \bar{C}_m^i}{dy(i) dx(i)} - (D_m \epsilon_m)^{i-\frac{1}{2}} \frac{\bar{C}_m^i - \bar{C}_m^{i-1}}{dy(i) dx(i)} - q \frac{\bar{C}_m^{i+1} - \bar{C}_m^{i-1}}{2dy(i)} - \nu^i \bar{C}_m^i = \mu^i$$

Soit encore :

$$\begin{aligned} \bar{C}_m^{i+1} \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{i+\frac{1}{2}}}{dy(i) dx(i)} - \frac{q}{2dy(i)} \right] - \bar{C}_m^i \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{i+\frac{1}{2}}}{dy(i) dx(i)} + \frac{(D_m \epsilon_m)^{i-\frac{1}{2}}}{dy(i) dx(i-1)} + \nu^i \right] \\ + \bar{C}_m^{i-1} \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{i-\frac{1}{2}}}{dy(i) dx(i-1)} + \frac{q}{2dy(i)} \right] = \mu^i \quad \text{pour } i=2, N-1 \end{aligned}$$

$(D_m \epsilon_m)^{i+\frac{1}{2}}$ représente le produit $D_m \epsilon_m$ en $i+1/2$. C'est, en fait, le produit de caractéristiques de la couche qui contient ce point. Avec les hypothèses précédentes, ce point est toujours à l'intérieur d'une couche.

A contrario, ν^i et μ^i peuvent, pour certaines valeurs de i , correspondre aux interfaces. Dans ce cas, elles seront prises égales à la demi-somme des valeurs des couche voisines, soit :

$$(\nu^{i+1} + \nu^i)/2 \quad \text{et} \quad (\mu^{i+1} + \mu^i)/2$$

Le premier et le dernier nœud sont traités à part puisqu'ils doivent vérifier la condition à la limite. La condition choisie en haut de la colonne est la condition du 3ème type. Elle s'écrit :

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} [-D_m \epsilon_m (\partial C_m / \partial z) + q C_m] = q C_1(t)$$

Elle devient après discrétisation :

$$-\epsilon_m^1 D_m^1 \frac{\bar{C}_m^2 - \bar{C}_m^0}{2dx(1)} + q\bar{C}_m^1 = q\bar{C}_1$$

Cette relation permet de calculer la concentration au nœud fictif 0. On injecte celle-ci dans l'équation générale discrétisée au premier nœud, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \bar{C}_m^2 \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{1+\frac{1}{2}}}{dy(1)dx(1)} - \frac{q}{2dy(1)} \right] - \bar{C}_m^1 \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{1+\frac{1}{2}}}{dy(1)dx(1)} + \frac{(D_m \epsilon_m)^{1-\frac{1}{2}}}{dy(1)dx(0)} + \nu^1 \right] \\ + \left(\bar{C}_m^2 - \frac{2dx(1)}{\epsilon_m^1 D_m^1} q \bar{C}_m^1 + \frac{2dx(1)}{\epsilon_m^1 D_m^1} q \bar{C}_1 \right) \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{1-\frac{1}{2}}}{dy(1)dx(0)} + \frac{q}{2dy(1)} \right] = \mu^1 \end{aligned}$$

En prenant la distance entre le point fictif 0 et le point 1 égale à la distance entre le point 1 et le point 2, en affectant au produit $D_m \epsilon_m$ au point $1-1/2$ les valeurs de $D_m \epsilon_m$ au point $1+1/2$, point situé dans la première couche et en prenant pour ν^1 la valeur du ν de la première couche, l'équation discrétisée pour le nœud 1 s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{C}_m^2 \left[\frac{2(D_m \epsilon_m)^{1+\frac{1}{2}}}{dy(1)dx(1)} \right] - \bar{C}_m^1 \left[\frac{2q}{dy(1)} + \frac{dx(1)q^2}{dy(1)(\epsilon_m D_m)^{1+\frac{1}{2}}} + \frac{2(D_m \epsilon_m)^{1+\frac{1}{2}}}{dy(1)dx(1)} + \nu^1 \right] \\ = \mu^1 - \bar{C}_1 \left[\frac{2q}{dy(1)} + \frac{dx(1)q^2}{dy(1)(\epsilon_m D_m)^{1+\frac{1}{2}}} \right] \end{aligned}$$

