

CHAPITRE 3 : Transfert de matière à une interface (entre phases)

1. Introduction

Dans la plupart des opérations de séparation, le système est constitué par un ensemble de deux phases dont l'une est dispersée sous forme de gouttes, de bulles, de particules solides ou de films. Les transferts ont souvent lieu à une interface : l'interface peut être chimiquement réactive (électrode en électrochimie, catalyseur, adsorbant, etc.) ou aussi être physiquement responsable d'une libération de matière (solubilisation, évaporation, etc.) ou d'une consommation (absorption, condensation, etc.). Dans un tel système, le mouvement des fluides est extrêmement complexe et on est obligé d'avoir recours à des modèles pour représenter au mieux les caractéristiques du transfert.

2. Coefficient de transfert de matière

a) Flux de transfert à l'interface

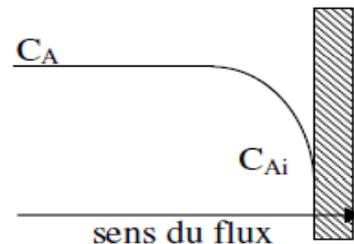
À une interface, la densité de flux de transfert de matière peut s'écrire :

$$N_A = k \Delta C_A$$

ΔC_A est la différence de concentration entre la concentration moyenne du constituant A dans la phase considérée et sa concentration à l'interface :

$$\Delta C_A = C_A - C_{Ai}$$

k est le coefficient de transfert de matière (en m/s).



b) Equations du coefficient de transfert de matière

Le coefficient de transfert de matière est ainsi un outil simple à utiliser pour décrire le transfert à une interface. Le coefficient de transfert de matière est défini en rapportant le flux interraccial à une différence de concentrations caractéristiques :

$$k = \frac{N_A}{\Delta C_A}$$

Le coefficient de transfert; k est analogue à une conductance en électricité; son inverse est la résistance de transfert.

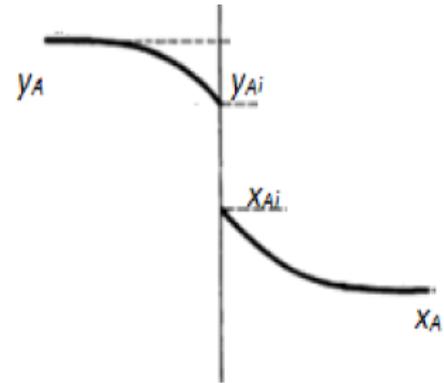
Il peut être commode d'utiliser, au lieu des concentrations molaires C_A , les fractions molaires X_A ou des pressions partielles P_A et de définir les coefficients de transfert correspondants :

$$k_x = \frac{N_A}{\Delta X_A} = k C_T \quad (\text{mol/cm}^2\text{s}); C_T: \text{concentration molaire totale de la phase considérée.}$$

$$k_p = \frac{N_A}{\Delta P_A} = \frac{k}{RT} \quad (\text{mol/cm}^2\text{s}\cdot\text{atm}); \text{si le gaz est considéré comme gaz parfait.}$$

c) Transfert entre deux phases gaz/liquide

La figure ci-contre donne le diagramme de phases avec les fractions molaires en phase gazeuse et en phase liquide dans le cas d'un transfert de matière entre un gaz et un liquide. C'est le cas de la dissolution (absorption) d'un gaz par un liquide par exemple.



On définit selon la courbe d'équilibre gaz/liquide:

x_A^* est la fraction molaire de A dans la phase liquide qui

serait en équilibre avec la fraction molaire de A dans la phase gazeuse y_A ,

y_A^* la fraction molaire de A dans la phase gazeuse qui serait en équilibre avec la fraction molaire de A dans la phase liquide x_A .

Ainsi, on peut définir quatre potentiels de transfert selon la phase considérée :

