

# Modélisation par bilans de population en génie chimique

**Dr Nida Sheibat-Othman**

Chargée de recherche CNRS – Section 10

LAGEP - UCBL / Lyon



1. Introduction
2. Formulation du bilan de population
3. Noyaux de coagulation
4. Noyaux de brisures
5. Méthodes de résolution

# Introduction

- **Equation de Boltzmann (1872):** la théorie cinétique de l'évolution d'un gaz hors d'équilibre (permet d'exprimer les équations de Navier-Stokes) est le premier bilan de population :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}}$$

Variation  
dans le temps

Variation  
spatiale

Force sur  
la particule

Collision, interaction  
entre molécules

$f$  : nombre de particules

$m$  : masse de la particule

$\mathbf{F}(\mathbf{z}, \mathbf{t})$  : force externe

$\mathbf{z}$  : position

$\mathbf{p}$  : quantité de mouvement

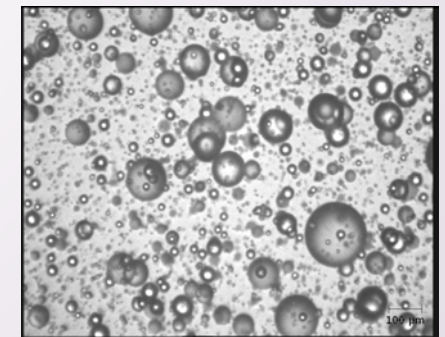
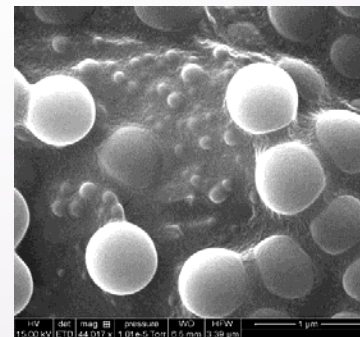
# Introduction

## Les systèmes dispersés

- *Solide - liquide* : cristallisation, polymérisation, procédé microbien
- *Gaz - liquide* : fermentation, mousses
- *Gaz - solide* : réactions catalytiques
- *Liquide - liquide* : ex. séparation par extraction
- Distribution de *masses molaires* d'un polymère

## Domaines d'application

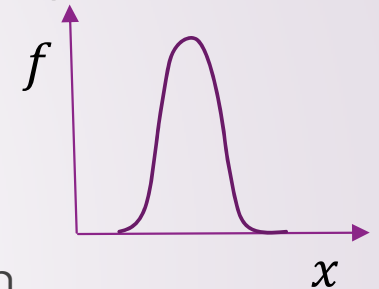
- *Chimie*
- *Alimentaire*
- *Biophysique*
- *Physique*
- *Mécanique*



# Formulation du bilan

## Coordonnés :

- La densité  $f$ : en nombre  $n$ , en volume (ou en masse)
- Internes  $x$  : taille (diamètre, volume), concentration, température
- Externes  $z$  : position



## Sources de variation de la distribution :

- *Naissance / Disparition*: Agrégation / Brisure, Nucléation
- Croissance / Dissolution / Gonflement
- Convection

## Cas spatialement uniforme :

$$\frac{\partial f(t, x)}{\partial t} + \frac{\partial \dot{x} f(t, x)}{\partial x} = \mathcal{R}_{coag}(t, x) + \mathcal{R}_{br}(t, x) + \mathcal{R}_{nuc} \delta(x - x_{nuc})$$

Variation  
dans le  
temps

Croissance,  
Dissolution,  
Murissement

Coagulation

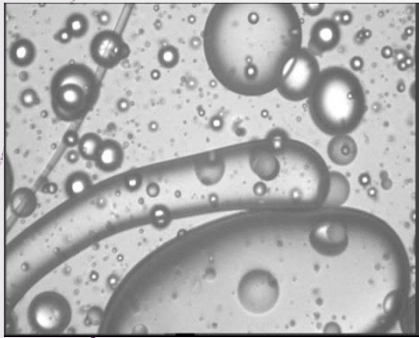
Brisure

Nucléation

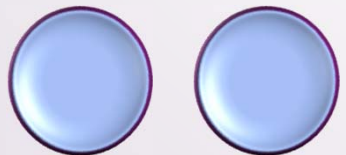
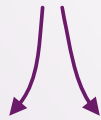
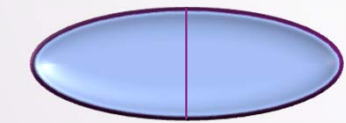
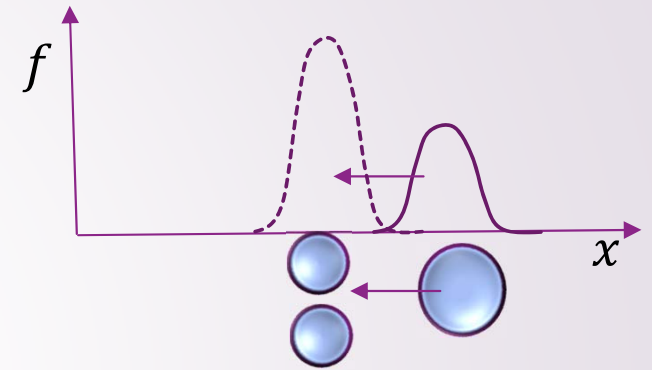
6

# Formulation du bilan: Brisure

$$\mathcal{R}_{br}(t, x)$$



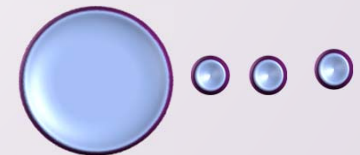
Déformation  
(si surface mobile)