En bas de la colonne, la condition à la limite est une condition de gradient nul, soit :

$$\lim_{z \rightarrow L^-} \frac{d\bar{C}_m}{dz} = 0$$

Elle se traduit après discrétisation par :

$$\bar{C}_m^{N+1} = \bar{C}_m^{N-1}$$

Cette relation permet d'éliminer le nœud fictif $N+1$. L'équation discrétisée a nœud N devient :

$$\bar{C}_m^N \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{N-\frac{1}{2}}}{dy(N)dx(N)} + \frac{(D_m \epsilon_m)^{N-\frac{1}{2}}}{dy(N)dx(N-1)} + \nu^N \right] - \bar{C}_m^{N-1} \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{N-\frac{1}{2}}}{dy(N)dx(N)} + \frac{(D_m \epsilon_m)^{N-\frac{1}{2}}}{dy(N)dx(N-1)} \right] = \mu$$

En récapitulatif, nous avons à résoudre le système de N équations à N inconnue suivant :

$$\underline{i = 1}$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_m^2 \left[\frac{2(D_m \epsilon_m)^{1+\frac{1}{2}}}{dy(1)dx(1)} \right] - \bar{C}_m^1 \left[\frac{2q}{dy(1)} + \frac{dx(1)q^2}{dy(1)(\epsilon_m D_m)^{i+\frac{1}{2}}} + \frac{2(D_m \epsilon_m)^{1+\frac{1}{2}}}{dy(1)dx(1)} + \nu^1 \right] \\ = \mu^1 - \bar{C}_1 \left[\frac{2q}{dy(1)} + \frac{dx(1)q^2}{dy(1)(\epsilon_m D_m)^{i+\frac{1}{2}}} \right] \end{aligned}$$

$$\underline{i = 2, N-1}$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_m^{i+1} \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{i+\frac{1}{2}}}{dy(i)dx(i)} - \frac{q}{2dy(i)} \right] - \bar{C}_m^i \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{i+\frac{1}{2}}}{dy(i)dx(i)} + \frac{(D_m \epsilon_m)^{i-\frac{1}{2}}}{dy(i)dx(i-1)} + \nu^i \right] \\ + \bar{C}_m^{i-1} \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{i-\frac{1}{2}}}{dy(i)dx(i-1)} + \frac{q}{2dy(i)} \right] = \mu^i \end{aligned}$$

$$\underline{i = N}$$

$$\bar{C}_m^N \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{N-\frac{1}{2}}}{dy(N)dx(N)} + \frac{(D_m \epsilon_m)^{N-\frac{1}{2}}}{dy(N)dx(N-1)} + \nu^N \right] - \bar{C}_m^{N-1} \left[\frac{(D_m \epsilon_m)^{N-\frac{1}{2}}}{dy(N)dx(N)} + \frac{(D_m \epsilon_m)^{N-\frac{1}{2}}}{dy(N)dx(N-1)} \right] = \mu^N$$

Nous avons résolu ce système tridiagonal classique avec l'algorithme de THOMAS. La résolution d'une équation différentielle par une méthode numérique constitue un premier niveau d'approximation. L'erreur introduite est, ici, fonction du pas d'espace. Pour diminuer l'erreur de troncature et donc, améliorer l'approximation, nous avons utilisé l'extrapolation de Richardson. L'idée à la base de la méthode est d'utiliser le fait que le schéma de discrétisation mis en œuvre converge quadratiquement vers la solution exacte.

Les solutions approchées sont calculées aux pas d'espace dx et $dx/2$. Elles sont

notées respectivement S_{dx} et $S_{dx/2}$. Sous hypothèse que l'ordre d'approximation est bien 2, la meilleure approximation de la solution est donnée par (MARCHOUK, 1980 ; LAFOLIE, 1986):

$$S = (4 S_{dx} - S_{dx/2})/3$$

La qualité de la solution obtenue par l'extrapolation de RICHARDSON a été vérifiée en la comparant à la solution analytique exacte. Les deux sont pratiquement confondues.

Annexe II.7 Inversion numérique de la transformée de Laplace

1. Méthode de DUBNER et ABATE (1968)

La transformation inverse qui, à F , associe la fonction $f(t)$, est définie par l'intégrale suivante, connue sous le nom d'intégrale de Bromwich :

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}(F(s)) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha - i\infty}^{\alpha + i\infty} \exp(st) F(s) ds$$

où α est un réel positif, tel que le contour $[\alpha - i\infty, \alpha + i\infty]$ soit situé à droite de toutes les singularités de $F(s)$. $F(s)$ est égale à $\mathcal{L}(f)(p)$.

