

Modeling transient transport through a fixed bed: comparative study of phenomenological models with and without hydrodynamic dispersion.

Nadia BENAOUAG¹, Michel SARDIN², Rachida RIHANI¹

1 : Laboratoire des Phénomènes de Transfert, Faculté de génie mécanique et de génie des procédés. Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB). Alger (Algérie).

2 : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Université de Lorraine - CNRS, Nancy (France).

Abstract : Numerous publications on the transport of pollutants in a fixed bed, in particular in the treatment of waters still use two-parameter models: a capacity parameter measuring the delay of the breakthrough curve (CP) and a transfer kinetics parameter to translate the dispersion observed (Thomas model and Yoon-Nelson model), The authors totally neglect the role of the hydrodynamic dispersion which however largely contributes to the spread of the curves and thus the adjustments made on the analyzed breakthrough curves are invalid, Using three examples involving fixed beds of homogeneous adsorbent beads or sand, one of Lin et al [2013] with biochar-alginate grains (diameter 2.0 mm), the following from Jang et al. [2018] with resin beads (diameter 0.8 mm), and the last of our own work with a clay-limestone quartz sand of mean diameter 0.4 mm (Benaouag et al., 2018) we analyzed the validity of these models, For this we used as reference model a model with 4 parameters (Mixers in Cascade with Exchange) taking into account hydrodynamic dispersion, linear sharing and first-order mass transfer kinetics.

Modélisation du transport transitoire à travers un lit fixe : étude comparative de modèles phénoménologiques avec et sans dispersion hydrodynamique

Nadia Benaouag¹, Michel Sardin², Rachida Rihani¹

¹Laboratoire des Phénomènes de Transfert, Faculté de génie mécanique et de génie des procédés. Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB). Alger (Algérie).

²Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Université de Lorraine - CNRS, Nancy (France).

Introduction

De nombreuses publications sur le transport des polluants en lit fixe en particulier en traitement des eaux utilisent encore des modèles à deux paramètres : un paramètre de capacité mesurant le retard de la courbe de percée (CP) et un paramètre de cinétique de transfert pour traduire la dispersion observée (Modèle de Thomas et modèle de Yoon-Nelson), Les auteurs négligent totalement le rôle de la dispersion hydrodynamique qui contribue pourtant largement à l'étalement des courbes et ainsi les ajustements réalisés sur les courbes de percée analysées sont invalides, A l'aide de trois exemples impliquant des lits fixes de billes adsorbantes homogènes ou de sable, l'un de Lin et al [2013] avec des grains de biochar-alginate (diamètre 2,0 mm), le suivant de Jang et al. [2018] avec des billes de résine (diamètre 0,8 mm), et le dernier de nos propres travaux avec un sable de quartz argilo-calcaire de diamètre moyen 0,4 mm (Benaouag et al., 2018) nous avons analysé la validité de ces modélisations, Pour cela nous avons utilisé comme modèle de référence un modèle à 4 paramètres (Mélangeurs en Cascade avec Echange) tenant compte de la dispersion hydrodynamique, d'un partage linéaire et d'une cinétique de transfert de matière du premier ordre.

Éléments théoriques

Dans le tableau 1 sont présentées les équations utilisées dans ces travaux pour modéliser par ajustement au sens des moindres carrés les résultats expérimentaux. Les deux premières équations décrivent des modèles reposants sur des isothermes d'adsorption non linéaires que nous utiliserons à faibles concentrations rester dans un domaine linéaire. Les modèles à deux paramètres ont récemment été repris par Chu (2010 et 2020) à l'occasion des 100 ans du modèle dit de Boart et Adams.

