

# 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

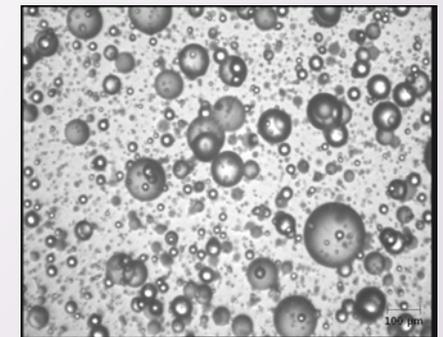
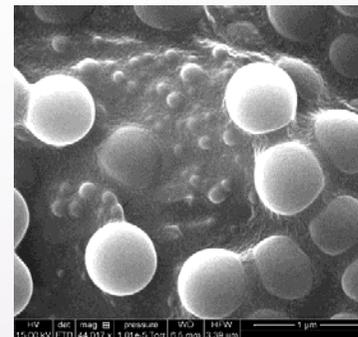
# Introduction

## 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

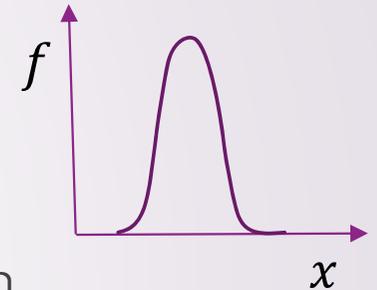
- *Chimie*
- *Alimentaire*
- *Biophysique*
- *Physique*
- *Mécanique*



# 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

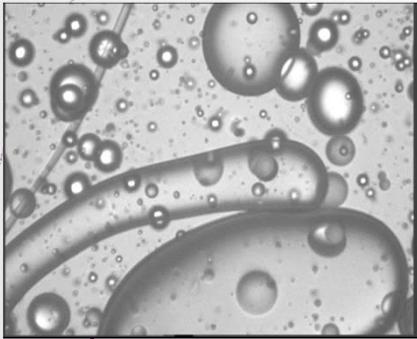
Brisure

Nucléation

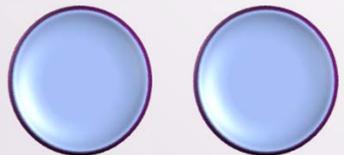
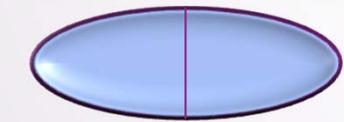
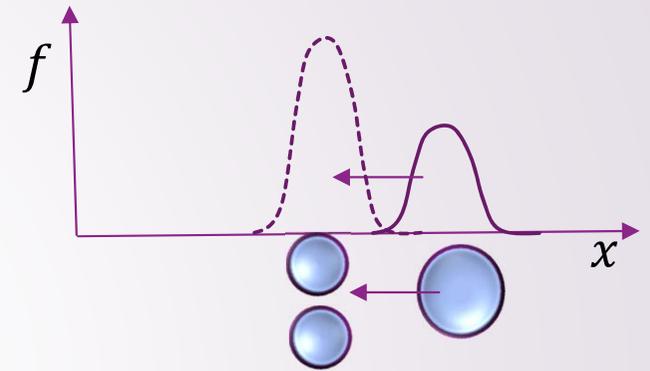
6

# Formulation du bilan: Brisure

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



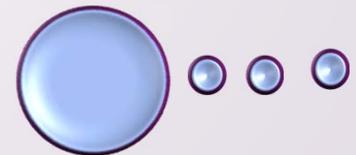
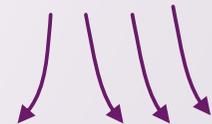
Déformation  
(si surface mobile)