Brisure binaire égale



Brisure binaire inégale

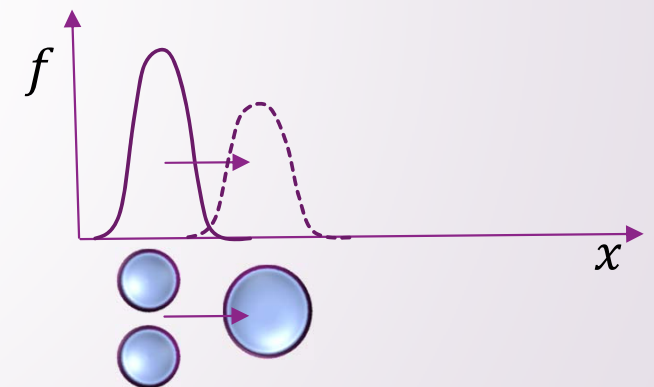
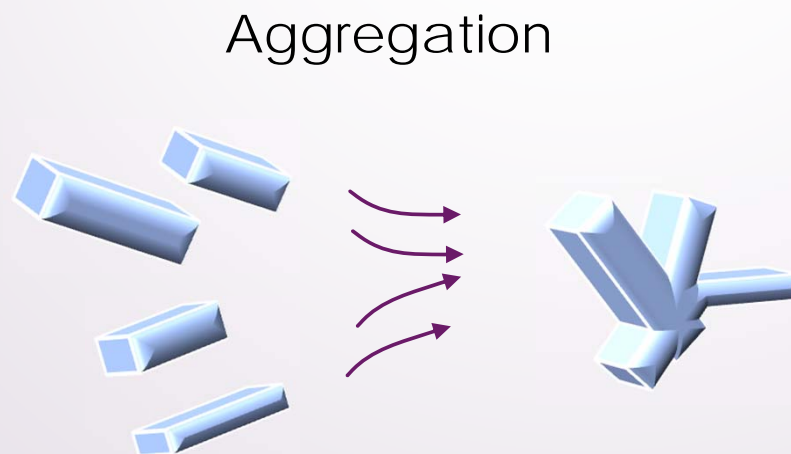
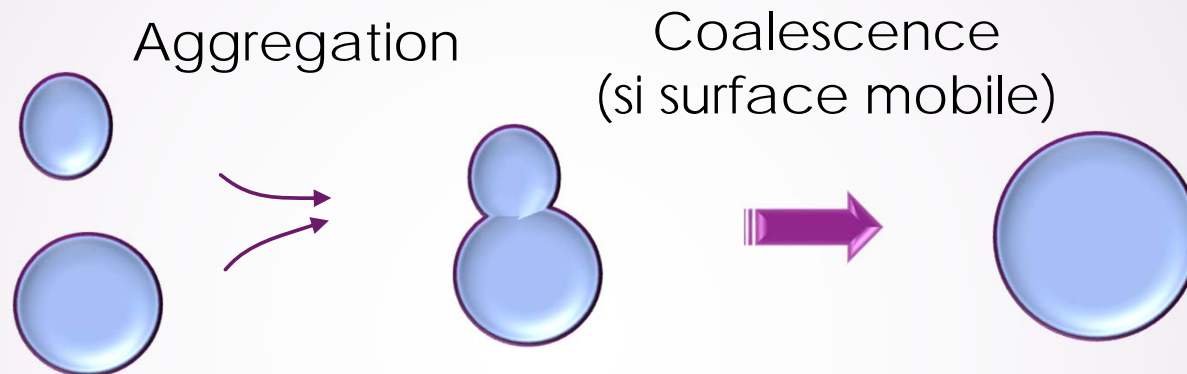


Brisure multiple

7

# Formulation du bilan: Coagulation

$$\mathcal{R}_{coag}(t, x)$$



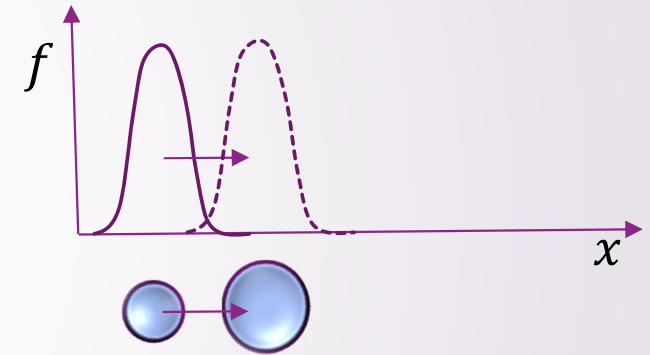
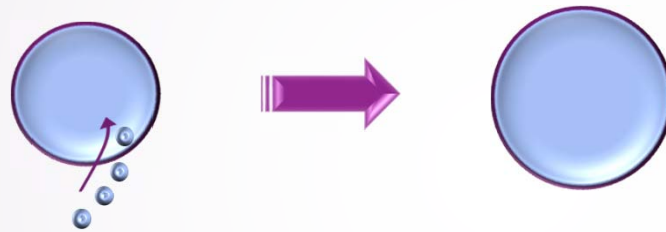
8

# Formulation du bilan: Croissance

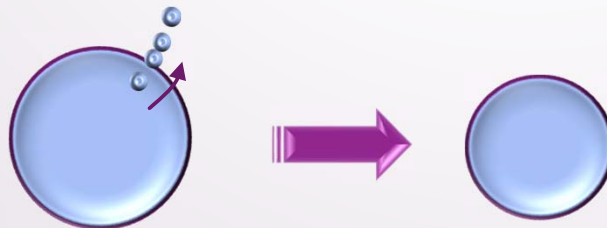
$$\frac{\partial \dot{x} f(t, x)}{\partial x}$$

 $\partial x$ 

Croissance / Gonflement



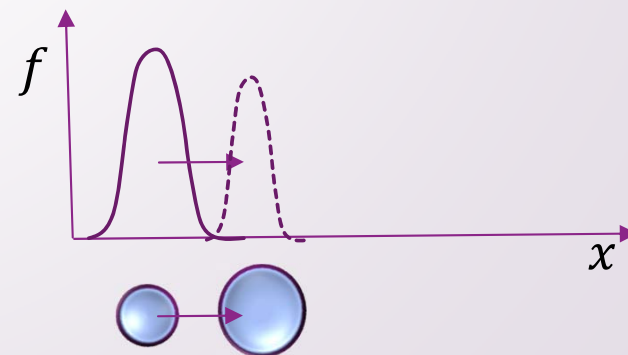
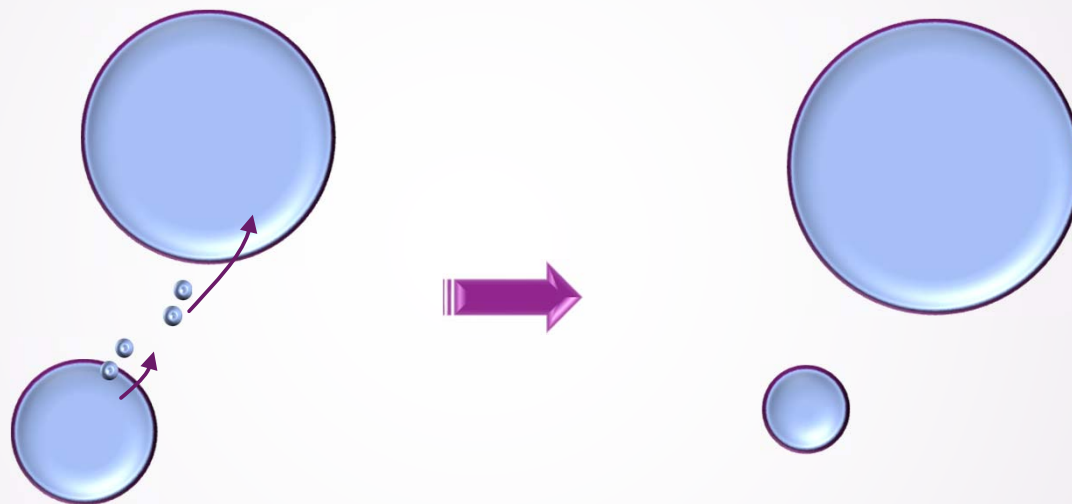
Dissolution



A l'échelle moléculaire

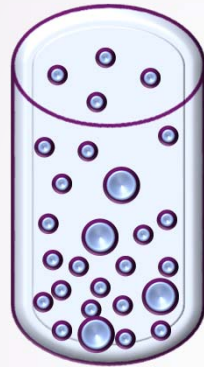
9

# Formulation du bilan: Murissement d'Ostwald $\frac{\partial \dot{x} f(t,x)}{\partial x}$

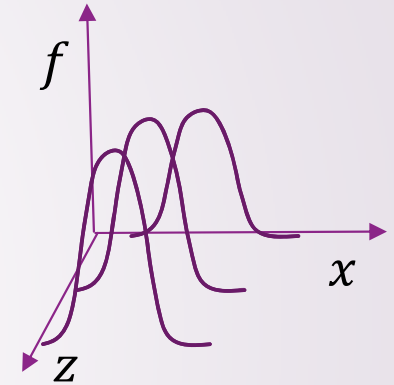
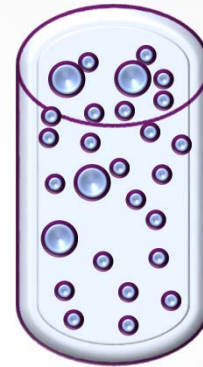