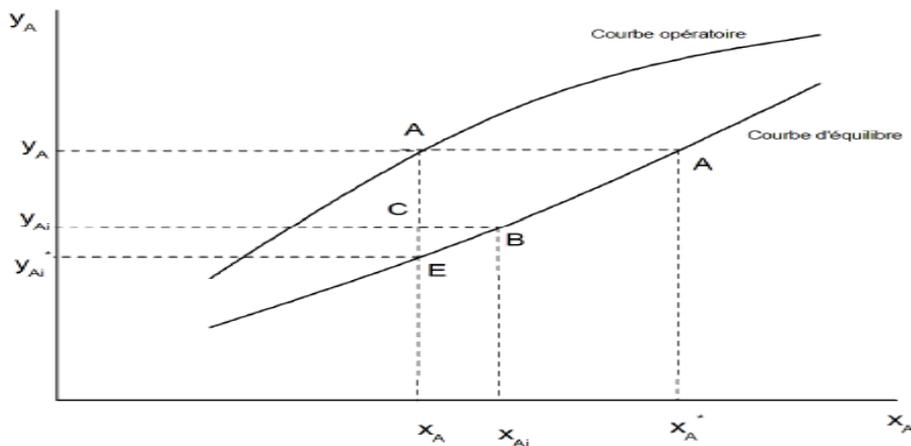


Figure. Relations entre les différentes fractions molaires dans les phases gazeuse et liquide.

- Dans la phase liquide :

$$N_A = k_x(x_{Ai} - x_A)$$

$$N_A = K_x(x_A^* - x_A)$$

- Dans la phase gazeuse :

$$N_A = k_y(y_A - y_{Ai})$$

$$N_A = K_y(y_A - y_A^*)$$

k_x et k_y sont les coefficients de transfert particulier de A respectivement dans la phase liquide et gazeuse.

K_x et K_y sont les coefficients de transfert globaux de A respectivement dans la phase liquide et gazeuse.

La détermination des coefficients de transfert de film k_x et k_y (dépendant de la nature et des propriétés des fluides, des caractéristiques de l'écoulement et de la géométrie des interfaces).

Cette détermination est un des objectifs importants des recherches expérimentales en génie chimique. Cependant, la mesure directe de ces coefficients n'est pas possible car les concentrations à l'interface ne sont pas accessibles.

En égalisant les équations précédentes, on obtient les deux équations ci-dessous :

$$N_A = k_x(x_{Ai} - x_A) = K_x(x_A^* - x_A)$$

$$N_A = k_y(y_A - y_{Ai}) = K_y(y_A - y_A^*)$$

On trouve :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} \frac{(y_A - y_A^*)}{(y_A - y_{Ai})}$$

En ajoutant et en soustrayant au numérateur la valeur y_{Ai} , on obtient :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{(y_{Ai} - y_A^*)}{k_x(x_{Ai} - x_A)}$$

On remarque que $\frac{(y_{Ai} - y_A^*)}{(x_{Ai} - x_A)}$ représente la tangente de la courbe BE, on symbolise cette tangente par m , qui peut être calculé à partir de la connaissance de l'équilibre de A entre les deux phases (constante de Henry dans le cas de la dissolution de O₂ dans l'eau, par exemple). On peut conclure que la résistance globale = résistance dans le film gazeux + résistance dans le film liquide multipliée par m .

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_y m}$$

$$\text{Donc } K_x = mK_y$$

3. Théorie du double film

La théorie du double film de Lewis et Whitman (1924) suppose que la résistance au transfert est localisée dans deux films d'épaisseurs δ_G et δ_L placés en série de part et d'autre de l'interface où l'on postule l'équilibre thermodynamique. Dans chacun de ces films, on suppose que l'écoulement est laminaire et que le transfert de matière est gouverné par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire. Au delà de ce film, l'écoulement est tel que les compositions sont considérées comme uniformes.

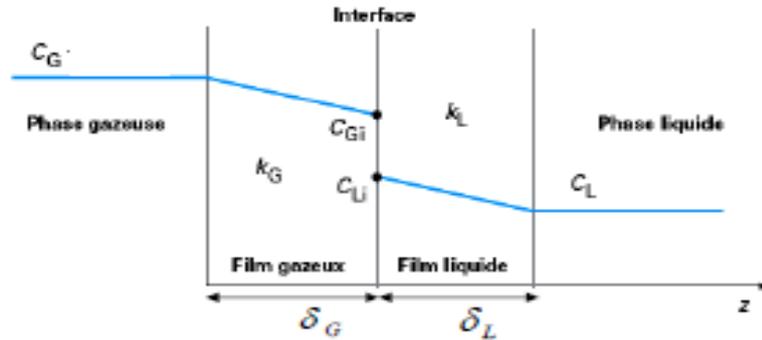


Figure. Schématisation de la théorie du double film.

Dans la théorie du double film de Whitman, on admet que :

- la résistance au transfert est exclusivement localisée dans ces films,
- l'interface proprement dite ne présente pas de résistance au transfert,
- l'équilibre thermodynamique entre les deux phases est atteint à l'interface et obéit aux mêmes relations à l'équilibre que pour les deux phases dans leur ensemble.