Tableau 1 : Equations des 2 modèles à 2 paramètres et du modèle MCE à 4 paramètres

Modèle de Thomas (1944) à 2 paramètres K_{Th} Coefficient de transfert de Thomas q_0 capacité maximum d'adsorption, m masse de solide et Q débit, C_0 la concentration initiale	$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{Th}(\frac{q_0 m}{Q} - C_0 t))} \dots \dots \dots (1)$
Modèle de Yoon-Nelson (1984) Mod, à 2 param, K_{YN} Coefficient de transfert de Yoon-Nelson t_{50} temps de percée à $C/C_0=0,5$	$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{\exp(K_{YN}t - t_{50}K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - t_{50}K_{YN})} \dots \dots \dots (2)$
Modèle MCE à 4 paramètres (t_0 temps de passage, J nombre de mélangeurs, K' facteur de capacité, t_m temps de transfert de matière) Fonction de transfert Sardin et al, (1991)	$\frac{\overline{C}_J(s)}{C_0(s)} = G(s) = \left[1 + st_0 \frac{K'}{1 + st_m} \right]^{-J} \dots (3)$

On peut montrer que les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson (tableau 1 eq. (1) et (2)) sont formellement identiques. En partant de l'équation (2) on obtient :

$$\frac{c}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\exp(K_{YN}t - t_{50}K_{YN})}} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(t_{50} - t))} \quad (4)$$

Par identification avec l'équation de Thomas (eq. 1) on déduit les relations suivantes :

$$\frac{K_{th}q_0m}{Q} = K_{YN}t_{50} \text{ et } K_{th}C_0 = K_{YN} \quad (5)$$

d'où :
$$t_{50} = \frac{q_0m}{QC_0} \quad (6)$$

L'équation (4) est une équation fréquemment utilisée dans les bilans de population pour simuler les courbes sigmoïdales (Verhulst. 1845). Cette équation est également appelée fonction logistique. Comme on le voit sur la figure 1B ces deux modèles conduisent à des ajustements superposés.

Les courbes de percée (CP) simulées par ces deux modèles sont à analyser comme les intégrales entre 0 et t des distributions de temps de séjour $E(t_s)$ pour le traceur du fluide ou des distributions de temps de rétention pour le soluté réactif (courbe F) (Villiermaux, 1993), Le modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE), modèle tenant compte d'un coefficient de partage linéaire, K_d , d'une cinétique de transfert entre phase à travers un temps caractéristique, t_m , de la dispersion hydrodynamique sous la forme d'un nombre de mélangeurs, J , équivalent à un nombre de Péclet de colonne, $J = Pe/2 = uL/2D_A$ (L longueur de la colonne, u vitesse de pore, D_A , dispersion hydrodynamique axiale) est résolu numériquement en passant par la transformation de Laplace de l'équation de bilan qui conduit à la fonction de transfert $G(s)$ (eq.3 du tableau 1) liant le signal d'entrée (échelon de concentration C_0) à la concentration de sortie C_J :

$$\frac{\overline{C_J(s)}}{\overline{C_0(s)}} = G(s) = \left[1 + st_0 \frac{K'}{1+st_m} \right]^{-J} \quad (3)$$

avec $K' = \frac{m}{\varepsilon V_{col}} K_d$, le facteur de capacité de la colonne (m , masse de sol et εV_{col} , volume poreux de colonne), t_0 est le temps de passage moyen du fluide à travers le lit et s (inverse d'un temps), le paramètre de Laplace, La fonction d'entrée $\overline{C_0(s)}$ est un échelon Heaviside de la forme C_0/s , Le calcul des courbes de percée se fait grâce à un programme numérique de Transformée de Fourier Rapide, Le calcul des moments par application du théorème de van der Lann, conduit à l'expression du temps de rétention et de la variance :

$$\mu_1 = - \left(\frac{\partial G(s)}{\partial s} \right)_{s=0} = t_R = t_0(1 + K') \quad (7)$$

$$\sigma^2 = - \left(\frac{\partial^2 G(s)}{\partial s^2} \right)_{s=0} = \frac{t_R^2}{J} + \frac{2K'}{1+K'} t_R t_m \quad (8)$$