# Cas spatialement non-uniforme

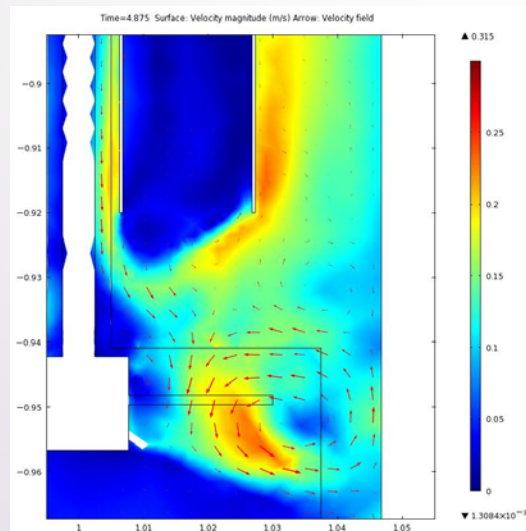
Sédimentation



Crémage



Energie dissipée non-uniforme



$$\frac{\partial f}{\partial t} = \underbrace{\nabla \cdot (D \nabla f)}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\nabla \cdot (\vec{v} f)}_{\text{Convection}} + \underbrace{\mathcal{R}}_{\text{Source}}$$

Diffusion

Convection

Source

# Formulation du bilan

**Coagulation:** binaire

$$\mathcal{R}_{coag}(t, x) = B_{coag} - D_{coag}$$

$$D_{coag}(t, x) = n(t, x) \int_0^{\infty} \beta(x, \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon$$

$$B_{coag}(t, x) = \frac{1}{2} \int_0^x \beta(x, x - \varepsilon) n(t, x - \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon$$

noyau de coagulation

**Brisure:**

$$\mathcal{R}_{br}(t, x) = B_{br} - D_{br}$$

$$D_{br}(t, x) = S(x) n(t, x)$$

$$B_{br}(t, x) = \int_0^{\infty} b(x, \varepsilon) S(t, \varepsilon) n(t, \varepsilon) d\varepsilon$$

Distribution de tailles filles  
(souvent supposée binaire)

Fréquence de brisure

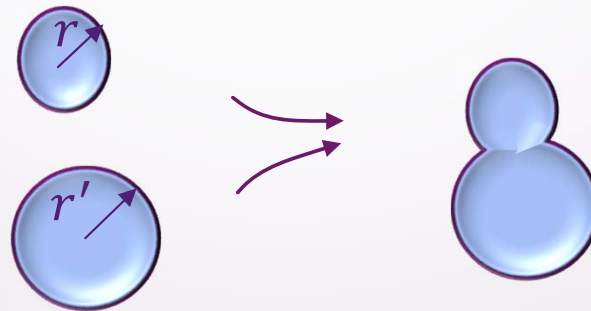
# Noyaux de coagulation

► *En général*

$$\beta(r, r') = h(r, r') \lambda(r, r')$$

Fréquence de collision

Efficacité de coagulation



$r, r'$  : rayons

$$\beta(r, r') = h(r, r') \lambda(r, r')$$

13

# Noyaux de coagulation : Brownien, péri-cinétique

- **Brownien / Diffusion** (Smoluchowski, 1917)

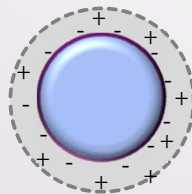
$$\beta(r, r') = 4\pi(r + r') \underbrace{\frac{k_B T}{6\pi\mu} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)}_D$$

L'efficacité de coagulation est supposée  $\lambda(r, r') = 1$

- **Brownien DLVO** (Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek 1948)

$$\beta(r, r') = \frac{1}{W} \frac{2k_B T}{3\mu} (r + r') \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$$

Pour des objets où  $r < 1 \mu m$  (ex. particules de latex)



$D$ : Coefficient de diffusion mutual  
 $\mu$ : viscosité dynamique  
 $k_B$ : Constante de Boltzmann  
 $W$ : Stabilité

$$\beta(r, r') = h(r, r') \lambda(r, r')$$

14

# Noyaux de coagulation : Ortho-cinétique

- **Laminaire** (Smoluchowski, 1917)

$$\beta(r, r') = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (r + r')^3$$

- **Turbulent** (Saffman & Turner, 1956)

$$\beta(r, r') = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \underbrace{\sqrt{\frac{\epsilon}{\nu}}}_{\dot{\gamma}} (r + r')^3$$

$\dot{\gamma}$ : taux de cisaillement  
 $\epsilon$ : énergie dissipée  
 $\nu$ : viscosité cinématique

$$\beta(r, r') = h(r, r') \lambda(r, r')$$

15

# Noyaux de coagulation :

Combinée: Ortho- et péri-cinétique

- **Additive** (Melis et al. 1999)

$$\beta(r, r') = \underbrace{\frac{1}{W} \frac{4k_B T}{3\mu} (r + r') \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)}_{\beta_{\text{Brownien}}} + \underbrace{C_1 \dot{\gamma}^{0.86}}_{\beta_{\text{conv}}}$$

- **Multiplicative** (Blackley 1997)

$$\beta(r, r') = \frac{1}{W} \frac{2}{3} \dot{\gamma} \underbrace{(r + r')^3}_{\beta_{\text{ortho}}}$$

$C_1$ : paramètre

$$\beta(r, r') = h(r, r') \lambda(r, r')$$

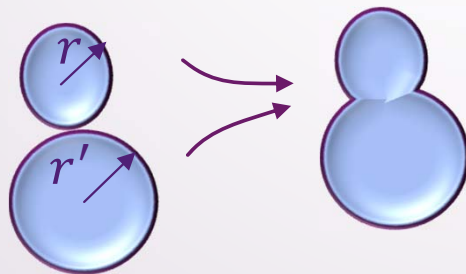
16

# Noyaux de coagulation

► Coualaloglou & Tavlarides (1977)

$$\lambda(r, r') = \exp\left(-\frac{t_{\text{drainage}}}{t_{\text{contact}}}\right) = \exp\left(-C_2 \frac{\mu_c \rho_c \epsilon}{\sigma^2 (1 + \phi)^3} \left(\frac{rr'}{r + r'}\right)^4\right)$$

$$h(r, r') = C_1 \epsilon^{1/3} \frac{\pi}{4} (r + r')^2 (r^{2/3} + r'^{2/3})^{1/2}$$



$\sigma$ : tension de surface

$\phi$ : fraction de phase dispersée

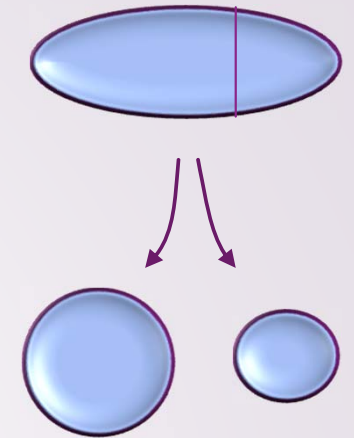
$\mu_c$ : viscosité dynamique de la phase continue

