



Université de Constantine 03

Faculté de Génie des Procédés

Département de Génie de l'Environnement

*ÉVALUATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION EFFECTIVE LORS DU TRANSPORT DE
SOLUTÉS INTERACTIFS EN MILIEUX POREUX CHIMIQUEMENT HÉTÉROGÈNES*

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences en Génie des Procédés

Par
Mounira KOLLI

Année Universitaire
2020-2021



Université de Constantine 03

Faculté de Génie des Procédés

Département de Génie de l'Environnement

N° de Série :

N° d'Ordre :

*ÉVALUATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION EFFECTIVE LORS DU TRANSPORT DE
SOLUTÉS INTERACTIFS EN MILIEUX POREUX CHIMIQUEMENT HÉTÉROGÈNES*

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences en Génie des Procédés

Par

Mounira KOLLI

Devant le Jury Composé de :

Slimane MEROUANI	Président	Professeur	Université Constantine 3
Safia SEMRA	Directrice	Professeur	ENSM-Tipaza
Yacine BENGUERBA	Examineur	Professeur	Université Setif 1
Ouacil SAOULI	Examineur	MCA	ENP-Constantine
Amel KHALFAOUI	Examinatrice	MCA	Université Constantine 3
Samah ZERMANE	Examinatrice	MCA	Université Constantine3
Mohamed BOUHELASSA	Invité	Professeur	ENSB-Constantine

Année Universitaire

2020-2021

REMERCIEMENTS

Ma reconnaissance s'adresse particulièrement à Monsieur *Mohamed Bouhelassa*, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie-Constantine, qui m'a accueilli au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Procédés d'Environnement (LIPE). Je le remercie pour son aide, son encouragement et ses conseils.

Je remercie ma directrice de thèse, Madame *Safia Semra*, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Maritime, pour son accueil au sein de son équipe. Je le remercie sincèrement pour la confiance qu'elle m'a accordé et pour ses conseils pertinents m'ayant permis de mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur *Slimane Merouani*, Professeur à l'université Constantine 3, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur *Yacine Benguerba*, Professeur à l'université Setif 1, et à Monsieur *Ouacil Saouli*, MCA à l'Ecole Nationale Polytechnique-Constantine, et à Madame *Amel Khalfaoui*, MCA à l'université Constantine 3, et à Madame *Samah Zermane*, MCA à l'université Constantine 3, qu'ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame *Fatiha Benmahdi*, MCB à l'université Batna 1, qui m'a aidé et m'a soutenu dans les moments difficiles tout au long de ces années de thèse.

Je présente mes plus chaleureux remerciements à tous ceux qu'ont aidé directement et indirectement à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Louange à ALLAH, le tout Puissant, qui a permis que je parvienne à l'aboutissement de cette thèse

Je dédie ce travail :

A la lumière de mes jours et la source de mes efforts ma mère.

A mon père qu'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

A mes frères et sœurs pour son soutien permanent et son encouragement.

A mes collègues qui m'ont soutenu et poussé pour accomplir cette thèse.

TABLE DES MATIERES

	Page
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES ABREVIATIONS	x
RESUME.....	xv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
PROBLEMATIQUE& METHODOLOGIE: QUELLE VALEUR DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE DANS L'EQUATION D'ADSORPTION EN LIT FIXE HETEROGENE ?.....	4
1.1 Modélisation du transport en milieux poreux : Méthode de la moyenne spatiale ou du volume élémentaire représentatif (VER).....	5
1.2 Transport du fluide.....	6
1.2.1 Origines de la dispersion.....	8
1.2.2 Modèles d'advection-dispersion.....	10
1.3 Transport-adsorption.....	13
1.4 Introduction de l'hétérogénéité chimique.....	14
1.4.1 Conceptualisation & Hypothèses.....	14
1.4.2 Question centrale.....	16
1.4.3 Méthodologie.....	17
CHAPITRE II	
MODELES D'ADSORPTION EN COLONNE.....	18
2.1 Processus de transport et de transfert/interaction dans un lit fixe.....	19
2.2 Equation d'advection-dispersion (ADE)	21
2.3 Modèles considérant l'équilibre local.....	23
2.3.1 Cas de l'équilibre thermodynamique.....	23
2.3.2 Modèles avec processus de transfert de matière limitant.....	26
2.4 Solutions de l'équation d'adsorption en colonne.....	29
2.4.1 Conditions initiales et aux limites.....	29
2.4.2 Solutions analytiques des ADE.....	31
2.4.3 Solutions numériques.....	34
2.5 Conclusion.....	39
Chapitre III	
ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION HYDRODYNAMIQUE LONGITUDINAL POUR UN ECOULEMENT UNIDIRECTIONNEL DANS UN MILIEU PHYSIQUEMENT HOMOGENE.....	40
3.1 Expression du flux de dispersion dans un milieu poreux.....	40
3.2 Estimation du coefficient de dispersion à l'échelle de laboratoire.....	43
3.2.1 Les corrélations de la littérature.....	44
3.2.2 Méthode graphique basée sur les données expérimentales.....	51
3.2.3 Méthode analytique.....	54
3.3 Conclusion.....	54
Chapitre IV	
CONCEPTUALISATION, METHODOLOGIE ET OUTILS DE CALCUL.....	56
4.1 Conceptualisation du problème et hypothèses.....	56

4.1.1	Modélisation de l'hétérogénéité.....	57
4.1.2	Equation d'advection-dispersion hétérogène.....	59
4.2	Estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique.....	60
4.2.1	Solution analytique de transport de l'eau.....	61
4.2.2	Estimation du D_L par la méthode graphique basée sur des mesures de la concentration.....	62
4.2.3	Estimation du D_L par les corrélations empiriques.....	62
4.2.4	Optimisation du D_L par la méthode des moindres carrés.....	63
4.2.5	Critère de Performance (DR).....	64
4.3	Choix des méthodes de résolution.....	64
4.3.1	Choix de la méthode de discrétisation.....	64
4.3.2	Choix de la méthode du traitement du terme non linéaire..	76
4.4	Conclusion.....	85
CHAPITRE V		
EVALUATION DES METHODES ET OUTILS : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....		
5.1	Contexte expérimental.....	86
5.2	Estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique des milieux étudiés.....	89
5.3	Evaluation des méthodes de discrétisation.....	93
5.4	Evaluation de la méthode de traitement du terme linéaire.....	95
5.4.1	Comparaison entre le schéma implicite et la méthode de Runge Kutta.....	96
5.4.2	Comparaison entre la méthode de Picard modifiée et la méthode de Newton-Raphson.....	97
5.4.3	Comparaison entre la technique de linéarisation et la technique d'approximation.....	98
5.4.4	Comparaison entre les courbes simulées et la courbe expérimentale.....	99
5.4.5	Résultats de simulation à différentes conditions opératoires.....	101
5.5	Conclusion.....	104
CHAPITRE VI		
OPTIMISATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE EN MILIEUX CHIMIQUEMENT HETEROGENES.....		
6.1	Méthodologie.....	105
6.1.1	Outils et méthodes de calculs.....	105
6.1.2	Désignation des paramètres de l'hétérogénéité.....	106
6.1.3	Corrélations du coefficient de dispersion axiale en fonction de γ , l_1/L et L	108
6.2	Résultats et discussion.....	108
6.2.1	Optimisation du coefficient de dispersion axiale pour l'adsorbat... ..	108
6.2.2	Etude des variations du coefficient de dispersion axiale avec γ , l_1/L et L	111
6.2.3	Modélisation statistique du coefficient de dispersion axiale du phénol.....	114
6.3	Conclusion.....	122
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		
BIBLIOGRAPHIE.....		
LISTE DES ANNEXES.....		
Annexe A : Les organigrammes de résolution.....		