La théorie du double film conduit à des expressions du flux de matière impliquant que les coefficients de transfert dans film sont proportionnels aux coefficients de diffusion :

$$k_g = \frac{D_g}{\delta_g} \quad \text{et} \quad k_l = \frac{D_l}{\delta_l}$$

Les équations de la densité de flux de soluté sont :

$$N_A = \frac{D_g}{\delta_g} (C_g - C_{gi}) \quad \text{et} \quad N_A = \frac{D_l}{\delta_l} (C_{li} - C_l)$$

Avec ;

C_g : concentration dans la phase gazeuse,

C_{gi} : concentration dans la phase gazeuse à l'interface,

C_l : concentration dans la phase liquide,

C_{li} : concentration dans la phase liquide à l'interface.

Ainsi, le modèle de la double couche fournit un coefficient de transfert proportionnel à D .

4. Théorie de la pénétration

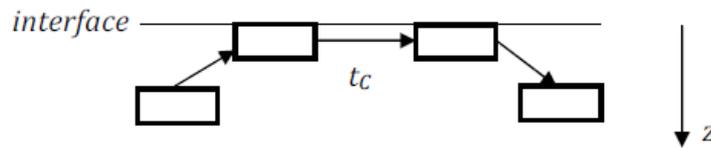
La théorie de la pénétration de Higbie (1935) est basée sur le principe selon lequel l'interface est constituée par un grand nombre d'éléments du liquide, venant du cœur du liquide, qui vont séjourner un temps t_c (temps de contact) à l'interface et ainsi absorber le soluté par diffusion en régime transitoire. Chaque élément reste le même temps à l'interface (t_c) et absorbe la même quantité de gaz par unité d'aire interfaciale, figure.

En résumé, les hypothèses sont les suivantes :

- le cœur de la phase à laquelle on applique le modèle est parfaitement agité,
- les éléments issus du cœur viennent à l'interface, ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des

mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase.

- l'équilibre est réalisé à l'interface.



Le transfert est décrit par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{(t,z)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{(t,z)}}{\partial z^2}$$

- 2^{ème} loi de Fick

$$N_A = \frac{-D_{AB}C dx_A}{dz} + x_A(N_A + N_B)$$

Bilan de matière :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -div(N_A) + R = \frac{-dN_A}{dz} + R$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{d}{dz} \left[-D_{AB}C \frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A + N_B) \right] = R$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{AB}C \frac{d^2 x_A}{dz^2} - \frac{dx_A}{dz} (N_A + N_B) = R$$

$$\text{Or : } x_A(N_A + N_B) = \frac{C_A}{C} (N_A + N_B) = \frac{C_A}{C} (C_A v_A + C_B v_B) = C_A \left(\frac{C_A v_A + C_B v_B}{C} \right) = C_A v^*$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{AB}C \frac{d^2 x_A}{dz^2} - \frac{d(C_A v^*)}{dz} = R$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{d(C_A v^*)}{dz} = R$$

Suppositions :

Pas de réaction $R=0$

Vitesse très faible (négligeable)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} \text{ la 2^{ème} loi de Fick}$$

L'intégration de cette équation fournit le profil des concentrations dans un élément de fluide qui séjourne un temps t_c à l'interface. Le calcul du flux moyen, exprime selon la relation

$N_A = k_l (C_{Ai} - C_{A0})$, donne pour des temps de contact très courts :

$$k_l = 2 \sqrt{\frac{D_l}{\pi t_c}} \quad ; \quad N_A = 2 \sqrt{\frac{D_l}{\pi t_c}} (C_{Ai} - C_{A0})$$

5. Théorie du renouvellement de l'interface

Danckwerts (1970) a revu la théorie de Higbie et propose un modèle basé sur le renouvellement de l'interface par des paquets de fluide issus du sein du fluide. L'interface est constituée d'une mosaïque d'éléments dont le temps d'exposition n'est pas constant. Pour résumer, Danckwerts suppose que la probabilité de remplacement d'un élément de surface participant à l'échange est indépendante de la durée de son séjour à l'interface. L'expression du flux de matière transféré est donnée par la relation :

$$N_A = \sqrt{DS} (C_{Ai} - C_{A0}) \Rightarrow k_l = \sqrt{DS}$$

où S [s⁻¹] désigne la fréquence de remplacement ou renouvellement des éléments de la surface.