Dans la méthode de **BUBNER et ABATE (1968)** la fonction $f(z)$ que l'on veut obtenir, est décomposée en série de Fourier. Les termes de cette série font alors intervenir les valeurs de la transformée de Laplace de la fonction aux points $\alpha + ik\pi/T$, T étant la période sur laquelle on approche la fonction f et i étant le nombre imaginaire pur. La fonction $f(t, z)$ est donnée par :

$$f(t, z) = \frac{2\exp(\alpha t)}{T} \left[\frac{1}{2} RE\{F(\alpha)\} + \sum_{k=1}^{+\infty} RE\left\{F\left(\alpha + ik\frac{\pi}{T}\right) \exp\left(ik\frac{\pi}{T}t\right)\right\} \right] \quad (AII.7-1)$$

L'évaluation de la somme de cette série requiert le calcul d'environ 1000 termes pour obtenir une précision acceptable de la solution. Aussi, il apparaît nécessaire d'utiliser un procédé d'accélération de convergence pour effectuer la sommation dans la formule (AII.7-1). Cela évite des calculs trop laborieux, trop imprécis du fait de l'accumulation d'erreur et quelque fois prohibitifs au niveau du temps de calcul.

2. Principes de l'algorithme de CRUMP (1976)

L'algorithme proposé par **CRUMP (1976)**, appelé epsilon-algorithme, calcule à l'aide d'une relation de récurrence entre les sommes partielles issues de la série, une suite

d'approximations successives de la somme de la série. Pour obtenir la convergence de la série, le calcul des 10 premiers termes (environ) de cette suite suffit. L'autre intérêt de la méthode basée sur la décomposition en série de Fourier est que, pour un intervalle de temps fixé, les paramètres de l'algorithme à savoir, α et T , sont uniques. Par conséquent, la transformée de Laplace de la fonction aux différents points, $F(\alpha + ik\frac{\pi}{T})$, n'est calculée qu'une seule fois pour un intervalle déterminé. D'après la formule (AII.7-1), l'inversion numérique est réalisée autant de fois qu'il existe des temps pour lesquels on veut connaître la solution dans l'intervalle fixé par l'algorithme.

3. Utilisation de l'algorithme de Crump dans notre modèle

L'algorithme de Crump constitue la partie centrale du programme. Il gère à la fois le calcul de toutes les variables de Laplace qui apparaissent aux niveaux des deux types de résolution (analytique ou numérique) ainsi que l'inversion numérique des solutions. Tous les calculs faisant intervenir les transformées de Laplace sont exécutés en variable complexe avec une double précision.

Partons de la solution dans l'espace de Laplace et prenons par exemple la solution $\{C_m\}$. L'epsilon-algorithme se fixe alors un intervalle de temps. La borne inférieure de l'intervalle est le plus petit temps auquel on désire connaître la solution. La borne supérieure est fonction de la borne inférieure et d'un certain nombre de paramètres fixés a priori pour assurer une précision acceptable de la solution. Sur cet intervalle de temps l'algorithme procède à l'inversion numérique de $\mathcal{L}\{C_m\}$. Pour ce faire, il a besoin de connaître les valeurs de la transformée de Laplace de cette fonction en plusieurs points de l'espace de Laplace, soit : $\mathcal{L}\{C_m\}(\alpha + ik\frac{\pi}{T})$ ($k=1, m$). Il faut distinguer alors deux cas :

– Si on considère la colonne homogène, ce qui signifie que les caractéristiques sont constantes, on peut calculer analytiquement $\mathcal{L}\{C_m\}$. D'après l'expression analytique de $\{C_m\}$ (cf. Annexe III), on peut calculer $\mathcal{L}\{C_m\}$ à n'importe quelle profondeur. Par l'algorithme de Crump, on peut donc accéder aux valeurs de la variable dans l'espace initial, $C_m(z, t)$ (pour t appartenant à l'intervalle choisi), à n'importe quelle profondeur.