Annexe B : Evaluation du coefficient de dispersion hydrodynamique pour une colonne de longueur 22 cm et pour un débit égal à 1.5 ml/min.....	145
--	-----

Liste des Figures

Figure	Page
1.1 Exemple de déplacement de la matière par convection dans la direction longitudinale.....	7
1.2 Effet des principaux processus de transport sur la répartition spatiale d'un panache: (a) injection Dirac, (b) injection échelon.....	8
1.3 Principales causes de la dispersion mécanique dans un milieu poreux.....	9
1.4 Exemple de structure poreuse 3D avec un écoulement tridirectionnel.....	11
1.5 Exemple de structure poreuse 3D avec un écoulement unidirectionnel.....	12
1.6 Schéma représentatif du VER : (a) Milieu chimiquement homogène(b) Milieu chimiquement hétérogène.....	14
1.7 Représentation du lit fixe selon l'approche discrète.....	15
2.1 Schéma de répartition de soluté dans un agrégat poreux.....	19
2.2 Représentation d'un milieu poreux selon l'approche continue (a) bidimensionnel: (b) : unidimensionnel.....	20
2.3 Représentation schématique d'un grain de rayon R.....	20
2.4 Schéma représentatif du transport des solutés dans le milieu poreux dans le cas d'équilibre local.....	23
2.5 Schéma représentatif du transport interne à travers les pores.....	27
2.6 Types d'injection de traceur dans un lit fixe (a) injection-Dirac, (b) injection-échelon.....	30
2.7 Exemple de discrétisation d'une plaque rectangulaire: (a) MDF, (b) MVF et (c) MEF.....	35
3.1 Tortuosité de la porosité externe aux grains.....	42
3.2 Détermination de D_L à partir du profil de concentration.....	52
3.3 Détermination de D_L à partir du front de concentration.....	52
3.4 Exemple de calcul de D_L à partir de la méthode de Brigham et al (1961).....	54
4.1 Domaine discrétisé selon la méthode des différences finies.....	58
4.2 Milieu hétérogène reparti en zone active et zone non active.....	65
4.3 Temps discrétisé selon la méthode des différences finies.....	65
4.4 Domaine discrétisé selon la méthode des volumes finis.....	67
4.5 Temps discrétisé selon la méthode des volumes finis.....	68
4.6 Discrétisation du domaine selon la méthode des éléments finis.....	69
5.1 Le montage expérimental utilisé pour la détermination des courbes de percées.....	87
5.2 Isotherme d'adsorption en colonne du phénol sur le CAG à 25 °C.....	88
5.3 Comparaison entre la percée expérimentale et analytique simulée en utilisant le D_L estimé par la méthode des moindres carrés.....	90
5.4 Comparaison entre les courbes de percée simulées avec les différentes valeurs de D_L et la courbe de percée expérimentale.....	92
5.5 Comparaison des courbes de percée obtenue avec les trois méthodes de discrétisation.....	94
5.6 Comparaison des solutions numériques à la solution analytique.....	95
5.7 Comparaison entre la méthode de Runge Kutta et le schéma implicite.....	97
5.8 Comparaison entre la méthode de Picard modifiée et la méthode de Newton Raphson.....	98
5.9 Comparaison entre la technique de linéarisation et la technique	

d'approximation.....	99
5.10 Comparaison entre les courbes simulées et la courbe expérimentale.....	100
5.11 Comparaison entre les courbes de percée simulées et les courbes expérimentales pour différents débits.....	101
5.12 Comparaison entre les courbes de percée simulées et les courbes expérimentales pour différentes concentrations.....	102
5.13 Comparaison entre les courbes de percée simulées et les courbes expérimentales pour différentes hauteurs de lit.....	103
6.1 Milieu hétérogène reparti en zone active et zone non active.....	106
6.2 Exemples de différentes distributions de l'hétérogénéité pour la même capacité ($\gamma=0.375$).....	107
6.3 Comparaison des courbes de percée simulées du phénol utilisant le D_L hydrodynamique et des courbes expérimentales ($\gamma=0.125$, $L=11$ cm).....	109
6.4 Comparaison des courbes de percée simulées par le D_L optimisé pour le phénol et des courbes expérimentales : ($\gamma=0.125$, $L=11$ cm).....	109
6.5 Comparaison des percées simulées utilisant le D_L de phénol et des courbes expérimentales à différentes longueurs de la colonne ($\gamma=0.3125$ et $l_1=1.71875$ cm).....	111
6.6 Variation du coefficient de dispersion optimisé en fonction de la distribution de l'hétérogénéité, l_1/L , à différentes γ	112
6.7 Variation du coefficient de dispersion optimisé en fonction de la capacité, γ , à différentes distributions de l'hétérogénéité, l_1/L	112
6.8 Variation du coefficient de dispersion optimisé en fonction de γ à différentes longueurs de la colonne.....	113
6.9 Variation du coefficient de dispersion optimisé en fonction de L à différentes γ	114
6.10 Comparaison entre les valeurs optimisées et prédites.....	117
6.11 Surface de réponse pour le coefficient de dispersion: couplage entre effet respectifs de $1/\gamma$ et de l_1/L	118
6.12 (a): Surface de réponse pour le coefficient de dispersion: couplage entre effet respectifs de la longueur de la colonne et de la capacité (b): Corrélation entre les valeurs optimisées et prédites.....	119
6.13 Surfaces de réponse pour le coefficient de dispersion: (a) effet de γ et l_1/L ($L=11$ cm), (b) effet de γ et L ($l_1/L =0.1334$), (c) effet de l_1/L et L ($\gamma =0.2188$), (d) : Corrélation entre les valeurs optimisées et prédites.....	121

Liste des Tableaux

	Page
Tableau	
3.1 : Exemple des corrélations reliant la tortuosité à la porosité.....	42
4.1: Equations empiriques utilisées pour estimer le coefficient de dispersion hydrodynamique.....	63
4.2 : Tableau des connectivités.....	70
4.3 : Tableau des coordonnées.....	70
4.4 : Les coefficients a_i , b_i , d_i et e_i , du schéma implicite et ceux du schéma de Runge Kutta.....	79
4.5: Les coefficients de la méthode de Picard modifiée et ceux de la méthode de Newton-Raphson.....	84
5.1 : Caractéristiques générales des colonnes utilisées.....	87
5.2 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 25 °C.	88
5.3 : Caractéristiques du milieu poreux et de la solution traceur utilisées dans l'estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique.....	89
5.4 : Estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique D_L	90
5.5 : Les DR calculés pour chaque méthode.....	91
5.6 : Les valeurs des paramètres utilisés pour simuler le transport du phénol dans le charbon actif.....	96
6.1. Distribution expérimentale de l'hétérogénéité chimique à longueur de colonne constante $L=11\text{cm}$	108
6.2 : Comparaison des coefficients de dispersion du traceur de l'eau et du phénol.....	110
6.3 : D_L optimisé aux différentes valeurs de γ et L	111
6.4 : Comparaison des valeurs optimisées et des valeurs prédites par le modèle statistique du coefficient de dispersion du phénol pour $L=11\text{cm}$	116
6.5 : Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse D_L équation (6.3).....	116
6.6 : Comparaison des valeurs du D_L optimisées et prédites à différentes γ et L	118
6.7 : Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse D_L équation (6.4).....	119
6.8 : Valeurs optimisées et valeurs prédite du D_L à différentes γ , l_1/L et L	120
6.9 : Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse D_L équation (6.5).....	120

LISTE DES ABREVIATIONS

Lettres grecques	Unité
α_L : Dispersivité intrinsèque du milieu poreux dans la direction longitudinale.	[L]
$\delta(t)$: Fonction de Dirac.	
Δl : La longueur effective du trajet	[L]
Δt : Le pas du temps.	[T]
$\Delta z'$: La longueur de l'échantillon.	[L]
Δz : Le pas de l'espace.	[L]
ε : Porosité du milieu externe aux grains.	
ε_{int} : Porosité interne des agrégats.	
φ : Critère de convergence pour la méthode des moindres carrés.	
$\Phi(z)$: La probabilité de rencontrer un site actif à la position z.	
γ : Le rapport massique moyen des grains actifs à la masse moyenne totale ou bien la capacité moyenne d'adsorption.	
$\lambda_{p_{10}}$ et $\lambda_{p_{90}}$: Les valeurs de λ_p lorsque le solvant contient 10% et 90% de fluide de déplacement.	
κ : est un constant qui dépend de la géométrie de la section d'écoulement.	
μ : Viscosité du fluide dans lequel le soluté diffuse.	[cp]
ρ : Masse volumique du fluide.	[M/L ³]
ρ_a : Masse volumique apparente de l'agrégat.	[M/L ³]
ρ_p : Masse volumique des agrégats.	[M/L ³]
τ : Tortuosité de la porosité externe.	
ϑ : Viscosité cinématique du fluide.	[L ² /T]
ζ : Critère de convergence pour la méthode de Picard modifiée et celle de Newton Raphson.	