$\rho_c$ : densité de la phase continue

$C_1$  &  $C_2$ : paramètres

# Noyaux de brisure

## Formulation de Coualoglou



- Coualoglou & Tavlarides (1977) :  $\bar{e}_{k,p} \geq e_{cr}$

$$S(d) = \underbrace{C_1 \frac{\epsilon^{1/3}}{d^{2/3}}}_{\text{fréquence}} \underbrace{\exp \left[ -\frac{C_2 \sigma}{\rho_d \epsilon^{2/3} d^{5/3}} \right]}_{\text{probabilité}}$$

- Coualoglou and Tavlarides (1977) : effet de la fraction

$$S(d) = C_1 \frac{\epsilon^{1/3}}{(1 + \phi)} \frac{1}{d^{2/3}} \exp \left[ -\frac{C_2 \sigma (1 + \phi)^2}{\rho_d \epsilon^{2/3} d^{5/3}} \right]$$

- Vankova et al. (2010) : effet de la viscosité de la phase dispersée

$$S(d) = C_1 \frac{\epsilon^{1/3}}{d^{2/3}} \exp \left[ -C_2 \left( \frac{\sigma^{3/5}}{\rho_d^{3/5} \epsilon^{2/5} d} \right)^{5/3} \left( 1 + C_3 \frac{\mu_d \epsilon^{1/3} d^{1/3}}{\sigma} \right) \right]$$

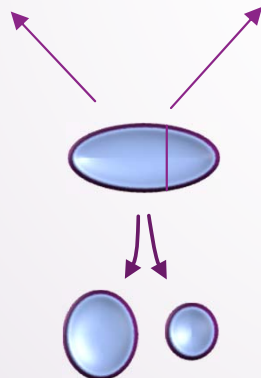
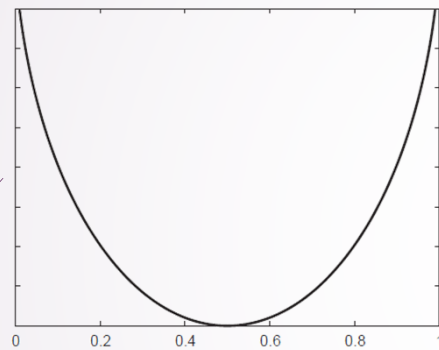
$d$ : diamètre

$\mu_d$ : viscosité de la phase dispersée

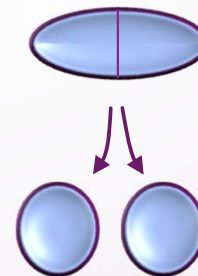
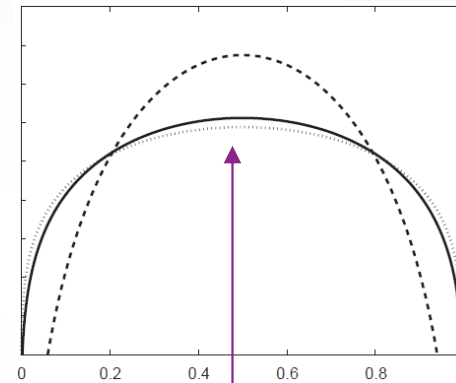
$\rho_d$ : densité de la phase dispersée

# Distribution de tailles filles

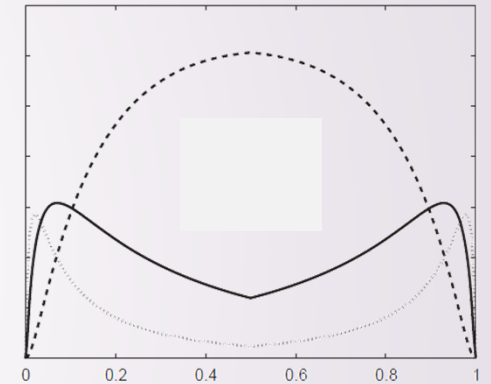
U-shape



Bell-shape



M-shape



# Noyaux de brisure

Becker et al. (2012)

$$S(d, f^{1/3}d) = \int_0^1 \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} P(d, f^{1/3}d\lambda) \omega(\lambda, d) d\lambda df$$

$$e_\lambda \geq e_\sigma + e_\mu$$

Energie  
disponible  
(turbulence)

Energie de  
surface

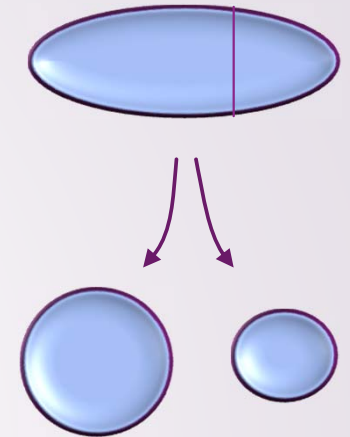
Énergie  
Visqueuse  
(déformation)

$$P(d, f^{1/3}d\lambda) = \exp\left(-\frac{e_\sigma + e_\mu}{e_\lambda}\right)$$

$$e_\mu(d) = \pi d^3 \tau_\mu$$

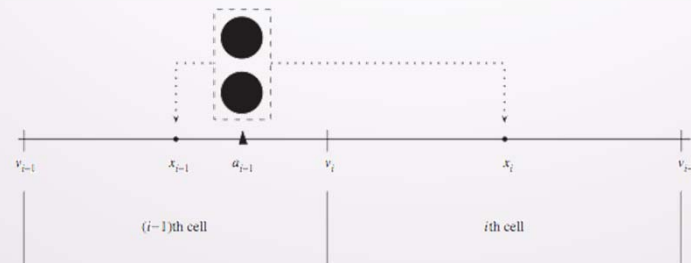
$$\tau_\mu = \mu_d \sqrt{\frac{\rho_c \bar{u}}{\rho_d x}}$$

Elongation (vitesse de tourbillon)



# Méthodes de résolution

- Solution analytique
- Méthode des moments
  - Réduire le temps de calcul
  - Ne donne que quelques propriétés intégrale de PSD
- Méthodes stochastiques
  - Ex. Monte Carlo
- Méthode de discrétisation:
  - Ex. Eléments finis, volumes finis, pivot fixe
  - Donne toute la distribution
  - Augmente le temps de calcul