– Si on considère la colonne hétérogène, on subdivise celle-ci en autant de strates qu'il est nécessaire pour faire l'hypothèse de constance des caractéristiques dans chacune d'entre elles. L'application de l'algorithme de Crump requiert le calcul de la solution dans l'espace de Laplace aux points $\alpha + ik\frac{\pi}{T}$ ($k=1, m$). Nous avons alors m systèmes linéaires à

résoudre. La technique de résolution est celle présentée dans l'annexe II-6. L'application de l'algorithme de Crump fournit ensuite la solution aux noeud du maillage de différences finies.

Connaissant la transformée de Laplace de la concentration dans la phase mobile, \bar{C}_m , les autres variables qui nous intéressent en sont déduites. Il s'agit des transformées de Laplace du terme puits-source, $\bar{\Gamma}$, de la concentration dans la phase immobile \bar{C}_m et éventuellement de la concentration dans le film liquide \bar{C}_f et de la concentration de la phase adsorbée \bar{S}_m . L'algorithme est appliqué si nécessaire à toutes ces variables. A partir de ces résultats, sont effectués les principaux bilans donnant pour chaque strate:

- la masse de soluté stockée dans la matrice
- la masse de soluté dans la macroporosité
- la masse de soluté dans le film liquide
- la masse de soluté adsorbée
- la courbe d'élution à la sortie de la couche considérée.

4. Vérification par l'algorithme de TALBOT (1978)

Nous avons vérifié la qualité de l'inversion numérique obtenue par l'algorithme de CRUMP (1976) à l'aide de l'algorithme de TALBOT (1979). Ce algorithme nous a été fourni par BARKER. Voici en quelques lignes son principe. Cet algorithme calcule numériquement l'intégrale de Bromwich en choisissant de façon astucieuse le contour d'intégration. Notons $B=[\alpha-i\infty, \alpha+i\infty]$, le contour de Bromwich. L'intégration le long de B peut être difficile en présence de termes oscillants dans l'intégrale. La première étape est de remplacer B par un contour L , équivalent, sur lequel l'intégration soit plus aisée. L'étape suivante consiste à transformer cette intégrale de contour dans le plan complexe en une intégrale sur un intervalle réel de façon à pouvoir appliquer des méthodes classiques de quadrature. Nous avons utilisé le contour proposé par GREEN (1955).

Les résultats obtenus à l'aide des deux algorithmes d'inversion numérique de la transformée de Laplace sont très proches et d'aussi grande précision. En théorie, la méthode de TALBOT (1979) est considérée comme l'une des plus précises et des plus robustes.

Annexe II.8 Calcul de la fonction de forme d'un mélange de particules ayant différentes propriétés d'adsorption

Considérons que le milieu poreux utilisé est décomposé en N classes d'agrégats, chaque classe étant caractérisée par :

$$a_i = 1/S'_i$$

S'_i : surface d'échange par unité de volume

$B_i(x_i)$: fonction de forme

ρ_a^i : masse volumique des agrégats

V_a^i : volume occupé par les agrégats

ϵ_a^i : porosité des agrégats

D_a^i : coefficient de diffusion

k_a^i : constante de la fonction de partage linéaire

C_a^i : concentration locale dans les agrégats

S_a^i : concentration locale adsorbée sur le solide

$\langle C_a^i \rangle$: concentration moyenne dans les agrégats

$\langle S_a^i \rangle$: concentration moyenne adsorbée sur le solide

$\langle C_a \rangle$: concentration moyenne sur l'ensemble des agrégats

$\langle S_a \rangle$: concentration moyenne adsorbée sur l'ensemble des agrégats

On définit de plus les conditions aux limites et initiales par :

C_{al} : concentration à la limite des agrégats

C_{ai} : concentration initiale dans les agrégats

Nous écrivons la relation d'égalité des masses de soluté dans le mélange et dans un volume représentatif. Celle-ci s'écrit :

$$V[\epsilon_a \langle C_a \rangle + \rho_a \langle S_a \rangle] = \sum_{i=1}^N [V_a^i (\epsilon_a^i \langle C_a^i \rangle + \rho_a^i \langle S_a^i \rangle)]$$

posons :

$$\langle S_a \rangle = k_a \langle C_a \rangle \quad \text{et} \quad \langle S_a^i \rangle = k_a^i \langle C_a^i \rangle$$

Il vient :

$$V(\epsilon_a + \rho_a k_a) \langle C_a \rangle = \sum_{i=1}^N [V_a^i (\epsilon_a^i + \rho_a^i k_a^i)] \langle C_a^i \rangle$$