Lettres latines	Unité
a_p : Surface externe par unité de volume.	[L ² /L ³]
C : Concentration du soluté en phase liquide mobile.	[M/L ³]
C_0 : Concentration initiale du traceur injectée.	[M/L ³]
$C_1(z)$: Une concentration, fonction, connue.	[M/L ³]
$C_2(z, t)$: Une fonction connue.	[M/L ³]
C_p : Concentration de l'adsorbat dans la phase stationnaire.	[M/L ³]
$\overline{C_p}(z, t)$: La concentration de l'adsorbat dans la phase stationnaire moyennée sur le volume de l'agrégat.	[M/L ³]
C_S : Concentration du soluté en phase fluide immobile à une distance r du centre de la particule.	[M/L ³]
$\overline{C_S}(z, t)$: La concentration de l'adsorbat dans la phase fluide immobile moyennée sur le volume de l'agrégat.	[M/L ³]
$\{C^e(t)\}$: Le vecteur de concentration qui regroupe les concentrations des nœuds de l'élément (e).	[M/L ³]
$\{C(t)\}$: Vecteur des concentrations nodales.	[M/L ³]
C_δ : Concentration de l'adsorbat en phase fluide à la surface des	[M/L ³]

particules, $[M/L^3]$.	
D : diamètre de la colonne.	$[L]$
\vec{D} : Tenseur de dispersion hydrodynamique.	$[L^2/T]$
D_{ij} : Coefficient de dispersion hydrodynamique dans la direction i dû au gradient de concentration dans la direction j .	$[L^2/T]$
D_L : Coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal de l'eau.	$[L^2/T]$
D_{LDif} : Coefficient de diffusion moléculaire longitudinal du soluté dans le milieu poreux.	$[L^2/T]$
D_{LHyd} : Coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal.	$[L^2/T]$
D_{mol} : Coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le solvant en absence de solide.	$[L^2/T]$
D_{Lp} : Coefficient de dispersion estimé par la méthode expérimentale ou bien par les corrélations empiriques.	$[L^2/T]$
$D_{Lp'}$: Coefficient de dispersion estimé par la méthode des moindres carrés.	$[L^2/T]$
d_p : Diamètre moyen de particule.	$[L]$
D_p : Coefficient de diffusivité effective du soluté dans les particules.	$[L^2/T]$
DR : Rapport de divergence.	
e : L'erreur.	
$erfc(z)$: Fonction d'erreur complémentaire.	
j : L'indice du temps.	
jt : Le nombre total des points suivant le temps .	
i : L'indice de l'espace	
IL : Le nombre total de points	
$inerfc$: L'inverse de la fonction d'erreur complémentaire.	
$g(z, t)$: Fonction connue sur la limite.	
k : Perméabilité d'un milieu poreux.	$[L^2]$
k_1, k_2, k_3 et k_4 : sont les constantes de Runge-Kutta.	
k_1 : Constante de vitesse du PS.	$[T^{-1}]$
k_2 : Constante de vitesse du PS2.	$[M/MT]$
K_d : Coefficient de distribution ou de partage entre phase solide et phase liquide.	$[L^3/M]$
k_f : Constante de Freundlich.	$[(L/M)^{n-1}]$
K_F : Coefficient de transfert dans le film.	$[L/T]$
K_L : Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant.	$[L^3/M]$
$[K]$: Matrice globale d'advection dispersion.	
$[K^e]$: Matrice élémentaire d'advection-dispersion.	
$[K_1^e]$: Matrice élémentaire d'advection.	
$[K_2^e]$: Matrice élémentaire de dispersion.	
L : Longueur de la colonne.	$[L]$
L' : La longueur du capillaire.	$[L]$
l_1 : Epaisseur de la couche active.	$[L]$
l_2 : Epaisseur de la couche non active.	$[L]$
m : Un exposant, pour un milieu poreux donné n est un constant.	
m_0 : Masse de traceur injectée par unité de surface de colonne et par unité de temps.	$[M/L^2T]$

[M] : Matrice globale de masse.	
[M ^e] : Matrice élémentaire de masse .	
M _{mol} : Masse moléculaire du soluté.	[g/mole]
n: Constante de Freundlich.	
n ^e : Nombre de nœuds de l'élément (e).	
N : Nombre de nœuds du maillage.	
N _{exp} : Nombre de points expérimentaux.	
[N(z)] : Matrice d'interpolation.	
N _i (z) : Fonction d'interpolation.	
N _i ^e (z) : Les fonctions d'interpolation élémentaires.	
[N ^e (z)] : La matrice d'interpolation élémentaire.	
NL : Le nombre total des nœuds.	
Pe _m : Le nombre de Péclet moléculaire.	
Pe _m : Nombre de Péclet diffusionnel.	
q: Quantité adsorbée sur la surface d'un gramme d'adsorbant.	[M/M]
Q : Débit de l'adsorbat.	[L ³ /T]
q(r, t): Quantité de soluté adsorbée sur la surface d'un gramme d'adsorbant à une distance r du centre de la particule.	[M/M]
$\bar{q}(z, t)$: La concentration de l'adsorbat dans la phase solide moyennée sur le volume de l'agrégat.	[M/M]
R: Rayon de l'agrégat.	[L]
R ₁ : Facteur de retard.	
R' : Rayon du capillaire	[L]
Re ₅₀ : Nombre de Reynolds calculé en fonction du diamètre moyen des grains.	
Re _k : Nombre de Reynolds calculé en fonction de la perméabilité moyenne.	
s(z, t) : Fonction connue sur la limite.	
S : est la somme quadratique.	
S _{max} : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant.	[M/M]
T : Température absolue.	[Kelvin]
t* : Le temps nécessaire pour atteindre la condition de saturation du milieu poreux.	[T]
t _{0.16} , t _{0.5} et t _{0.84} : Les temps nécessaires pour laquelle la concentration réduite atteint les valeurs 0.16, 0.5 et 0.84.	[T]
t _D : Temps de dispersion.	[T]
t _m : Temps de passage.	[T]
u _i : Vitesse moyenne de déplacement du soluté avec l'eau dans la direction.	[L/T]
\vec{u} : Vecteur de vitesse moyenne en fût vide.	[L/T]

v : Vitesse interstitielle.	[L/T]
$v(z)$: La fonction de pondération ou la fonction teste, elle est constituée par l'ensemble de variations des fonctions C , δC .	
V : Volume du soluté injecté dans le milieu poreux.	[L ³]
V_c : Volume de la colonne.	[L ³]
V_i : Volume molaire partiel du soluté.	[cm ³ /mole]
V_p : Volume de l'agrégat.	[L ³]
z_i : Coordonnées de nœud i .	
z_1 : Coordonnée du nœud i .	
z_2 : Coordonnée du nœud $i+1$.	
$z_{0.16}$ et $z_{0.84}$: Les distances nécessaires pour laquelle la concentration réduite atteint les valeurs 0.16 et 0.84.	