## Part. 2

# Applications aux colonnes d'extraction liquide-liquide

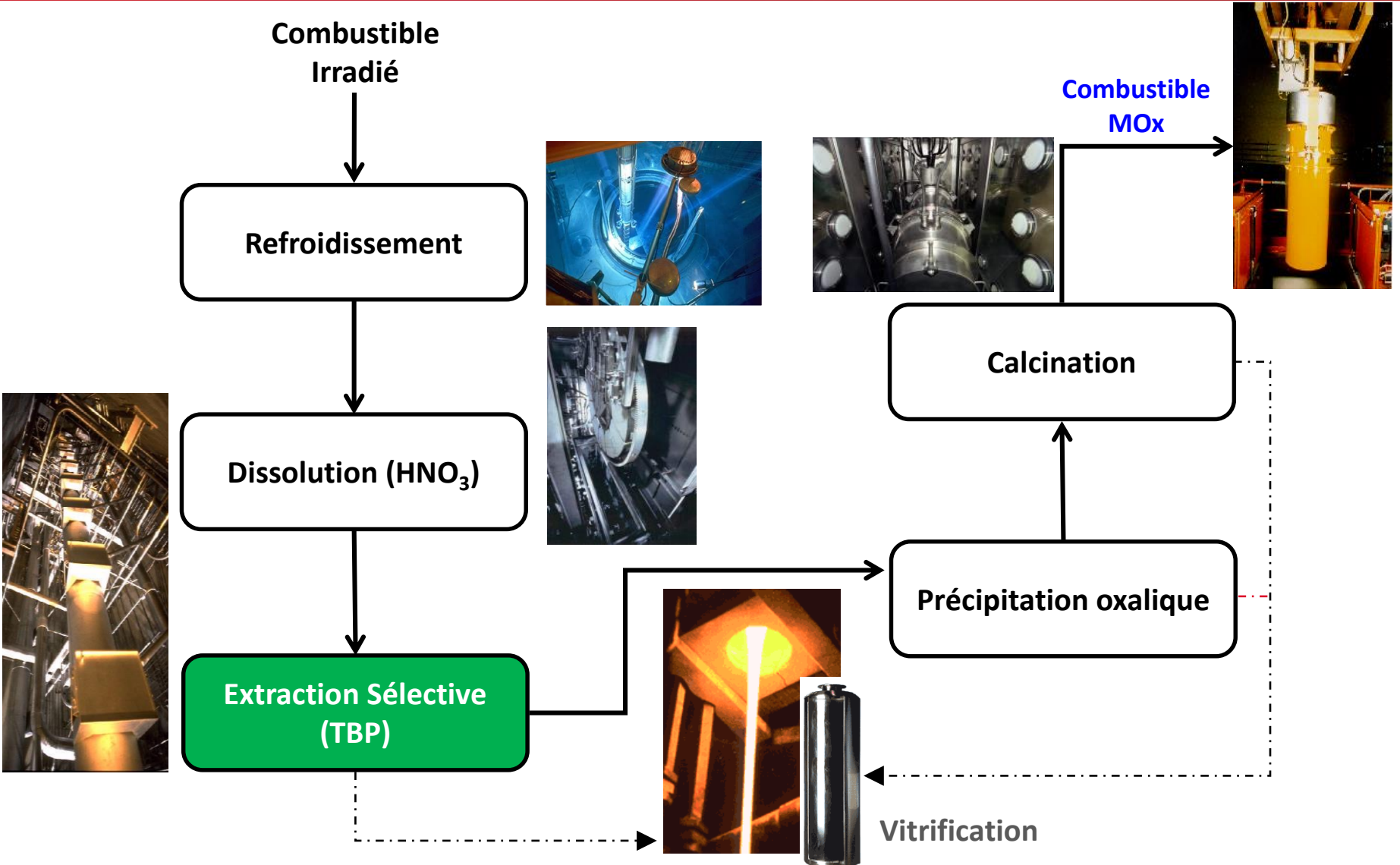
**Sophie CHARTON**

Département de recherche sur les procédés pour la Mine et le Recyclage du  
Combustible

Service d'Analyses et d'Intégration Industrielle  
CEA-MARCOULE

[sophie.charton@cea.fr](mailto:sophie.charton@cea.fr)





- ✓ Caractéristiques recherchées :
- Surface de contact maximale entre les deux phases
  - Mélange axial minimal
  - Séparation des phases rapide dans les décanteurs

## Appareils industriels de grande capacité vs. Pilotes R&D de taille minimale

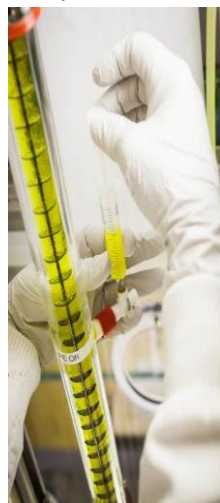
Colonnes pulsées

Industrielle  
(annulaire)



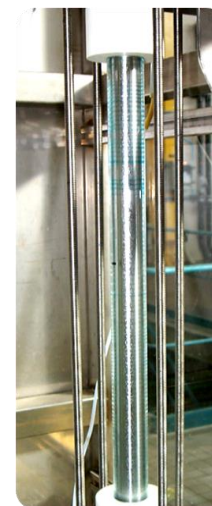
D 20 cm – H 8 m  
1 m<sup>3</sup>/h

R&D (chaîne blindée)