On définit les facteurs retard au niveau global et au niveau local par respectivement:

$$R_a = \epsilon_a + \rho_a k_a$$

$$R_a^i = \epsilon_a^i + \rho_a^i k_a^i$$

Il en résulte :

$$VR_a \langle C_a \rangle = \sum_{i=1}^N V_a^i R_a^i \langle C_a^i \rangle$$

Chaque particule de la classe i est caractérisée par la fonction de forme suivante :

$$B_i(x_i) = \langle \psi_i \rangle$$

$$\text{Avec } \psi_i = \frac{\bar{C}_a^i}{\bar{C}_{a1} + \gamma/x_1^2} + \frac{\gamma/x_1^2}{\bar{C}_{a1} + \gamma/x_1^2}$$

$$\text{où } \gamma = a_1^2 C_{ai} / D_a^i$$

$$x_1^2 = a_1^2 (\lambda_a^i + R_{ap}^i) / D_a^i$$

On en tire la relation :

$$\langle \bar{C}_a^i \rangle = \langle \psi_i \rangle \left[\bar{C}_{a1} + \frac{C_{ai}}{\lambda_a^i + R_{ap}^i} \right] - \frac{C_{ai}}{\lambda_a^i + R_{ap}^i}$$

En supposant l'existence d'une fonction de forme globale, $B(x)$, on a aussi :

$$B(x) = \langle \psi \rangle_\Omega \quad \text{et} \quad \langle \bar{C}_a \rangle = \langle \psi \rangle \left[\bar{C}_{a1} + \frac{C_{ai}}{\lambda_a^i + R_{ap}^i} \right] - \frac{C_{ai}}{\lambda_a^i + R_{ap}^i}$$

En utilisant l'égalité suivante :

$$VR_a \langle C_a \rangle = \sum_{i=1}^N V_a^i R_a^i \langle C_a^i \rangle$$

et la transformation de Laplace, il vient :

$$VR_a \langle \bar{C}_a \rangle = \sum_{i=1}^N V_a^i R_a^i \langle \bar{C}_a^i \rangle$$

Avec les relations liant $\langle \psi \rangle$ et $B(x)$ ainsi que $\langle \psi_i \rangle$ et $B_i(x_i)$, il vient :

$$V_a R_a \left\langle \psi \right\rangle \left[\bar{C}_{a1} + \frac{C_{ai}}{\lambda_a + R_a p} \right] - \frac{C_{ai}}{\lambda_a + R_a p} = \sum_{i=1}^N V_a^i R_a^i \left\langle \psi_i \right\rangle \left[\bar{C}_{a1} + \frac{C_{ai}}{\lambda_a^i + R_a^i p} \right] - \frac{C_{ai}}{\lambda_a^i + R_a^i p}$$

Soit :

$$V_a R_a B(x) \bar{C}_{a1} + \frac{C_{ai}}{\lambda_a + R_a p} VR_a B(x) - \frac{VR_a C_{ai}}{\lambda_a + R_a p} = \sum_{i=1}^N \left\{ V_a^i R_a^i B_i(x_i) \bar{C}_{a1} + V_a^i R_a^i B_i(x_i) \frac{C_{ai}}{\lambda_a^i + R_a^i p} - \frac{V_a^i R_a^i C_{ai}}{\lambda_a^i + R_a^i p} \right\}$$

En identifiant termes à termes, on trouve :

$$VR_a \bar{C}_{a1} B(x) = \sum_{i=1}^N V_a^i R_a^i \bar{C}_{a1} B_i(x_i)$$

La relation finale exprimant la fonction de forme globale de la distribution en relation avec les fonctions de forme de chaque classe s'écrit donc :

$$B(x) = \sum_{i=1}^N \frac{V_a^i R_a^i}{VR_a} B_i(x_i) \quad (AII.7-1)$$

Cette relation est identique à celle de **VILLERMAUX (1987)**, donnant la fonction de transfert dans le cas d'une Distribution de Temps de Transfert.

Annexe II.9 Calcul de la fonction de forme du modèle du premier ordre

Un résultat intéressant est de pouvoir décrire le modèle du premier ordre introduit par van GENUCHTEN et WIERENGA (1976) et d'autres auteurs à l'aide de la même approche. Cela signifie que le modèle peut se réduire à une équation différentielle ordinaire du second ordre et qu'une fonction de forme peut être associée au problème.