Abréviations

ADE : Equation d'advection dispersion.
DTR : Distribution des temps de rétention.
DTS : Distribution des temps de séjour.
MDF : Méthode des différences finies.
MEF : Méthode des éléments finis.
MVF : Méthode des volumes finis.
TA : Technique d'approximation.
TL : Technique de linéarisation.

RESUME

Le coefficient de dispersion axiale pour un adsorbat en milieux poreux chimiquement hétérogène est estimé, et comparé à celui d'un traceur de l'eau, en résolvant l'équation d'advection-dispersion tenant compte d'une distribution spatiale de l'activité. La distribution de l'hétérogénéité suit la loi de Bernoulli. L'interaction de l'adsorbat avec le milieu consiste en un équilibre d'adsorption de Langmuir. La résolution de l'équation d'advection-dispersion non linéaire par la méthode des différences finies est basée sur la technique de linéarisation de Picard modifié. La validation des résultats de simulation est réalisée par la comparaison aux résultats expérimentaux de Benmahdi (2019). L'optimisation du coefficient de dispersion axiale de l'adsorbat par la méthode des moindres carrés montre que sa valeur est nettement supérieure à celle du coefficient de dispersion hydrodynamique. La modélisation statistique du coefficient de dispersion axiale pour l'adsorbat a mis en évidence des effets interagissant de la distribution spatiale de l'hétérogénéité proprement dite, du paramètre représentatif de l'échelle de l'hétérogénéité, de la capacité et de la longueur du milieu.

Mots-clés :

Adsorption, lit fixe, hétérogénéité chimique, dispersion, différences finies, Méthode de Picard modifiée.

ABSTRACT

The axial dispersion coefficient for an adsorbate in chemically heterogeneous porous media is estimated and compared to hydrodynamic dispersion by solving the advection-dispersion equation taking into account the spatial distribution of the medium activity. The distribution of heterogeneity follows Bernoulli's law. The interaction of the adsorbate with the solid phase is described according to a Langmuir law. The resolution of the nonlinear advection-dispersion equation by the finite difference method is based on the modified Picard linearization technique. The model validation is carried out comparing simulation results to the experimental ones, obtained by Benmahdi (2019). The optimization of the axial dispersion coefficient of the adsorbate by the least squares method shows that its value is significantly higher than that of the hydrodynamic one. Statistical modelling of the axial dispersion coefficient for the adsorbate revealed interacting effects of the spatial distribution of the heterogeneity itself, the heterogeneity scale quantifying parameter, and the medium capacity and of length.

Keywords :

Adsorption, fixed bed, chemical heterogeneity, dispersion, finite differences, modified method of Picard.

ملخص

تم تقدير معامل التشتت المحوري لمادة ممتزة في وسط مسامي غير متجانس كيميائياً، ومقارنته بمعامل تشتت الماء، وذلك بحل معادلة التشتت- التدفق مع مراعاة التوزيع الفضائي للنشاط بحيث يتبع التوزيع الفضائي لهذا للنشاط قانون برنولي. يكون تفاعل الممتزات مع الوسط من نوع توازن امتصاص لأجمير. يتم حل معادلة التشتت- التدفق اللاخطية بواسطة طريقة الفروق المحدودة و تقنية بيكار المعدلة. يتم التحقق من صحة نتائج المحاكاة بمقارنة النتائج المحصل عليها مع النتائج التجريبية التي تحصلت عليها بن مهدي (2019). اثبت تقييم معامل التشتت المحوري للمادة الممتزة بطريقة المربعات الصغرى أن قيمته أعلى بكثير من قيمة معامل التشتت الهيدروديناميكي. كشفت ايضا النمذجة الإحصائية لمعامل التشتت المحوري للممتز عن وجود تأثيرات تفاعلية لهذا المعامل مع التوزيع الفضائي للنشاط، المعامل الممثل لمقياس عدم التجانس، السعة وطول الوسط.

الكلمات المفتاحية :

الامتزاز ، السرير الثابت ، عدم التجانس الكيميائي ، التشتت ، الفروق المحدودة ، طريقة بيكار المعدلة.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

En appliquant en laboratoire le protocole expérimental de l'adsorption en colonne, les effets de l'hétérogénéité chimique du milieu sur l'étalement de la courbe de percée d'un soluté interactif (adsorbat) ne sont plus à démontrer. Plusieurs études, plus ou moins récentes (Attinger et al. 1999; Benmahdi et al. 2020; Bolster and Dentz 2012; Bosma and van der Zee 1993; Espinoza and Valocchi 1997; Metzger et al. 1996; Semra et al. 2008; Zavala-Sanchez et al. 2007), ont mis en évidence une relation directe entre la variabilité des propriétés chimiques du milieu (adsorbant ou sol naturel ou synthétique) et la dispersion globale des solutés adsorbés, traduite par une augmentation de l'étalement de la percée. Toutefois, ces études restent rares comparées à celles traitant de l'hétérogénéité chimique et physique à l'échelle de l'aquifère. De plus, les travaux de modélisation sont rarement validés par des expériences et, vice-versa, les études expérimentales sont rarement représentées par des modèles. La littérature manque alors d'informations sur problème, jusque lors peu connu dans les études de laboratoire d'adsorption en colonne ou de caractérisation de migration des polluants dans les sols. Cette réalité confronte malheureusement tout auteur qui s'y intéresse.

S'intéressant aux expériences en colonnes dans l'équipe de recherche, nous désirons par le biais du présent travail enrichir la littérature dans le domaine. L'objectif est plus précisément de réaliser un travail de modélisation en vue de validation par des comparaisons aux résultats expérimentaux.

Traditionnellement, la modélisation consiste à écrire l'équation d'advection-dispersion en y introduisant la distribution spatiale de l'activité du milieu, en d'autres termes, la distribution de l'hétérogénéité chimique du milieu. Il est connu que la nature de l'équation différentielle obtenue en milieu chimiquement homogène présente déjà une certaine complexité quant à la résolution. L'introduction de la distribution de l'activité risque d'engendrer une complexité de calcul supplémentaire. Les méthodes numériques sont plus ou moins performantes, et le choix de la méthode de résolution est lui-même une étape critique dans la validité du modèle. Le meilleur moyen de s'en assurer et de confronter les résultats du modèle à l'expérience.

Pour ce faire, il est impératif de maîtriser les paramètres mis en jeu par l'équation ou le système d'équations représentant le transport interactif en lit fixe chimiquement hétérogène. L'expérience est dans ce cas également le seul recours pour que le modèle soit réaliste.

Il n'est pas à démontrer qu'un travail de modélisation ne peut se passer de comparaison des résultats de simulation (issus de la modélisation) aux résultats expérimentaux que le modèle tente de représenter.

Dans cette optique, nous nous intéressons au transport des substances réactives interactives subissant à une adsorption non linéaire sous la condition d'équilibre thermodynamique et local dans un milieu poreux chimiquement hétérogène. Nous nous intéressons surtout à rechercher une corrélation liant le coefficient de dispersion axiale aux paramètres quantifiant l'hétérogénéité chimique.

La véritable problématique de ce travail est d'estimer le coefficient de dispersion axiale pour l'adsorbat. Suivant l'approche des milieux poreux et les phénomènes de transport macroscopique du fluide porteur mis en jeu, l'on pense que le simple fait d'introduire la distribution spatiale de l'hétérogénéité dans l'équation d'advection-dispersion suffirait pour représenter l'augmentation de l'étalement des courbes de percée de l'adsorbat. Nous avons voulu vérifier cela mais aussi nous nous posons la question centrale suivante :

« Ayant pris en considération la distribution spatiale des propriétés chimiques du milieu dans l'équation d'advection-dispersion, peut-on conserver le même coefficient de dispersion hydrodynamique pour un soluté adsorbé ? Si non, quelle en serait la valeur adéquate ? ».