Brisure binaire égale



Brisure binaire inégale

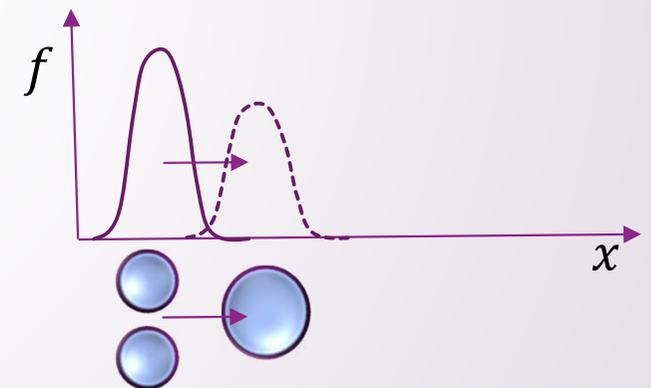
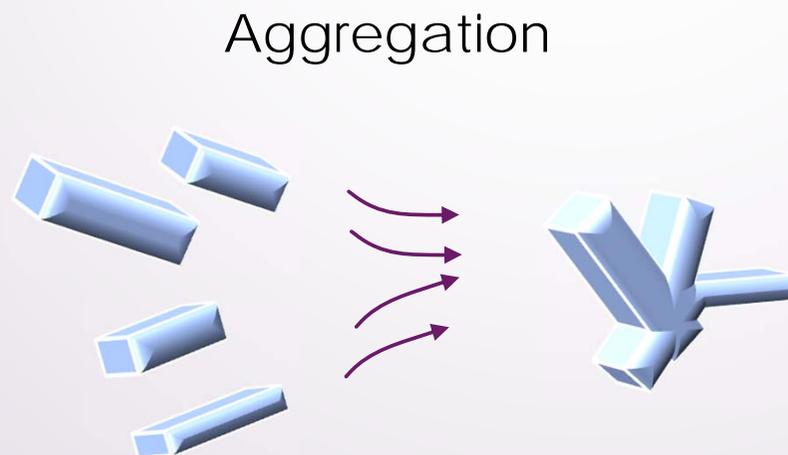
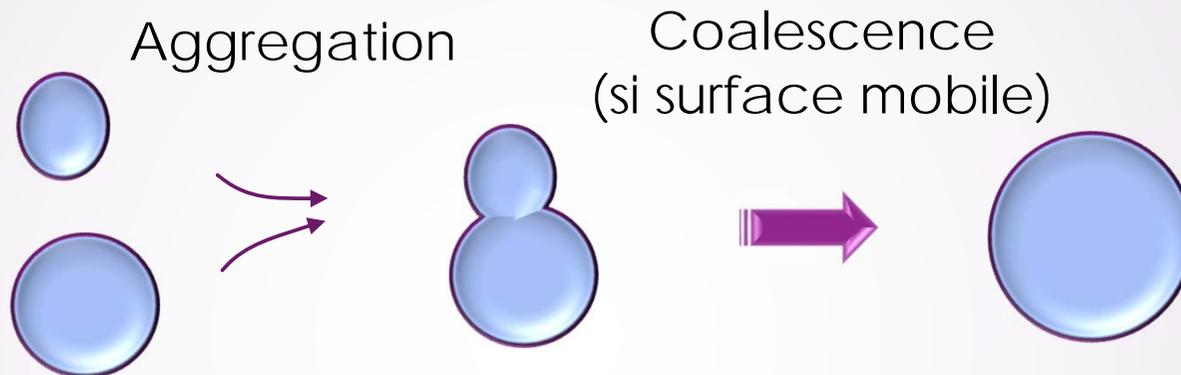