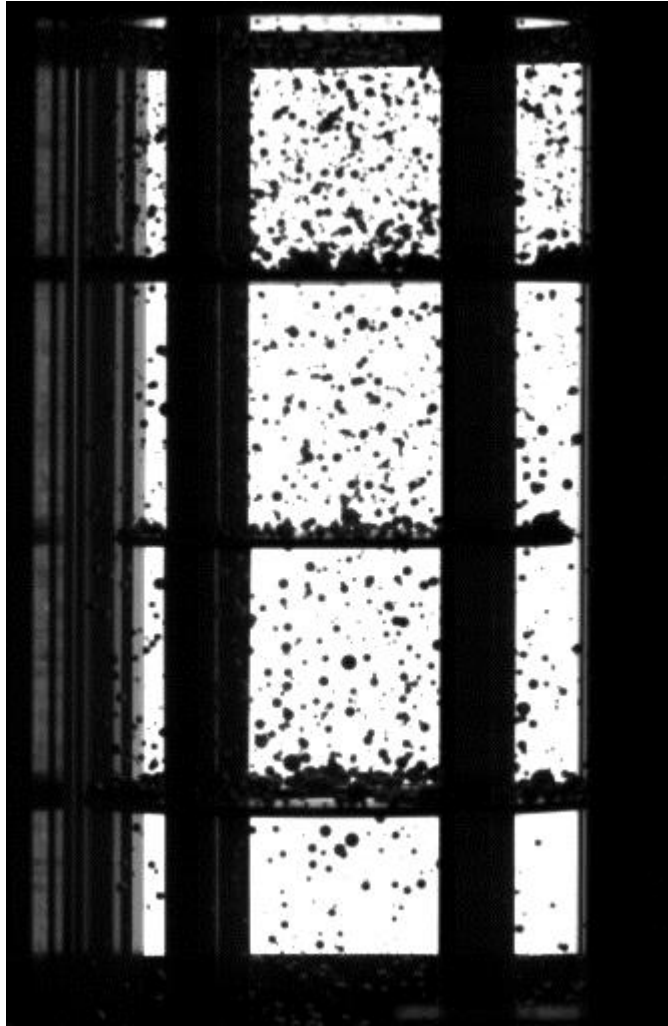


D 1,5 cm – H 4-6 m  
1 L/h

*Colonne Couette*



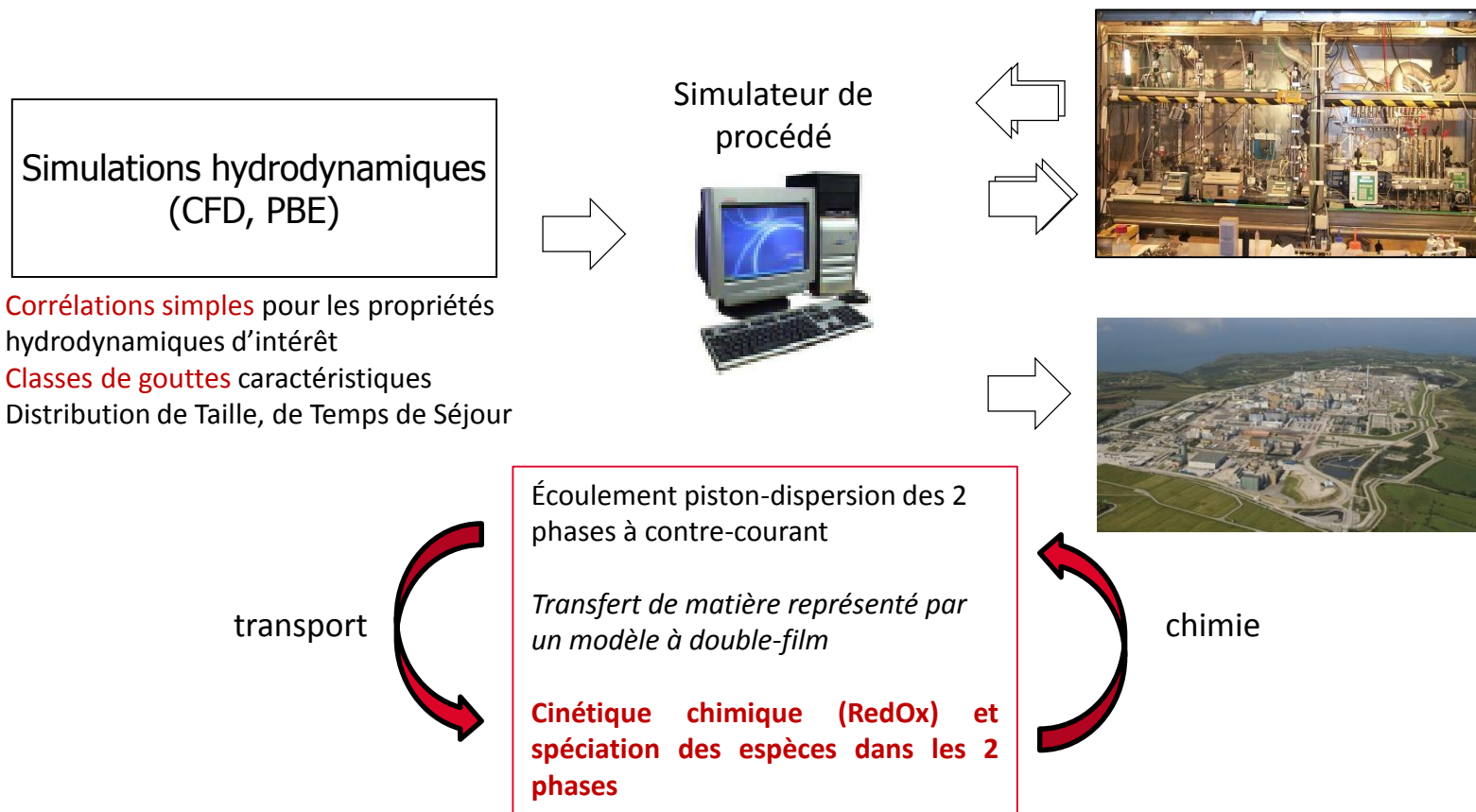
D 2 cm – H 0.7 m (jeu 1.5 mm)  
100 mL/h



- ✓ Ecoulement périodique
  - Pulsation mécanique ou pneumatique
  - Dispersion d'huile dans l'eau ou d'eau dans l'huile
  - Contre-courant piloté par la gravité
- ✓ Différents types d'écoulements
  - Recirculations (collisions → *coalescence*, mélange axial)
  - Jets (cisaillement / turbulence → *rupture*)
  - Dépôt / rebonds sur le garnissage (mouillabilité)
- ✓ Distribution de tailles de goutte
  - Distribution de temps de séjour (mélange axial, engorgement)
  - Petites gouttes (rigides) et grosses gouttes (recirculations internes) → résistance au transfert de matière
  - Formes différentes (trainée, ...)

➤ *Performances fortement corrélées à l'écoulement*

- Simulateur de procédé basé sur une description hydrodynamique simplifiée
- **Nouvelle stratégie intégrant plus d'hydrodynamique** (changements d'échelle, nouveaux solvants, etc.)



# 1. Description plus fine de la phase dispersée (approche par PBE)

*Gouttes en écoulement turbulent → modèle de Coualoglou et Tavlarides (1977)*

## Modèle de rupture

Énergie transmise pas le tourbillon  
>  
Energie de surface de la goutte

$$\Gamma(d_i) = C_1 d_i^{-2/3} \frac{\varepsilon^{1/3}}{1 + \phi} \exp\left(-\frac{C_2 \gamma (1 + \phi)^2}{\rho_d \varepsilon^{2/3} d_i^{5/3}}\right)$$

Propriétés des fluides

Dissipation turbulente moyenne

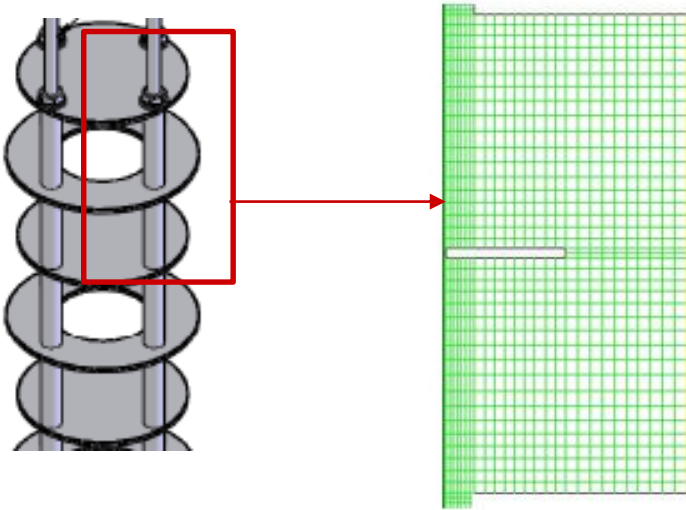
Paramètres empiriques

## Modèle de coalescence

Fréquence (fluctuations turbulentes)  
×  
Efficacité des collisions (drainage du film)

$$Q(d_i, d_j) = C_3 (d_i + d_j)^2 (d_i^{2/3} + d_j^{2/3})^{1/2} \varepsilon^{1/3} \exp\left[-\frac{C_4 \mu_c \rho_c \varepsilon}{\gamma^2} \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^4\right]$$

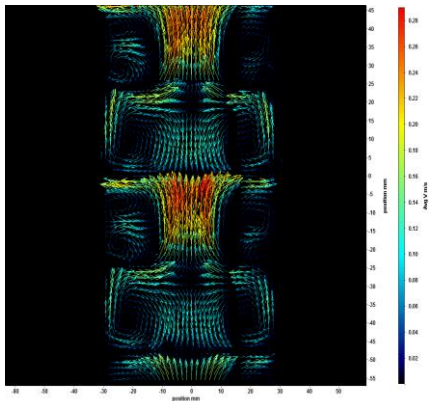
## 2. Simulation de l'écoulement de la phase continue