La démarche adoptée est basée sur la résolution numérique des équations d'advection dispersion linéaire, pour le traceur de l'eau, et non linéaire, pour l'adsorbat, l'optimisation du coefficient de dispersion hydrodynamique et enfin la mise en évidence de la relation entre le coefficient de dispersion pour l'adsorbat et les paramètres. La validation de méthodes de résolution ainsi que des résultats de modélisation du cas hétérogène aura comme base expérimentale les travaux de Benmahdi (2019), où les milieux hétérogènes constitués de charbon actif granulaire, le traceur de l'eau est une solution de KCl, et le traceur interactif est le phénol. Le manuscrit est organisé en six chapitres :

Le *chapitre un* est consacré à rappeler les bases de la modélisation du transport en milieux poreux. Le concept de l'hétérogénéité et son influence sur l'étalement de la courbe de percée d'un adsorbat sont aussi présentés dans ce chapitre. Ce chapitre expose la problématique, la conceptualisation du problème et les hypothèses de la recherche.

Les principaux modèles du transport de solutés en milieu poreux rencontrés dans la littérature sont ensuite présentés dans *le deuxième chapitre*. Tous ces modèles sont développés à partir des bilans de matière à travers un élément de volume de la colonne. Les solutions analytiques de certains modèles, en particulier les modèles d'équilibre, ont été présentés. Les schémas numériques les plus utilisés pour résoudre les équations d'advection dispersion et les différentes méthodes de traitement du terme non linéaire y sont également exposés.

Dans *le troisième chapitre* nous détaillons les notions liées à la dispersion hydrodynamique et les différentes méthodes proposées pour l'estimation de la valeur de son coefficient.

Le quatrième chapitre du manuscrit présente le modèle adopté de l'adsorption en colonne de laboratoire pour des milieux physiquement homogènes présentant une certaine distribution spatiale des propriétés chimiques ainsi qu'un certain nombre de méthodes de résolution numérique parmi les plus courantes et efficaces.

Le *cinquième chapitre* rend compte des différents résultats obtenus lors de l'évaluation du coefficient de dispersion hydrodynamique. Les différents résultats obtenus lors de la comparaison des différentes méthodes utilisées pour discrétiser l'ADE, et des différentes techniques utilisées pour traiter le terme non linéaire.

Ces résultats constitueront en effet les éléments de base de la modélisation en milieux chimiquement hétérogènes. Celle-ci sera présentée dans le *sixième chapitre*.

Enfin nous apportons les conclusions du présent travail ainsi que ses perspectives dans la conclusion générale.

Chapitre I

Problématique & Méthodologie : quelle valeur du coefficient de dispersion axiale dans l'équation d'adsorption en lit fixe hétérogène

CHAPITRE I

PROBLEMATIQUE & METHODOLOGIE : QUELLE VALEUR DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE DANS L'EQUATION D'ADSORPTION EN LIT FIXE HETEROGENE ?

La performance d'un lit fixe d'adsorption peut être décrite à travers le concept de la courbe de percée qui donne l'évolution temporelle de la concentration en sortie du lit. Le temps nécessaire à la percée (temps d'apparition du soluté dans le fluide sortant) et la forme de cette courbe sont des caractéristiques très importantes pour évaluer le fonctionnement et surtout l'efficacité de la colonne (Malkoc et al. 2006). La forme de la courbe de percée dépend des paramètres de transport du fluide porteur, en l'occurrence la dispersion axiale, et des paramètres d'interaction microscopiques (isotherme d'adsorption, diffusion interne et/ou externe). Dans la plupart des cas, cette courbe présente une forme caractéristique en S dont la pente est plus ou moins importante. Plus la pente est importante, plus la colonne est efficace.

La courbe de percée constitue un élément clé dans l'étude de l'adsorption en colonne, mais également dans la caractérisation en laboratoire de la migration des polluants dans les milieux naturels. L'estimation de son étalement connaissant les paramètres d'interaction permet l'estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique axiale. En effet, plus la pente de la courbe est importante (la courbe est donc raide), plus la dispersion axiale est faible et vice-versa. Ainsi, la modélisation de la courbe de percée permet l'évaluation des paramètres des phénomènes dominants dans le processus global (que ce soit de migration ou d'épuration d'effluents par adsorption), dont le coefficient de dispersion axiale. Le modèle le plus connu et le plus utilisé est basé sur l'approche des milieux continus et est appelé Equation d'Advection-Dispersion.

L'objectif du présent travail de recherche est justement d'estimer le coefficient de dispersion axiale dans l'équation d'advection-dispersion modélisant l'adsorption en colonne à l'échelle du laboratoire et dans le cas d'une isotherme d'adsorption non linéaire. Traditionnellement, les dimensions des colonnes et la nature des milieux justifient les paramètres de transport soit considérés constants et que le milieu soit physiquement homogène.

En ce qui concerne l'adsorbat, l'on suppose que le phénomène de dispersion est inhérent au fluide porteur. Ainsi, le coefficient de dispersion est le même mesuré ou encore estimé par le transport du fluide porteur, ou encore d'un traceur inerte. Il est aussi admis que les paramètres d'interaction soient indépendants de la position et que le milieu soit également chimiquement homogène. Ainsi, l'adsorption en colonne (ou en lit fixe) est modélisée par l'équation d'advection-dispersion du fluide à laquelle est ajouté un terme d'accumulation en phase solide. Par conséquent, le coefficient de dispersion hydrodynamique et les paramètres des processus microscopiques (d'interaction) sont supposés suffisants pour quantifier l'étalement de la courbe de percée de l'adsorbat.

Cependant, cette conception s'est avérée non valide dans certaines situations où le milieu présente une variabilité plus ou moins importante des propriétés chimiques (Appert-Collin et al. 1999; Benmahdi et al. 2020; Lefèvre et al. 1996; Semra et al. 2008; Tevissen 1993). Selon les travaux de Benmahdi et al. (2020), il a été trouvé que le coefficient de dispersion et les paramètres d'interaction ne pouvaient expliquer à eux seuls l'étalement des courbes de percée d'un adsorbat sortant d'un milieu chimiquement hétérogène. L'étude de Benmahdi et al. (2020) a été justement motivée pour mettre en évidence cet effet et constitue elle-même une base expérimentale du présent travail dont l'objectif est de revoir la modélisation de l'adsorption en colonne de laboratoire pour des milieux physiquement homogènes, mais présentant une certaine distribution spatiale des propriétés chimiques.

Ainsi, dans ce chapitre, l'on présente d'abord les bases de la modélisation du transport en milieux poreux puis l'on introduit le concept de l'hétérogénéité et son influence sur l'étalement (la dispersion globale ou apparente) de la courbe de percée d'un adsorbat.

1.1. Modélisation du transport en milieux poreux : Méthode de la moyenne spatiale ou du volume élémentaire représentatif (VER)

Un milieu poreux est formé de matière solide traversée par des réseaux de chenaux ou de pores de très petites tailles, connectés de manière si complexe qu'elle rende l'étude du détail des phénomènes à cette échelle (échelle du pore), appelée aussi échelle microscopique, impossible. Il est alors plus réaliste de décrire le transport en milieux poreux sur la base d'une observation à l'échelle macroscopique plutôt que microscopique.

La méthode, dite *Méthode de Moyenne Spatiale*, consiste à transposer les propriétés du milieu d'un niveau microscopique à un niveau macroscopique (Sun 1996).