Brisure multiple

7

# Formulation du bilan: Coagulation

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



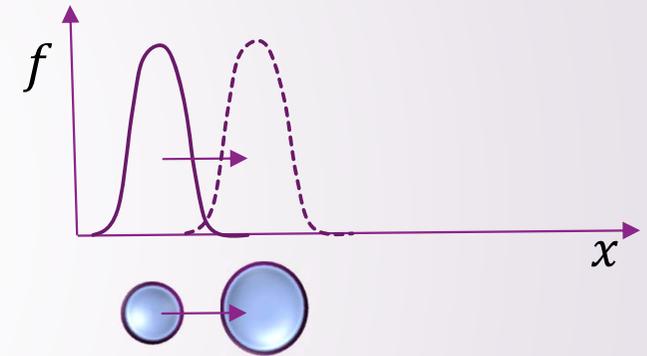
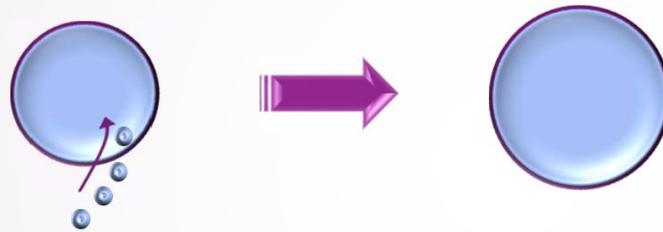
8

# Formulation du bilan: Croissance

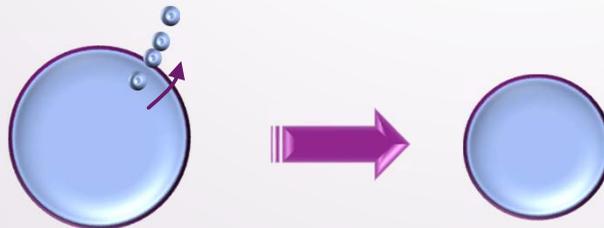
$$\frac{\partial \dot{x} f(t, x)}{\partial x}$$

 $\partial x$ 

Croissance / Gonflement



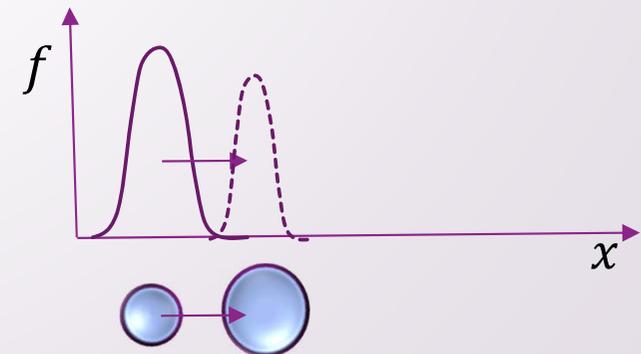
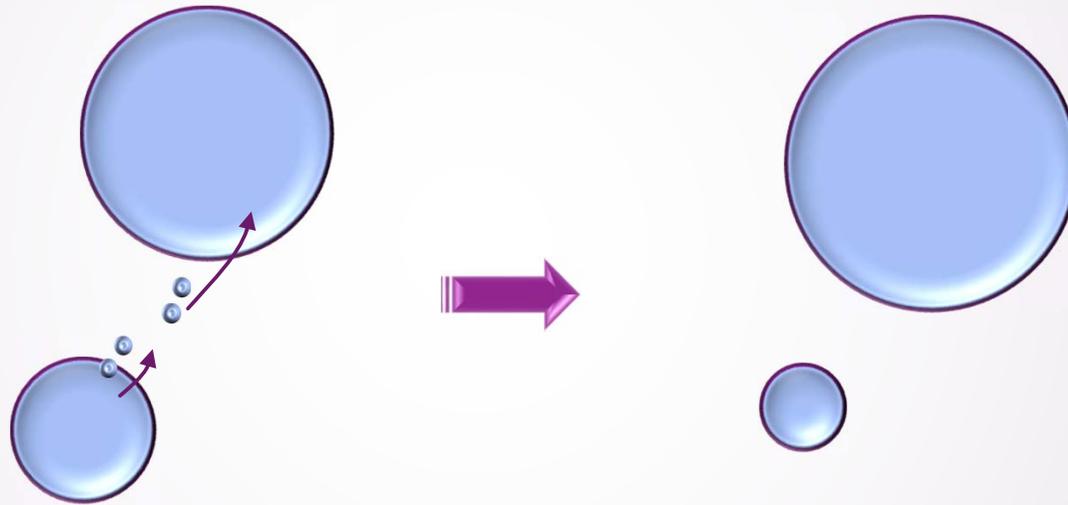
Dissolution