Ou sous forme de variance réduite :
$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = \frac{1}{J} + \frac{2K'}{1+K'} \frac{t_m}{t_R} \quad (9)$$

L'équation de la variance réduite, c'est-à-dire de la dispersion de la courbe de percée, met en évidence deux termes. Le premier terme est lié purement à l'hydrodynamique ; le second terme de l'équation est caractéristique de la dispersion due à la cinétique. Suivant le poids de chacun de ces deux termes on peut ou non négliger la dispersion hydrodynamique et n'analyser les BTCs qu'en terme de cinétique de transfert ou de cinétique chimique.

Résultats et discussions

Le premier exemple est tiré de nos travaux non-publiés mais similaires à la publication de Benaouag et al. (2017) où le lecteur trouvera la description détaillée de la méthode expérimentale. Il s'agit de

transport transitoire de solutions de naphthalène à travers des colonnes dont le garnissage était constitué d'un sable de quartz argilo-calcaire d'une granulométrie comprise entre 315 et 630 micromètres et de masse volumique vraie de $2,37 \text{ g cm}^{-3}$, issu de la côte algérienne à l'ouest d'Alger. La porosité totale du lit était de 0,36 et sa masse volumique apparente de $1,51 \text{ g cm}^{-3}$, Nous ne nous sommes intéressés qu'aux interactions liquide-solide indépendamment des réactions de dégradation biologique (stérilisation du milieu à HgCl_2). Ce sable a été utilisé pour garnir des colonnes de 20 cm de long et de 5,1 cm de diamètre. Des échelons de concentration $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ de naphthalène ont été réalisés en écoulement descendant par gravité (milieu insaturé) et ascendant par convection forcée (milieu saturé), La solution de naphthalène a été collectée par fractions et dosées par UV. Un exemple de résultat est présenté figure 1 avec l'ajustement des 3 modèles du tableau 1.

Des deux résultats récents issus de la littérature, l'un de Jiseon et al. (2018) qui ont étudié le transport de strontium à travers des lits de poudre agglomérée de biochar à base de paille de riz, De cette publication nous avons extrait la courbe de percée à 100 mg/L de strontium qui s'avère être dans le domaine de l'adsorption linéaire. L'autre est issu des travaux de Xiaoqing et al. (2013) qui traite de courbes de percée de butanol en solution aqueuse sur un lit fixe de billes de résine, en particulier nous nous sommes intéressés à la figure 3 de leur publication où sont comparées des courbes expérimentales et théoriques de percée pour différentes concentrations initiales à débit constant. Par la suite nous désignerons les courbes de percée d'un traceur par le sigle CP-T et celui d'une espèce retenue par CP-R,

Exemple 1 : La figure (1A) représente les CP-R du naphthalène en milieu saturé et insaturé associées aux CP-T dans les mêmes conditions pour une colonne de 20 cm de longueur, Des injections échelon de solution de naphthalène à $C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$, sous les conditions saturées (écoulement ascendant) et sous les conditions insaturées (écoulement gravitaire descendant) ont été réalisées à un débit constant de 12 et $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ respectivement, Les CP-R ont été déterminées par collecte et dosage par spectrométrie UV (220 nm), Chaque mesure de CP-R du naphthalène en milieu saturé et insaturé a été couplée avec une mesure de DTS par injection simultanée d'un échelon de CaCl_2 à une concentration de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et mesure de conductivité en sortie,