D'un point de vue mathématique, un point X de coordonnées (x, y, z) dans un système tridimensionnel dans la zone d'écoulement peut être considéré le centre d'un volume, pouvant être sphérique ou cubique, représentant une entité du milieu poreux. Ce volume doit être suffisamment grand pour comprendre un nombre suffisant de particules solides et de pores pour donner lieu à une valeur moyenne stable de certaines propriétés physiques du milieu. D'un autre côté, ce volume doit être suffisamment petit en comparaison avec la zone d'écoulement (le milieu considéré) pour qu'il puisse être considéré comme un point. Cette entité définit le volume élémentaire représentatif (VER) (Sun 1996). En fait, pour une dimension donnée, la taille pour laquelle les valeurs mesurées pour un paramètre deviennent presque égales définit le volume élémentaire représentatif de la propriété (Banton and Bangoy 1997). Le milieu poreux est par la suite considéré comme un continuum de volumes élémentaires représentatifs. Ainsi, toutes les grandeurs et les propriétés telles que la charge hydraulique, la porosité, la perméabilité, la concentration, etc., peuvent être considérées comme des fonctions continues de la position. Cette approche s'appelle aussi approche des milieux continus.

Il faut noter que plus une propriété physique présente une grande variabilité, plus le VER qui s'y rapporte est grand. Par ailleurs, la notion de VER est généralement exprimée en terme de longueur appelée longueur caractéristique de l'échelle de l'hétérogénéité, ou tout simplement échelle d'hétérogénéité. Pour des dimensions d'échantillon supérieures à cette longueur, le milieu est dit homogène par rapport à la grandeur mesurée, c'est-à-dire que la valeur de la propriété en question ne dépend plus de la position. Dans le cas contraire, le milieu est hétérogène (Benmahdi 2019).

1.2. Transport du fluide

Selon l'approche des milieux continus, le transport en milieu poreux est décrit par un bilan de matière d'une substance dissoute dans le fluide en écoulement sans interagir avec le milieu poreux. Cette substance, dite traceur inerte, est censée suivre les mêmes chemins que le fluide porteur. Le bilan est écrit dans un élément de volume dont les surfaces d'entrée et de sortie sont transversales aux centres de VERs. Les flux d'entrée et

de sortie de cet élément de volume représentent les deux modes de transport macroscopique : l'advection et la dispersion hydrodynamique.

L'advection est le moteur essentiel de transport de la matière. Il s'agit du déplacement de la matière d'un point à un autre dans toutes les directions (transversale, longitudinale, verticale) (figure 1.1). Le flux advectif, F_i , du soluté dans une direction i donnée s'écrit :

$$F_i = u_i C \quad (1.1)$$

Avec :

u_i : Vitesse moyenne de déplacement du soluté avec l'eau dans la direction i ,

$$u_i = \frac{dl_i}{dt}, [L/T].$$

C : Concentration du soluté en phase liquide mobile, $[M/L^3]$.

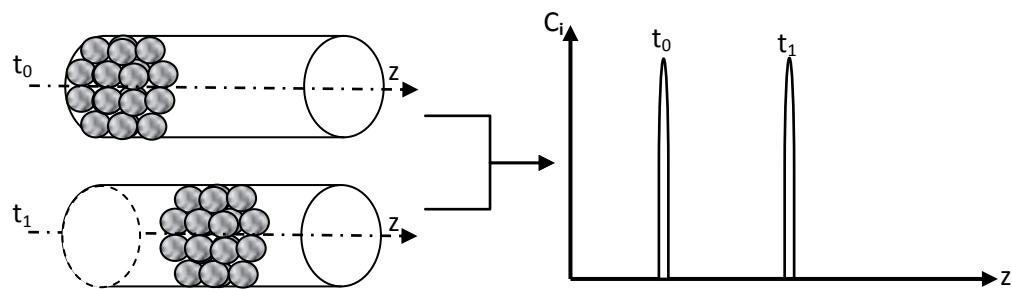


Figure 1.1: Exemple de déplacement de la matière par convection dans la direction longitudinale.

Si l'advection transporte les molécules du fluide (et donc du traceur) dans une direction donnée, la dispersion hydrodynamique tend à les écarter de ce mouvement moyen dans d'autres sens créant ainsi des gradients de concentration dans le sens du mouvement global moyen et dans les directions perpendiculaires. Les particules du traceur injectées arriveront alors après un intervalle du temps donné à différents endroits en fonction de la tortuosité du chemin qu'elles ont suivi.

Pour décrire la dispersion hydrodynamique on utilise une expression mathématique analogue à la loi de Fick où le coefficient de diffusion moléculaire est remplacé par un coefficient de dispersion hydrodynamique. Pour un écoulement dans une direction donnée, le flux de soluté par dispersion hydrodynamique est donné par :

$$F_i = -D_{ji} \frac{dC}{dx_i} \quad (1.2)$$

Avec :

D_{ji} : Coefficient de dispersion hydrodynamique dans la direction j, dû au gradient de concentration dans la direction i, [L^2/T].

L'effet de l'advection et la dispersion hydrodynamique, sur la répartition spatiale d'un panache à un temps donné est illustré dans le cas de transport unidirectionnel et unidimensionnel dans la figure suivante :

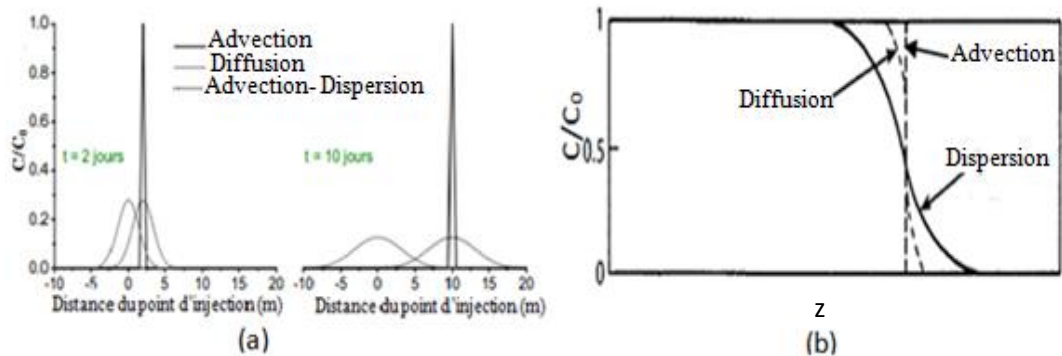


Figure 1.2 : Effet des principaux processus de transport sur la répartition spatiale d'un panache: (a) injection Dirac (Besnard 2003), (b) injection échelon (Fetter 2001).

1.2.1. Origines de la dispersion

En réalité, la dispersion hydrodynamique est le résultat de deux processus : la dispersion mécanique qui provient de la variabilité de la distribution des vitesses dans le milieu, et la diffusion moléculaire qui provient de l'agitation des molécules transportées au sein du fluide (Sun 1996).

1. Dispersion cinématique

La dispersion cinématique ou mécanique est un phénomène physique lié à la variabilité du champ des vitesses à l'intérieur et entre les différents pores du milieu poreux. Ce phénomène est généralement la combinaison de quatre faits :

- La distribution inégale des vitesses à l'intérieur des pores : Cette distribution a une forme parabolique, où la vitesse est maximale au milieu et nulle aux parois (figure 1.3.a).
- La fluctuation de la direction d'écoulement dans le temps qui provoque des lignes de courant de longueur variable et de forme zigzag (figure 1.3.b). Les lignes de courant varient par rapport à la direction principale. Les molécules qui s'éloignent le moins de cette direction principale sont les molécules les plus rapides.
- La variation des diamètres et des longueurs des pores : Elles provoquent des vitesses variables d'un pore à l'autre et même au sein d'un même pore, des vitesses plus rapides pour les molécules transportées par les grands pores (figure 1.3.c).
- La tortuosité des trajectoires : Elle a pour effet principal d'amortir la courbe de restitution (de percée) du traceur, la masse de soluté dans la phase fluide reste constante mais son volume augmente avec la distance parcourue (Laffite 1980).