A l'échelle moléculaire

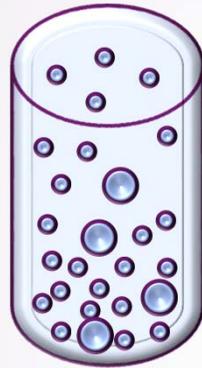
9

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

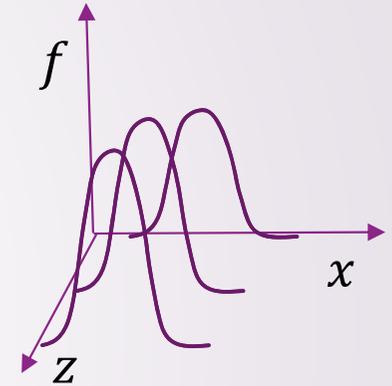
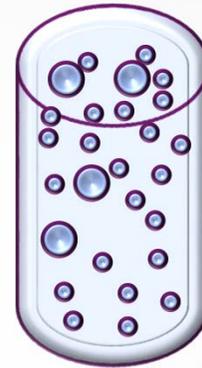


# Cas spatialement non-uniforme

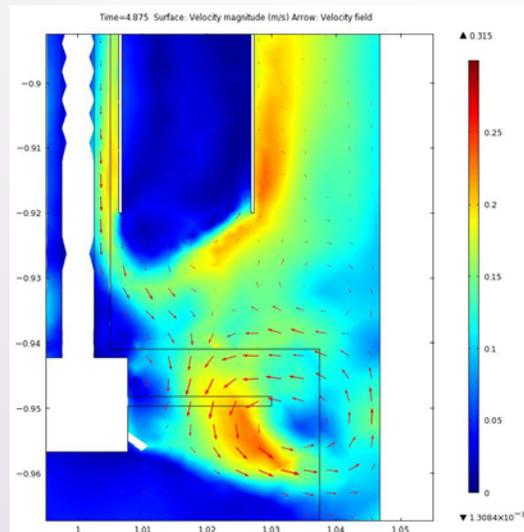
Sédimentation



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

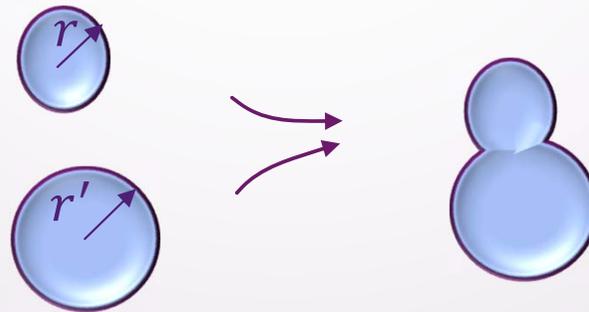
# Noyaux de coagulation

► *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)

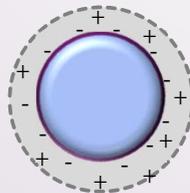
$$\beta(r, r') = 4\pi(r + r') \underbrace{\frac{k_B T}{6\pi\mu} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)}_D$$