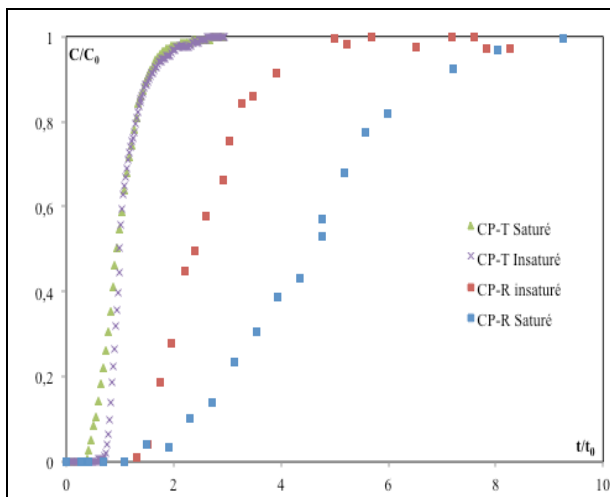


Figure 1A : Courbes de percée du traceur (CaCl_2) et du naphthalène pour les cas insaturé et saturé (en temps réduit (t/t_0)).

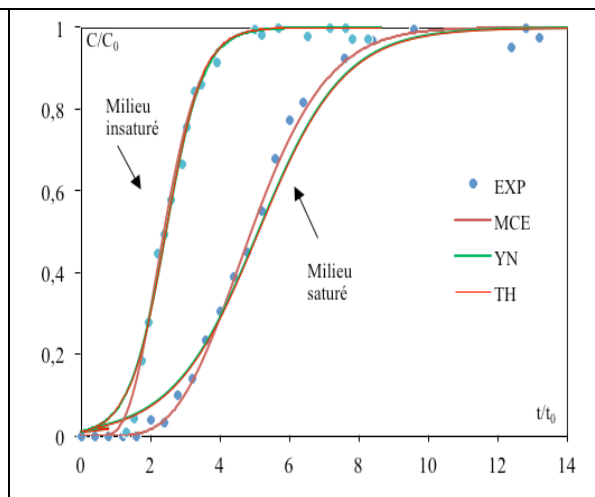


Figure 1B : Courbes de percée du naphthalène modélisées en milieu insaturée et saturé, (Les simulations des modèles de Yoon-Nelson et Thomas sont parfaitement superposées).

Nous avons modélisé les CP par les deux modèles classiques à deux paramètres et le modèle MCE (tableau 3), Comme l'illustre la figure 1B, les points expérimentaux sont bien représentés par les différents modèles en particulier le modèle MCE qui s'ajuste parfaitement sur l'ensemble des courbes,

Les modèles à 2 paramètres présentent un écart sensible aux extrémités en particulier le démarrage des courbes présente un fort écart avec le modèle MCE, En effet avec 2 paramètres on ne peut pas représenter à la fois la traînée de la queue de la courbe expérimentale et son début beaucoup plus « raide ». Nous avons établi la correspondance entre les deux modèles d'un point de vue cinétique, confirmant leur concordance avec le paramètre de transfert du modèle MCE.

Tableau 2 : Conditions expérimentales associées aux courbes de la figure 1

Paramètres		Q (mL min ⁻¹)	μ ₁ (min)	μ ₁ /t ₀	S _w	K'(-)
Saturé	CaCl ₂	12	11,4	1	1	-
	Naphtalène	12	68,85	6,04	1	5,04
Insaturé	CaCl ₂	5	23,0	1	0,85	-
	Naphtalène	5	52,8	2,1	0,85	1,1

Tableau 3 : Paramètres des modèles de Thomas, Yoon-Nelson et MCE en milieu saturé et insaturé (C₀ = 10 mg L⁻¹, L = 20 cm) (associée à la figure 1B)

Milieu	Thomas		Yoon-Nelson			MCE				
	K _{TH} 10 ⁻³ L mg ⁻¹ min ⁻¹	q _e 10 ⁻³ mg g ⁻¹	K _{YN} 10 ⁻² min ⁻¹	t ₅₀ min	(t ₅₀ /t ₀)-1	μ ₁ =t _R min	J	K'	t _m min	t ₀ min
Insaturé	8,23	4,21	8,39	56,3	1,45	52,8	20	1,29	2	23
Saturé	8,14	4,39	8,13	54,8	3,38	59,5 6	15	3,76	3	12,25