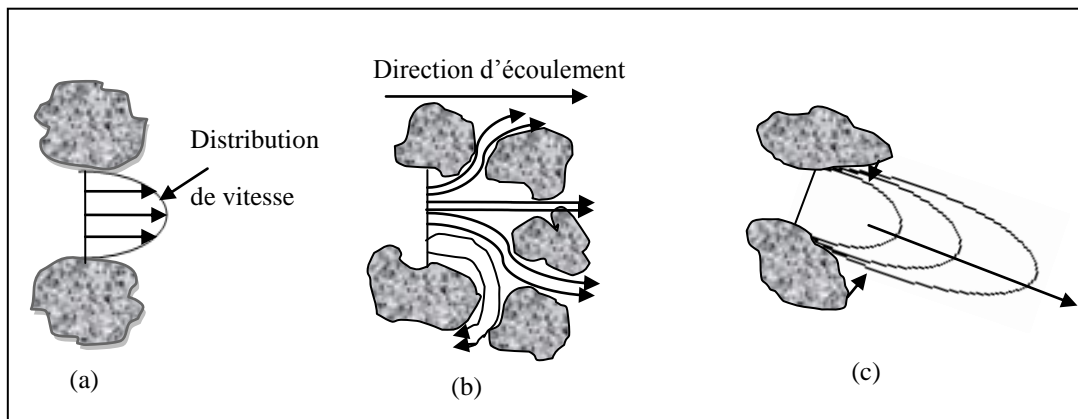


Figure 1.3 : Principales causes de la dispersion mécanique dans un milieu poreux.

2. La diffusion moléculaire

C'est un phénomène physico-chimique présent même en l'absence de l'écoulement car ne dépend pas de la vitesse d'écoulement dans le milieu poreux. Ce phénomène tend à homogénéiser la concentration du soluté dans l'espace en déplaçant les solutés des endroits fortement concentrés vers des endroits faiblement concentrés. La diffusion moléculaire est décrite par la loi de Fick traduisant la proportionnalité du flux massique à l'inverse du gradient de concentration. Le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de diffusion moléculaire.

Lorsqu'un fluide s'écoule dans un milieu poreux, la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire sont en actions simultanées. La dispersion mécanique permet aux

particules du traceur de se déplacer le long des canaux, tandis que la diffusion moléculaire tend à homogénéiser la concentration du traceur non seulement à l'intérieur d'un canal mais aussi entre les canaux. Lorsque la vitesse d'écoulement est extrêmement faible, la diffusion moléculaire est le phénomène dominant.

1.2.2. Modèles d'advection-dispersion

1. Modèle multidimensionnel pour un écoulement tri-directionnel

Il s'agit de la forme générale de l'équation d'advection-dispersion. Cette équation est la plus utilisée pour les milieux naturels (figure 1.4) où les vitesses sont très variables à cause de la variabilité de la porosité et donc de la perméabilité. La vitesse moyenne est représentée par un vecteur tridimensionnel dont les éléments sont variables avec la position. Ainsi, des gradients de concentration sont créés dans les directions perpendiculaires à la direction principale de l'écoulement (dispersions transversales), en plus de ceux créés dans cette direction (dispersions longitudinales), ce qui engendre une dispersion hydrodynamique représentée plutôt par un tenseur de dimension 3×3. L'équation d'advection-dispersion s'écrit donc (Coutelieris and Delgado 2012) :

$$\nabla(\vec{D} \nabla C) - \nabla(\vec{u} C) = \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} \quad (1.3)$$

Avec :

C : Concentration du soluté en phase liquide mobile, $[M/L^3]$.

\vec{D} : Tenseur de dispersion hydrodynamique, $\vec{D} = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix}$, $[L^2/T]$.

D_{xx} : Coefficient de dispersion hydrodynamique pour le transport dans la direction x dû au gradient de concentration dans la direction x , $[L^2/T]$.

D_{ij} : Coefficient de dispersion hydrodynamique pour le transport dans la direction i (longitudinale), dû au gradient de concentration dans la direction j (transversales), $[L^2/T]$, même définition pour les autres composantes.

\vec{u} : Vecteur de vitesse moyenne en fût vide, $[L/T]$.

t, x, y, z : Variables indépendantes pour le temps et les distances respectivement.

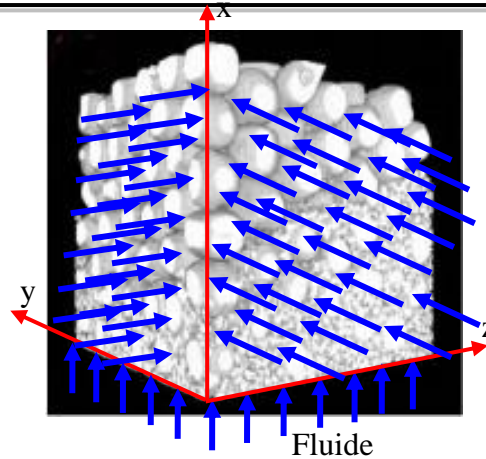


Figure 1.4 : Exemple de structure poreuse 3D avec un écoulement tridirectionnel (Turuban 2017).

Dans l'équation (1.3), la vitesse et les coefficients (longitudinaux et transversaux) sont de manière générale fonctions de la position. En effet, dans les milieux naturels, la variabilité importante de la taille des pores à plusieurs échelles engendre une grande variabilité de la perméabilité et donc de la vitesse ainsi que de la dispersion. Cela s'explique par le fait que la taille minimale où l'on peut considérer les paramètres de transport constants (VER) soit elle-même variable d'une zone à une autre. La variabilité ou encore la distribution de la perméabilité correspond à un phénomène typique des aquifères, l'hétérogénéité physique.

Pour des milieux de dimensions beaucoup plus petites, ou encore pour des milieux dont les tailles des pores principaux sont proches les unes des autres, on parle d'une distribution homogène de la porosité et donc de la perméabilité et de la dispersion. Le milieu est alors physiquement homogène. Pour le transport dans les milieux poreux, puisque la vitesse et la dispersion dépendent directement de la distribution de la taille des pores, donc de la distribution de la perméabilité, l'on définit le même VER pour toutes ces grandeurs.

Les vitesses moyennes et les coefficients de dispersions sont considérés constants le long du milieu étudié et l'équation (1.3) devient :

$$(\vec{D} \Delta C) - (\vec{u} \nabla C) = \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} \quad (1.4)$$

Selon les directions de l'écoulement advectif, l'équation est plus ou moins complexe. Le plus souvent, le fluide porteur se déplace dans une direction principale, l'écoulement est dit unidirectionnel.

2. Modèles pour un écoulement unidirectionnel

Dans des milieux homogènes où l'écoulement est unidirectionnel (figure 1.5), c'est-à-dire la vitesse moyenne est unidimensionnelle, voire constante, et le tenseur de dispersion devient un vecteur tri, bi ou unidimensionnel selon la prépondérance de la dispersion hydrodynamique dans les directions transversales. Le modèle se réduit à l'une des équations suivantes :

➤ Modèle tridimensionnel

L'équation du transport unidirectionnel, où la vitesse est décrite par le vecteur unidimensionnel, peut être représentée par le modèle multidimensionnel ci-dessous (Sun 1996).

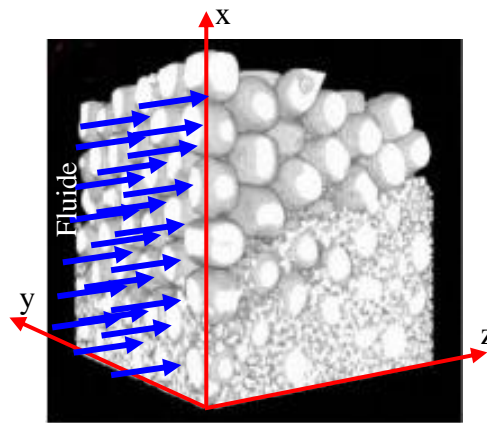


Figure 1.5 : Exemple de structure poreuse 3D avec un écoulement unidirectionnel (Turuban 2017).