Approximation de Reynolds  $\mathbf{U} = \bar{\mathbf{U}} + \mathbf{U}'$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{U}}) = 0$$

$$\rho \left( \frac{\partial \bar{\mathbf{U}}}{\partial t} + \bar{\mathbf{U}} \cdot \nabla (\bar{\mathbf{U}}) \right) = \rho \mathbf{g} + \nabla_j \cdot (\bar{\sigma} - \rho \overline{\mathbf{U}' \otimes \mathbf{U}'} )_{i,j}$$



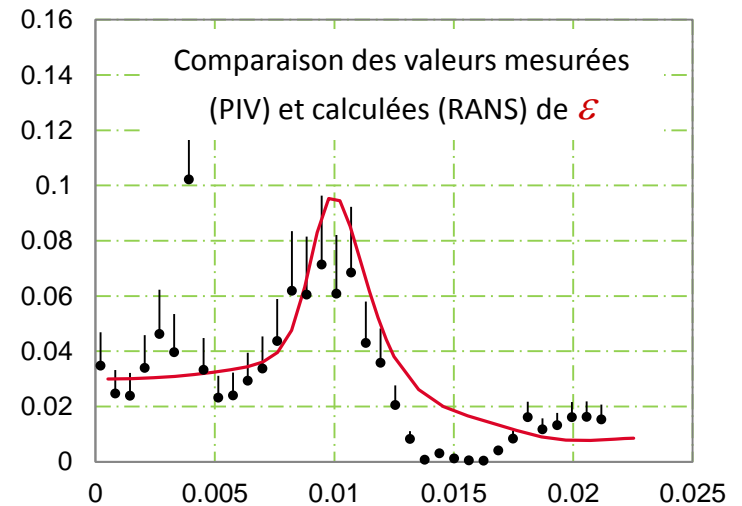
Champs de vitesse mesuré (PIV)

$k$  énergie cinétique turbulente [ $\text{m}^2/\text{s}^2$ ]

$\epsilon$  taux de dissipation turbulente [ $\text{m}^2/\text{s}^3$ ]

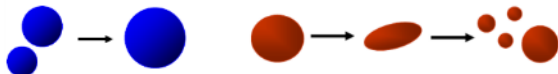
fonctions de  $\mathbf{U}'$

Validation expérimentale de l'approche RANS



## 3. Identification des paramètres du modèle de coalescence-rupture

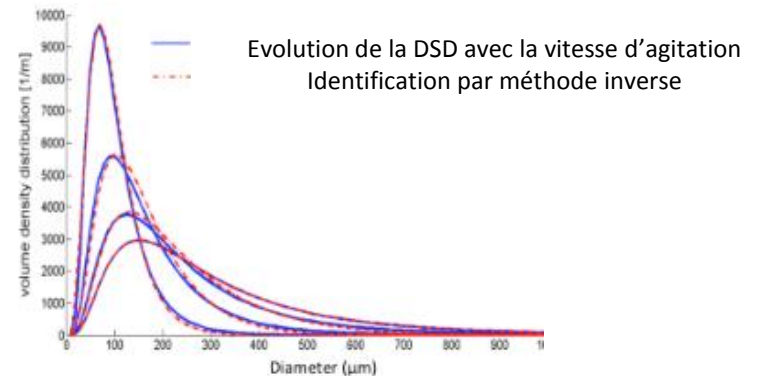
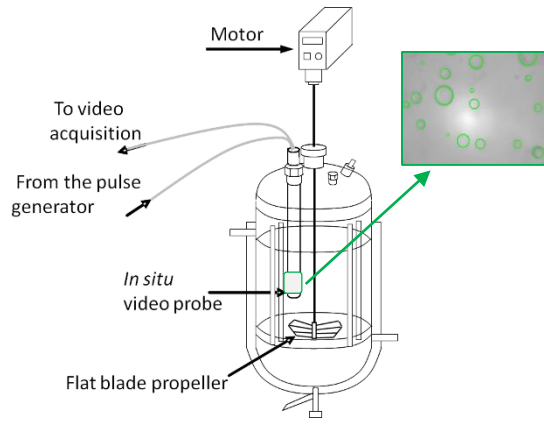
densité en nombre de gouttes de volume  $v$  au temps  $t$

$$\frac{\partial n(t,v)}{\partial t} = S_v^{coal} + S_v^{break}$$


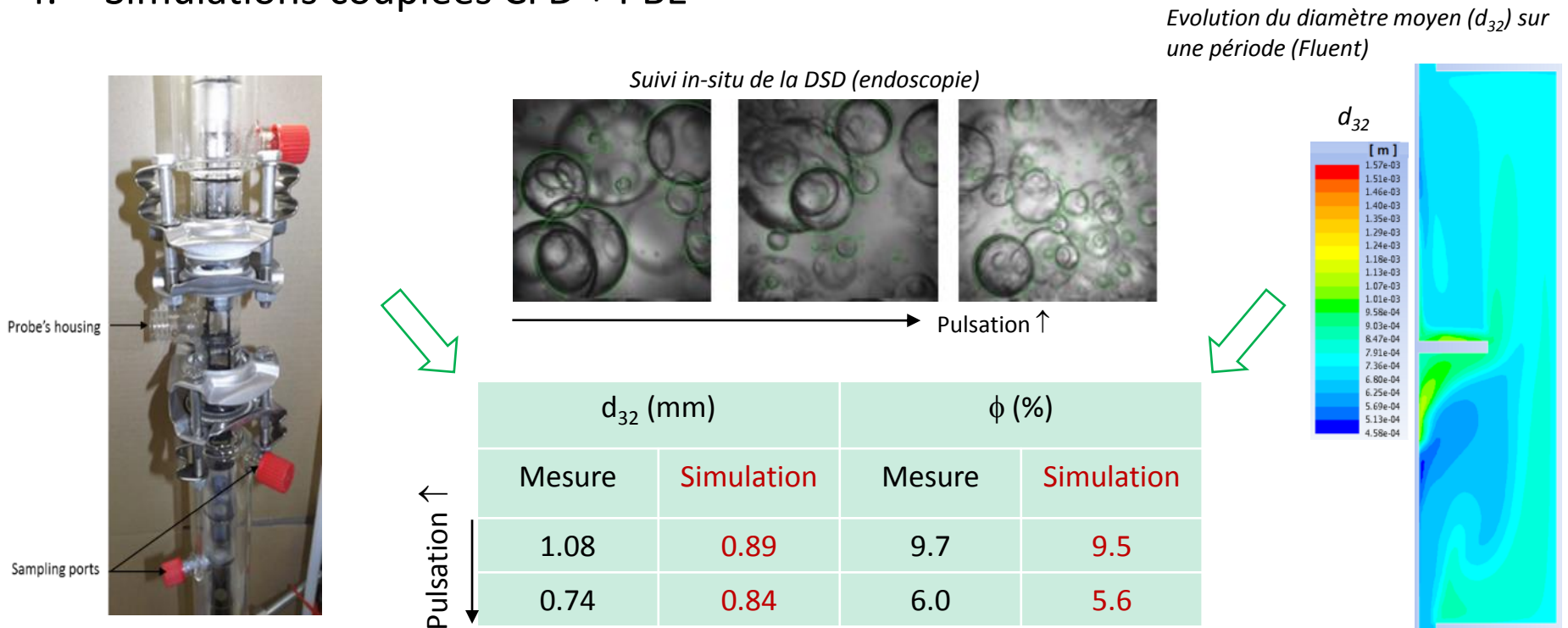
$$Q(v, v') = f'(\varepsilon, \gamma, \rho_c, \rho_d, \mu_c, \mu_d, d, d', \dots) \quad \Gamma(v) = f(\varepsilon, \gamma, \rho_c, \rho_d, \mu_c, \mu_d, d, \dots)$$

fraction de gouttes  $v$  fusionnées par unité de temps      fraction de gouttes  $v$  fragmentées par unité de temps