Ainsi on peut définir deux temps caractéristiques l'un pour le modèle de Thomas t_{Th} l'autre pour le modèle de Yoon-Nelson t_{YN} par les relations suivantes :

$$t_{Th} = \frac{V_{col}}{K_{TH}q_{0m}} \text{ et } t_{YN} = 1/K_{YN} \quad (10 \text{ et } 11)$$

On obtient ainsi les résultats du tableau 4,

Tableau 4 : Comparaison des temps caractéristiques de transfert de matière des différents modèles

	t _{YN} (min) =1/K _{YN}	t _{TH} (min) = 1/(K _{TH} C ₀)	t _m (min)
Naphtalène insaturé	12,15	11,9	2,0
Naphtalène saturé	12,3	12,28	3,1

On constate l'égalité des temps de Thomas et de Yoon-Nelson et le large écart avec le temps caractéristique du modèle MCE. Cet écart est représentatif de la non prise en compte de la dispersion hydrodynamique qui, négligée, conduit à des résultats de cinétique de transfert sans signification et en conséquence ne peuvent être extrapolés à d'autres échelles et dans d'autres conditions.

Exemples 2&3 : Pour les deux exemples expérimentaux tirés de la littérature, nous avons déterminé la dispersion hydrodynamique dans les lits de billes à partir des corrélations du génie chimique avec les données des publications. Jiseon Jang et al, (2018), à l'aide d'une étude d'adsorption en réacteur fermé ont montré que l'adsorption était non linéaire de type Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale q_{max} de 175,95 mg/g et une constante de Langmuir de $K_L= 0,001$ L/mg) selon la relation :

$$q(C) = \frac{q_{max}K_L C}{1 + K_L C} = \frac{0,176C}{1 + 0,001C} \quad (12a)$$

Pour des concentrations inférieures à 100 mg/L, on peut assimiler la première partie de l'isotherme à une isotherme linéaire en utilisant la pente de la corde entre 0 et 100 de la forme :

$$q(C) = \left(\frac{\Delta q(C)}{\Delta C} \right)_{C=100} q = \frac{q(C = 100)}{100} C = 0,16x C \quad (12b)$$

valeur à comparer à la valeur de la pente à l'origine de l'isotherme de Langmuir $K_L q_{max}$ quand C tend vers 0 qui est de 0,176 (eq.12a). L'écart à la linéarité est donc faible. On peut alors appliquer un modèle linéaire pour la simulation de la courbe de percée à $C_0 = 100$ mg/L sans craindre des effets de non linéarité (front compressif). Le temps de passage t_0 a été calculé à partir des données citées dans l'article : débit de 0,5 mL min⁻¹, hauteur de lit de 6 cm et diamètre du lit de 1,5 cm. Pour un empilement de billes on peut estimer la porosité entre 0,36 et 0,4. On obtient ainsi en choisissant en première approximation $\varepsilon = 0,4$:

$$t_0 = \frac{\varepsilon V_{col}}{Q} = 0,141 \text{ h} \quad (13)$$

Cette valeur est très faible par rapport au temps de rétention expérimental ce qui conduit à une valeur du facteur de capacité K' élevée, soit une forte adsorption qui était recherchée par les auteurs en choisissant le biochar :

$$K' = \frac{t_R}{t_0} - 1 = 283 \quad (14)$$

La courbe à 100 mg L⁻¹ a été ajustée sur deux paramètres J et t_m du modèle MCE les deux autres paramètres, t_0 et K' , étant estimés *a priori*. Comme précédemment la méthode d'ajustement direct a été utilisée. Le meilleur ajustement a été obtenu pour les valeurs du tableau 4, Nous avons représenté sur la figure 2(b) le meilleur ajustement ($J=20$ et $t_m=3$ h) encadré de 4 valeurs de t_m différentes et sur la figure 2(a) on montre la faible sensibilité à la dispersion hydrodynamique, le transport est essentiellement régi par la cinétique.