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

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

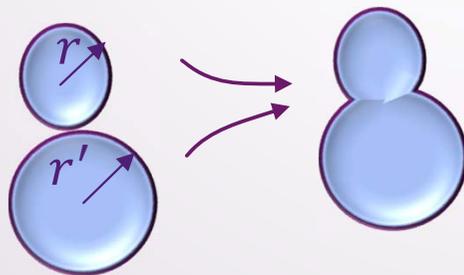
16

# 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

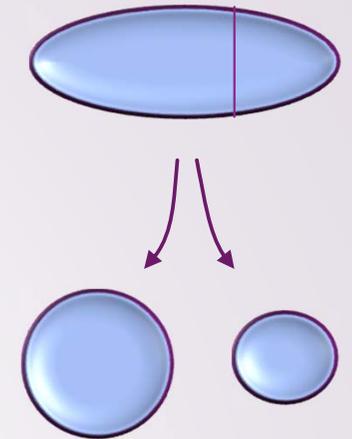
$\mu_c$ : viscosité dynamique de la phase continue

$\rho_c$ : 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

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

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

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

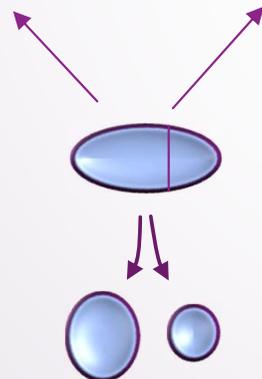
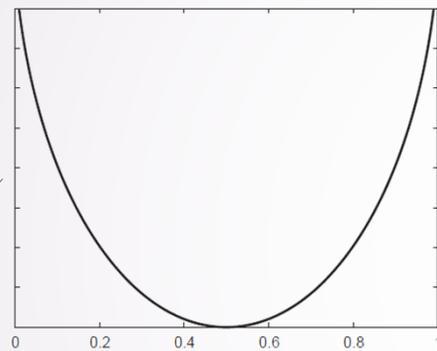
$d$ : diamètre

$\mu_d$ : viscosité de la phase dispersée

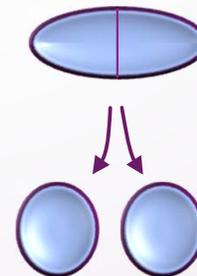
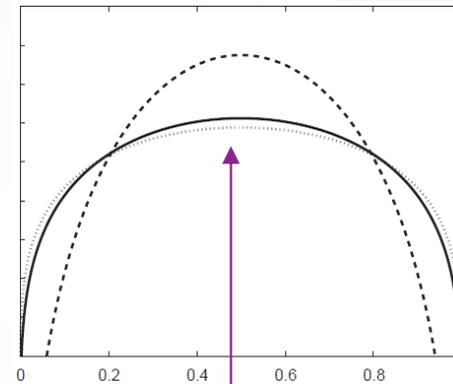
$\rho_d$ : densité de la phase dispersée

# Distribution de tailles filles

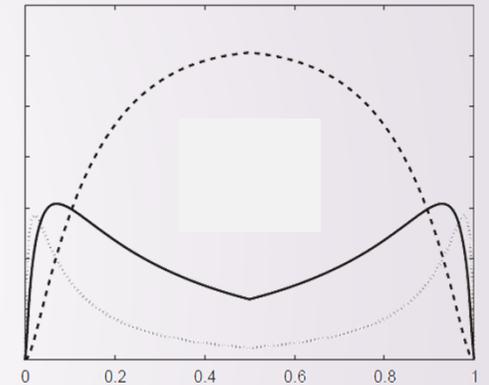
U-shape



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

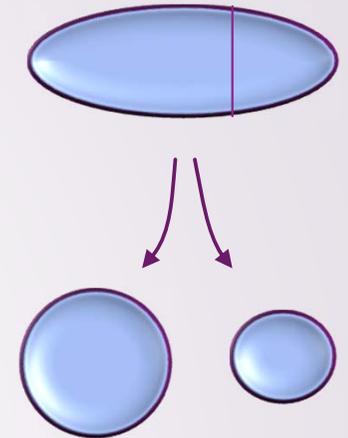
Énergie  
Visqueuse  
(déformation)

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

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

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

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