Le modèle du premier ordre utilise une concentration moyenne dans la phase immobile et non pas des concentrations locales. Un équilibre local est supposé s'établir dans la phase immobile. Le processus d'échange entre phases qui existe entre la phase mobile et la phase immobile est modélisé par l'équation du premier ordre suivante :

$$R_{im} \frac{\partial C_{im}'}{\partial t} = -\lambda_m C_{im}' - \frac{\Gamma}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)}$$

où Γ est défini par la relation suivante :

$$\Gamma = \chi(1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e (C_{im}' - C_m) / a(z)^2$$

Le groupe $\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_a D_e / a(z)^2$ peut être assimilé à un paramètre de transport. Il a la dimension de l'inverse d'un temps. C_m' est la concentration de la phase immobile, supposée uniforme à une profondeur donnée. Après l'application de la transformation de Laplace à ces deux équations, la seconde devient :

$$\bar{C}_{im} = \bar{C}_m + \frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im} D_e}$$

La première équation donne :

$$R_{im}(p\bar{C}_{im}' - C_{im}^i) = -\lambda_{im}\bar{C}_{im}' - \frac{\bar{\Gamma}}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)}$$

En combinant les deux équations, on obtient :

$$R_{im} \left\{ p \left[\bar{C}_m + \frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im} D_e} \right] - C_{im}^i \right\} = -\lambda_{im} \left[\bar{C}_m + \frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im} D_e} \right] - \frac{\bar{\Gamma}}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)}$$

ou :

$$\bar{\Gamma} \left\{ (R_{im}p + \lambda_{im}) \left[\frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im} D_e} \right] + \frac{1}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)} \right\} = -\lambda_{im}\bar{C}_m - R_{im}p\bar{C}_m + R_{im}C_{im}^i$$

Il vient :

$$\bar{\Gamma} = \left[-(\lambda_{im} + R_{im}p)\bar{C}_m + R_{im}C_{im}^i \right] / \left\{ (R_{im}p + \lambda_{im}) \left[\frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im}D_e} \right] + \frac{1}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)} \right\}$$

En injectant cette équation dans l'équation du transport dans la phase mobile (cf Annexe II-5), on obtient l'équation suivante :

$$-C_{im}^i(z) + p\bar{C}_m(p, z) = D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} + \left[-(\lambda_{im} + R_{im}p)\bar{C}_m + R_{im}C_{im}^i \right] \left\{ (R_{im}p + \lambda_{im}) \left[\frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im}D_e} \right] + \frac{1}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)} \right\} - \lambda_m \bar{C}_m$$

Après réarrangement des termes de même ordre, l'équation devient :

$$D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} - \bar{C}_m \left[\lambda_m + (\lambda_{im} + R_{im}p) / \left\{ (R_{im}p + \lambda_{im}) \epsilon_m \left[\frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im}D_e} \right] + \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)} \right\} \right] \\ = -R_m C_{im}^i / \left\{ (R_{im}p + \lambda_{im}) \epsilon_m \left[\frac{a(z)^2 \bar{\Gamma}}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im}D_e} \right] + \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)} \right\}$$

Posons comme précédemment :

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

L'équation précédente s'écrit alors :

$$D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} - \bar{C}_m \left[\lambda_m + (\lambda_{im} + R_{im}p) / \left\{ \frac{\epsilon_m x^2}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im}} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)} \right\} \right] \\ = -R_{im} C_{im}^i / \left\{ \frac{\epsilon_m x^2}{\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_{im}} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{im}(1-\epsilon_m)} \right\}$$

Ou encore :

$$D_m \frac{d^2 \bar{C}_m}{dz^2} - v_m \frac{d\bar{C}_m}{dz} - \bar{C}_m \left[\lambda_m + \chi(1-\epsilon_m)\epsilon_a (\lambda_{im} + R_{im}p) / [(x^2 + \chi)\epsilon_m] \right] \\ = -\chi(1-\epsilon_m)\epsilon_a R_{im} C_{im}^i / [(x^2 + \chi)\epsilon_m]$$

Définissons $B(x)$ par :

$$B(x) = \frac{\chi}{x^2 + \chi}$$

Alors, $\bar{\Gamma}$ s'écrit :

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

L'équation différentielle s'écrit :

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

Avec les fonctions $\mu(z)$ et $\nu(z)$ précédemment définies (cf. Annexe II-5).