Tableau 5 : Valeurs des paramètres du modèle MCE pour la courbe expérimentale à 100 mg/L (fig. 2)

C_0 (mg/L)	t_0 (h)	t_R (h)	$K' = t_R/t_0 - 1$	J	t_m
100	0,141	40	283,0	20	3 h

On peut évaluer les contributions à la dispersion dans l'hypothèse linéaire par la relation (19) qui donne la variance réduite en fonction de la dispersion et de J , Numériquement avec les données du tableau 5 on obtient : $\frac{1}{J} = 0,05$; $\frac{2K' t_m}{1+K' t_R} = 0,15$ et $\sigma'^2 = 0,20$,

Le deuxième terme est supérieur au premier, Notons que le seul calcul de la variance réduite à partir des moments d'ordre 1 et d'ordre 2 ne permet pas de déterminer les 2 paramètres J et t_m qui sont liés par la relation

$$\frac{1}{J} = \frac{2K' t_M}{1 + K' t_R} - \sigma'^2 = \frac{2K' t_M}{1 + K' t_R} - 0,20 \quad (15)$$

Seule la simulation des courbes et un ajustement au sens des moindres carrés sur les points expérimentaux permet de valider les valeurs des paramètres J et t_m (Villiermaux et Antoine (1978)), J peut également être évalué par les corrélations du génie chimique ou celles de la chromatographie pour les milieux poreux fins comme on le voit dans le deuxième exemple, La solution la plus élégante est de déterminer J par l'évaluation de la dispersion hydrodynamique par un traceur de l'écoulement, On montre sur l'exemple 2 (Jiseon Jang et al., 2018) que la dispersion est principalement contrôlée par la cinétique de transfert justifiant, l'approche proposée par les auteurs,