6. Analyse dimensionnelle

La détermination du coefficient de transfert de matière rapporté à la concentration k_C est basée sur quatre méthodes :

- Analyse dimensionnelle et expérience
- Solution exacte du problème de Transfert de Matière (ou TQM et T.Th)
- Solution approché de la couche limite
- Par analogie

Dans ce qui suit, le coefficient de transfert de matière rapporté à la concentration k_C est déterminé par l'analyse dimensionnelle et l'expérience. Le coefficient k_C est fonction de plusieurs paramètres, à savoir :

- D : coefficient de diffusion
- U : vitesse d'écoulement
- L : longueur parcourue
- ρ : masse volumique
- μ : viscosité dynamique

Le coefficient de transfert de matière rapporté à la concentration k_C peut s'écrire sous la forme générale :

$$k_C = \alpha D^a U^b L^c \rho^d \mu^e$$

k_C dépend de 5 variables, α étant une constante et a , b , c , d et e sont des inconnues. Par ailleurs, on considère les unités fondamentales suivantes :

- M : masse
- L : longueur
- T : temps

Ainsi, il est possible de donner les unités des différents paramètres dans le système international SI et en fonction des unités fondamentales.

	Paramètre	Unités SI	Unités fondamentales
D	coefficient de diffusion	m^2/s	$L^2.T^{-1}$
U	vitesse d'écoulement	m/s	$L.T^{-1}$
L	longueur parcourue	m	L
ρ	masse volumique	kg/m^3	$M.L^{-3}$
μ	viscosité dynamique	$kg/m.s$	$M.L^{-1}.T^{-1}$
k_C	Coefficient de transfert de matière	m/s	$L.T^{-1}$

L'analyse dimensionnelle permet de trouver la solution de certains problèmes sans avoir à résoudre d'équations grâce au théorème de BUCKINGHAM. L'objectif est de construire des nombres sans dimension en utilisant le théorème de BUCKINGHAM.

[Nombre de nombres sans dimension] = [Nombre de variables] - [Nombre d'unités fondamentales]

Dans notre cas :

[Nombre de variables] = 6 variables (k_C, U, L, ρ et μ)

[Nombre d'unités fondamentales] = 3 unités fondamentales (M, L et T)

[Nombre de nombres sans dimension] = 6-3=3

Il est donc possible de construire 3 nombres sans dimensions (nombre adimensionnel) π_1, π_2 et π_3 tels que :

$$\pi_1 = \frac{D}{\rho^d \mu^e U^b} ; \pi_2 = \frac{L}{\rho^d \mu^e U^b} ; \pi_3 = \frac{k_C}{\rho^d \mu^e U^b}$$

- **Nombre adimensionnel π_1 :**

$$\pi_1 = \frac{D}{\rho^d \mu^e U^b} = \frac{L^2 T^{-1}}{[ML^{-3}]^d [ML^{-1}T^{-1}]^e [LT^{-1}]^b}$$

$$M : 0 = d + e$$

$$d = -1$$

$$L : 2 = -3d - e + b \quad \Rightarrow \quad b = 0 \quad \Rightarrow \quad \pi_1 = \frac{D \rho}{\mu}$$

$$T : -1 = -e - b \quad \Rightarrow \quad e = 1$$

$$\text{Or } \nu = \frac{\mu}{\rho} \Rightarrow \pi_1 = \frac{D}{\nu} = Sc^{-1}$$

Sc: nombre de Schmidt : représente le rapport entre deux diffusivités moléculaires :

ν : pour la quantité de mouvement et D : pour le transfert de matière

- **Nombre adimensionnel π_2 :**

$$\pi_2 = \frac{LU}{\nu} = Re$$

Re : nombre de Reynolds : représente le rapport entre les forces d'écoulement (forces d'inertie par la vitesse U) et les forces de viscosité (ν).

- Nombre adimensionnel π_3 :

$$\pi_3 = \frac{k_C}{U} = St$$

St : Nombre de Stanton

On peut également déduire un autre nombre adimensionnel

$$Sh = \frac{k_C L}{D} \quad Sh : \text{Nombre de Sherwood} : \text{caractérise le transfert de matière}$$

La connaissance du coefficient de transfert de matière k_C est nécessaire pour l'optimisation des paramètres géométriques du système.

Pour évaluer l'effet de l'hydrodynamique et des propriétés physiques de la solution sur le transfert de matière global, on recherche des corrélations des résultats expérimentaux sous la forme générale : $Sh = A \cdot Re^a \cdot Sc^b$

A : englobe les caractéristiques géométriques du système considéré.

a : caractérise le régime d'écoulement (laminaire, turbulent,...)