Annexe III.1 Ajustement du coefficient de diffusion avec le modèle de diffusion dans un agrégat sphérique

En faisant le changement de variable $C=rC_s$, les équations (III-5, III-6 et III-7) deviennent :

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} \quad (AIII.1-1)$$

$$\bar{C}(t) = \frac{3}{a^3} \int_0^a r^2 C(r,t) dr \quad (AIII.1-2)$$

$$C_b(t) = C_b(0) - \bar{C}(t) \frac{V_s}{V_b} \quad (AIII.1-3)$$

Avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$C|_{t=0} = 0$$

$$C|_{r=a} = aC_b$$

$$C|_{r=0} = 0$$

L'algorithme du programme qui résout ce système peut se résumer de la façon suivante. La dérivée seconde de l'équation (AIII.1-1) est discrétisée par différences finies. Le schéma de Douglas a été utilisé. Il donne une meilleure précision qu'un schéma centré sur trois points. Pour l'itération dans le temps, un schéma implicite a été choisi. A chaque itération dans le temps, on calcule la concentration à chaque nœud du maillage, compte tenu des conditions initiales et aux limites. La concentration moyenne sur la sphère est obtenue par intégration sur le volume (équation (AIII.1-2)). La nouvelle concentration du batch est déterminée via l'équation (AIII.1-3). Elle constitue la condition aux limites pour l'itération suivante. Pour affiner la résolution, a été rajoutée une itération sur la condition à la limite pour tenir compte de la diminution de la concentration du batch due à la diffusion de soluté dans les sphères. Les résultats finalement obtenus par le modèle sont la variation de la concentration en soluté moyenne dans les sphères au cours du temps ainsi que la variation de concentration du batch au cours du temps. Seule cette dernière nous intéresse puisqu'elle est effectivement mesurée.

Par ailleurs, la solution numérique a été vérifiée à l'aide de la solution analytique donnée par CRANK (1975). A la différence de la résolution numérique, la résolution

analytique n'est possible que pour certaines valeurs du rapport du volume du batch sur le volume poral du milieu. D'autre part, la solution analytique n'est valide que pour un temps suffisamment long. Lorsqu'elle existe, l'expression analytique de la concentration moyenne dans la sphère est calculée par la relation :

$$\bar{C}_s = C_{eq} + (C_s(r,0) - C_{eq}) \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \right] \exp\left(-\frac{Dq_n^2t}{a^2}\right)$$

où les q_n sont les racines non nulles de l'équation :

$$\tan(q_n) = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2}$$

Annexe III.2 Ajustement de la dispersivité avec l'équation de convection–dispersion

On part de l'équation de convection–dispersion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

avec les conditions aux limites :

$$C_0 v = C v - D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad \text{et} \quad \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

On note, dz , le pas d'espace et dt , le pas de temps.

Le terme diffusif est approché par un schéma sur trois points :

$$\left[D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \simeq D \left[\frac{C^{i+1} - 2C^i + C^{i-1}}{dz^2} \right]$$

Le terme convectif est approché un schéma centré à deux points :

$$\left[v \frac{\partial C}{\partial z} \right] \simeq v \left[\frac{C^{i+1} - C^{i-1}}{2dz} \right]$$

Nous n'avons pas utilisé de schéma décentré pour ne pas introduire de diffusion numérique. L'emploi de pas de temps suffisamment petits est, de ce fait, requis. En utilisant un schéma d'intégration en temps complètement implicite et en discrétisant les conditions aux limites, on obtient un système tridiagonal, résolu par l'algorithme de Thomas. Le code informatique résultant est alors couplé avec un algorithme d'estimation des paramètres pour déterminer D .

L'intégration implicite en temps introduit de la dispersion numérique qu'il faut estimer et qui doit être ajoutée à celle ajustée sur les données. La diffusion numérique est calculée par (LAFOLIE, 1986) :

$$D_n = \frac{v^2 \Delta t}{2}$$

Les simulations ont été faites avec un pas d'espace de 1 mm et un pas de temps variant de 0.1 s à 10 s. Dans ces conditions, la dispersion numérique calculée, ajoutée à la dispersion ajustée, représente toujours un faible pourcentage, quoique non négligeable de cette dernière.