⇒ Détermination des paramètres  $C_1 - C_4$  à partir d'expériences en réacteur agité  
NB : Même dissipation turbulente moyenne que dans la colonne pulsée

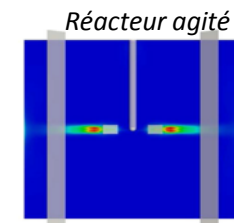
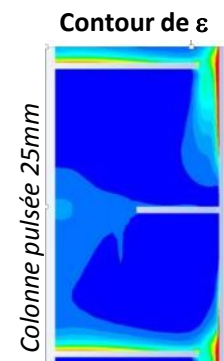


## 4. Simulations couplées CFD + PBE

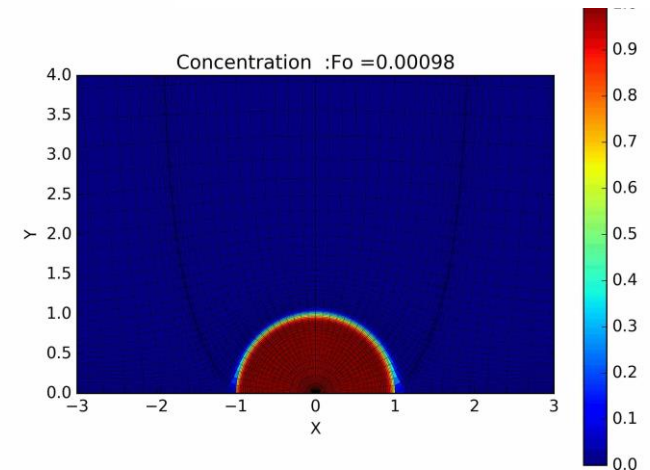
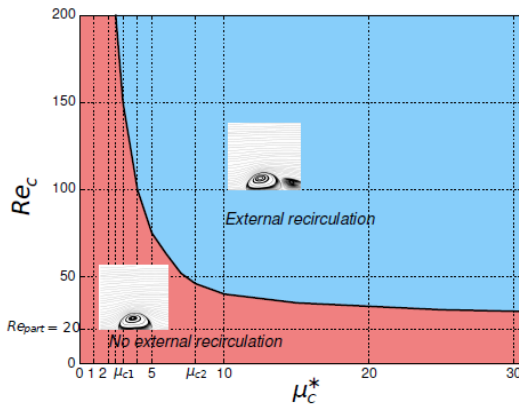
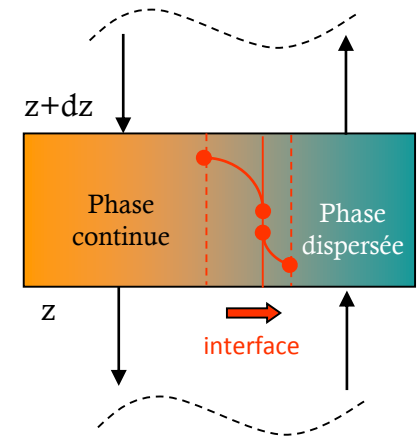


- ☑ Bonne reproduction des tendances observées expérimentalement
- ☒ Ajustement nécessaire des paramètres du modèle de C&T (réacteur agité) pour améliorer la précision
- ☒ Simulations longues et fastidieuses, inadaptées à notre besoin

- ✓ Développement de noyaux adaptés à nos besoins (changement d'échelle, de technologie, de solvant...)
  - Prenant en compte la non uniformité de la turbulence dans l'appareil (fonction de densité de probabilité), plutôt que la valeur moyenne
  - Influence de la viscosité de la phase continue ( $\downarrow$  turbulence?)
  - Gouttes caractérisées par 2 propriétés : taille et composition (application = transfert de matière)

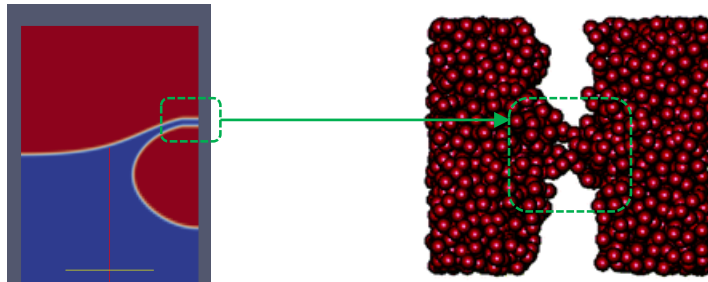


- ✓ Etude par Simulation Numérique Directe du transfert de matière entre une goutte et la phase continue en écoulement
  - Modèle du double film (dans le simulateur de procédé)
  - $k_{ext}$ ,  $k_{int}$  dépendent fortement de l'écoulement (couche limite, recirculations internes, etc.)
  - Et très difficiles à mesurer (pollution, etc.)
- Etude paramétrique par DNS  
 (propriétés des fluides, taille et forme de la goutte, coef. de distribution, écoulement, etc.)



## ✓ Approche multi-échelle de la coalescence

- Développement d'un modèle sous-maille de rupture du film basé sur la simulation moléculaire (interactions à faible distance), couplé à la DNS (approche et drainage du film)

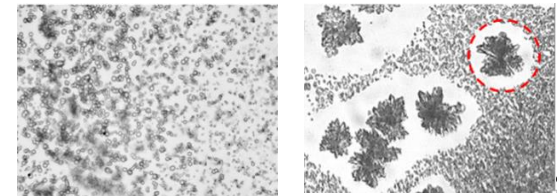


⇒ *Sujet de thèse « amont-aval » CEA/ICSM/IMFT à pourvoir !*

E. Vioque, S. Charton, E. Climent, D. Legendre, Numerical simulation of droplet coalescence: status and main issues, DEFI 2016 (poster)

## ✓ PBM pour le solide

- Nouveau modèle de **nucléation** dans le cadre de la théorie non classique (états amorphes intermédiaires mis en évidence lors de la précipitation d'oxalate de cérium)



⇒ *Sujet de thèse « amont-aval » en cours d'évaluation...*

I. Rodríguez- Ruiz, S. Charton, D. Radajewski, T. Bizien, S. Teychené, Ultra-fast precipitation of transient amorphous cerium oxalate in acidic high ionic strength media, ISIC 2017 (oral)

## **Co-auteurs CEA**

*Abdenour Amokane (PhD)*

*Simone Castellano (PhD)*

Fabrice Lamadie

Hervé Roussel

## **Collaborations académiques:**

F. Puel, N. Othman (LAGEP)

E. Climent, D. Legendre (IMFT)

A. Buffo, D. Marchisio (POLITO)

Merci pour votre attention !

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Centre de Marcoule | 30207 Bagnols-sur-Cèze

T. +33 (0)4 66 79 62 29 (DMRC/SA2I/DIR)

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019