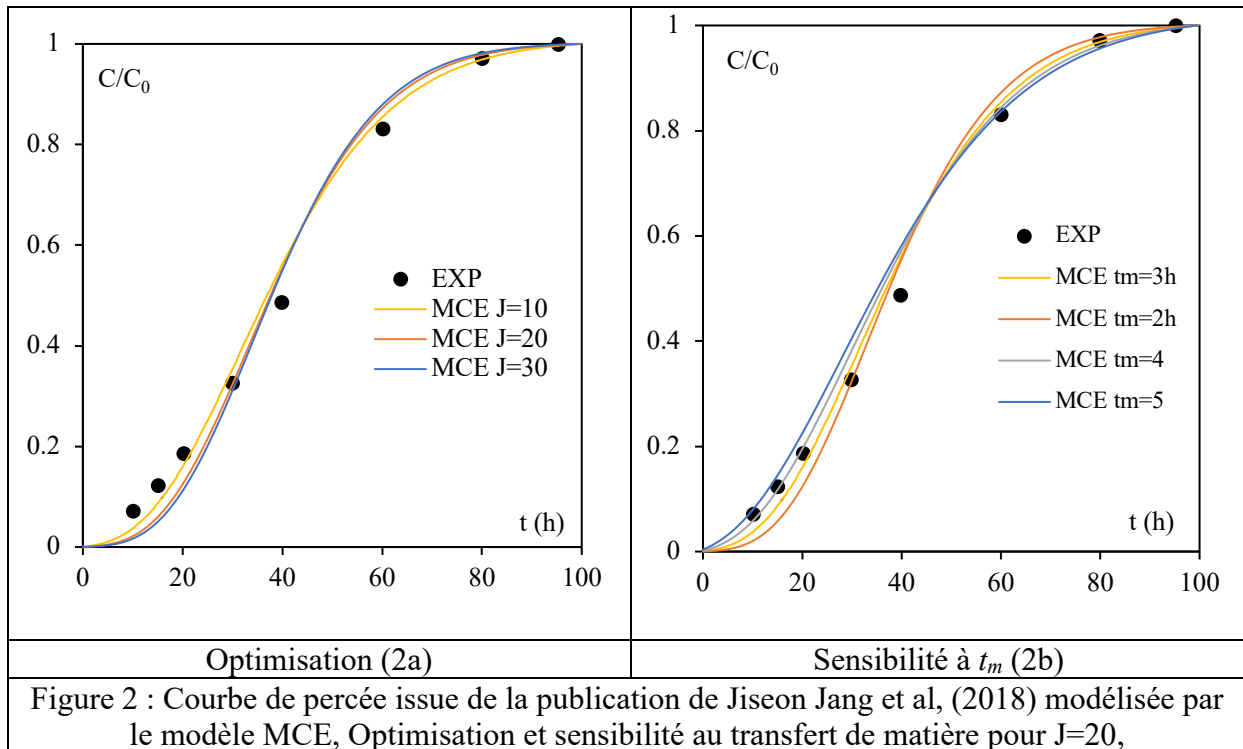


Figure 2 : Courbe de percée issue de la publication de Jiseon Jang et al, (2018) modélisée par le modèle MCE, Optimisation et sensibilité au transfert de matière pour $J=20$,

A contrario dans le cas des courbes de percée du butanol sur lit de résine (Xiaoqing Lin et al., 2013) le calcul a priori de la dispersion hydrodynamique montre que toute la dispersion observée sur les courbes de percée est contrôlée par la dispersion hydrodynamique et non par la cinétique de transfert, invalidant ainsi l'interprétation proposée, Dans cet exemple on utilise plus particulièrement la courbe de percée du butanol en solution aqueuse à 3 mg cm^{-3} obtenue sur une résine sous forme de billes sphériques poreuse de diamètre $d_p = 0,8 \text{ mm}$ et de porosité interne $\varepsilon_i = 0,65$ (figure 3a), Pour un lit de billes homogènes rempli aléatoirement, la porosité d'empilement ou porosité externe est évaluée à $\varepsilon_e = 0,36$, On obtient une porosité totale de $\varepsilon_T = \varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e) \varepsilon_i = 0,776$. La masse volumique apparente du lit de billes peut ainsi être évaluée à $0,235$. Le volume de colonne pour une hauteur de $10,3 \text{ cm}$ sur 3 cm de diamètre était de $V_{col} = 72,78 \text{ cm}^3$ et le volume poreux $V_p = \varepsilon_T V_{col} = 56,4 \text{ cm}^3$. Ce qui conduit à l'évaluation suivante du temps de passage pour un débit de $3 \text{ cm}^3/\text{min}$: $t_0 = 18,82 \text{ min}$, On peut évaluer la valeur de J par la relation classique donnée par Villiermaux (1993) dans son ouvrage de Génie de la Réaction Chimique pour un écoulement en milieu poreux. En effet en milieu liquide le nombre de Péclet axial Pe_A est constant sur une large plage de nombre de Reynolds (Villiermaux, 1993) :

$$Pe_A = udp/D_A = 0,5 \quad (16)$$

D_A est dans ce cas proportionnel à la vitesse d'écoulement :

$$D_A = \alpha u \quad (17)$$

Le nombre de Péclet de colonne se calcule simplement :

$$Pe = uL/D_A = L/\alpha = 2J \quad (18)$$

En utilisant la corrélation de Van Deemter (1956) où la dispersivité $\alpha = 2d_p$, on calcule a priori la valeur de J :

$$J = L/4d_p = 129 \quad (19)$$

Le calcul du moment d'ordre 1 sur les points expérimentaux conduit à une valeur du facteur de capacité :

$$K' = \frac{\mu_1}{t_0} - 1 = 22,9 \quad (20)$$

Ainsi 3 des 4 paramètres du modèle MCE ont été évalués a priori à partir des données expérimentales, La valeur du temps caractéristique de transfert est obtenue en comparant la valeur de J calculée