L'on remarque que bien que le transport par advection soit unidirectionnel (exemple direction z), le transport par dispersion a lieu dans cette même direction (D_{zz}), ainsi que dans les directions transversales (D_{zx} et D_{zy}).

$$\frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} = D_{zx} \frac{\partial^2 C(x,y,z,t)}{\partial x^2} + D_{zy} \frac{\partial^2 C(x,y,z,t)}{\partial y^2} + D_{zz} \frac{\partial^2 C(x,y,z,t)}{\partial z^2} - u \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial z} \quad (1.5)$$

Cette équation est généralement appliquée aux milieux homogènes dont les dimensions transversales à l'écoulement principal ne sont pas négligeables.

➤ **Modèle bidimensionnel**

Ce modèle, donné par l'équation suivante, est applicable dans le cas d'études en laboratoire où souvent la direction transversale est radiale (colonnes de grands diamètres) (Sun 1996):

$$\frac{\partial C(y,z,t)}{\partial t} = D_{zy} \frac{\partial^2 C(y,z,t)}{\partial y^2} + D_{zz} \frac{\partial^2 C(y,z,t)}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.6)$$

1.3. Transport-adsorption

Pendant son entrainement par le fluide en écoulement à l'intérieur d'un milieu poreux, un soluté interactif avec le milieu voit sa concentration varier en fonction du temps et de la position principalement, non seulement à cause des processus de transport macroscopique, mais également en raison de quelques interactions (homogènes ou hétérogènes), telles que l'adsorption et l'échange d'ions, les réactions chimiques et les processus biologiques (Sun 1996). Dans une colonne d'adsorption de laboratoire, le milieu, naturel ou synthétique, est souvent préparé de sorte à éviter les réactions chimiques et biologiques. Dans ce cas, la variation de concentration du soluté interactif, l'adsorbat, à l'intérieur de la colonne sera due au transport et à l'adsorption. Comme conséquence, l'onde d'adsorbat est retardée par rapport à celle d'un traceur inerte.

Il est admis que le transport macroscopique de l'adsorbat suive les mêmes chemins que celui du fluide porteur, sauf qu'il en est retardé à cause de l'interaction avec la phase solide (l'adsorption). Ainsi, le transport d'un adsorbat est décrit par la même équation d'advection-dispersion à laquelle est ajouté un terme d'accumulation en phase solide. Les paramètres du transport, à savoir la vitesse moyenne en fût vide et le coefficient de dispersion hydrodynamique sont ceux de l'eau (Weber Jr et al. 1991) :

$$(\vec{D} \Delta C) - (\vec{u} \nabla C) = \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_p(x,y,z,t)}{\partial t} \quad (1.8)$$

Avec:

C_p : Concentration de l'adsorbat dans la phase stationnaire, [M/L³].

ε : Porosité du milieu externe aux grains.

Ce modèle couple donc les processus hydrodynamiques avec les interactions physico-chimiques. Il a été largement utilisé pour décrire le retard du soluté par sorption dans les milieux poreux. Il en découle généralement une équation différentielle linéaire ou non linéaire de type hyperbolique ou parabolique.

Les processus microscopiques sont inclus dans le terme $\left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} \right]$ qui souvent nécessite une seconde équation différentielle à l'échelle du VER hydrodynamique.

1.4. Introduction de l'hétérogénéité chimique

1.4.1. Conceptualisation & Hypothèses

Selon l'approche des milieux continus, la grandeur présentant la variabilité la plus importante est celle dont le VER est le plus grand et, donc, celle qui détermine la nature de l'hétérogénéité du milieu. Par conséquent, lorsqu'une colonne de laboratoire est garnie d'un milieu dont les propriétés chimiques sont variables sur un grain mais dont les grains sont identiques, l'échelle de l'hétérogénéité chimique est inférieure à celle de l'hydrodynamique. Le milieu est alors chimiquement homogène. Cependant, lorsque les grains ou les agrégats constituant les milieux adsorbant ne sont pas de même nature (pratique de plus en plus fréquente pour l'élimination simultanée de plusieurs polluants), la variabilité des propriétés chimiques du milieu pourrait être plus importante que celle de la porosité et donc le VER qui s'y rapporte supérieur à celui imposé par l'hydrodynamique (figure 1.6).

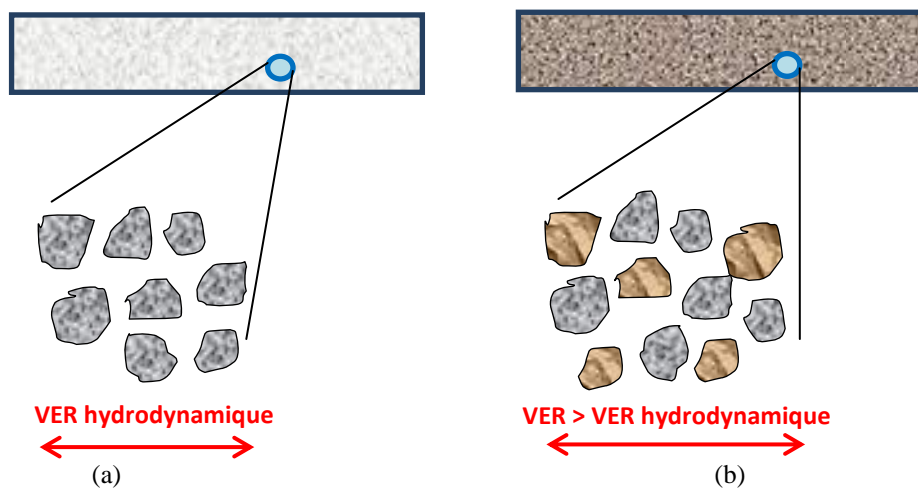


Figure 1.6 : Schéma représentatif du VER : (a) Milieu chimiquement homogène. (b) Milieu chimiquement hétérogène.

1. Effet sur le coefficient de dispersion d'un adsorbat

Le modèle de la distribution des temps de séjours (DTS) dans un lit fixe basé sur l'approche des réacteurs parfaitement agités en série donne une configuration analogue à

celle de la notion de VER. Dans ce modèle, le lit fixe est représenté par une série de réacteurs « élémentaires » **identiques** (figure 1.7) où l'agitation représente le processus de dispersion alors que le déplacement d'un réacteur à un autre représente l'écoulement advectif (Semra et al. 2009).

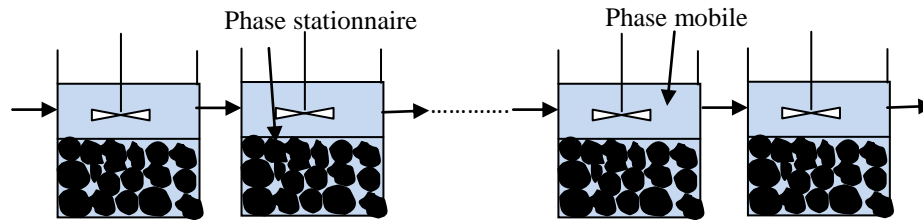


Figure 1.7: Représentation du lit fixe selon l'approche discrète.

Le paramètre clé de ce modèle est le nombre de réacteurs, J . Plus il est important, plus la distribution des temps de séjour est raide et donc peu dispersée. Aussi, ce paramètre est inversement proportionnel au coefficient de dispersion hydrodynamique (Villermaux 1993) comme il est proportionnel au nombre de Péclet de la colonne ($Pe \approx 2J$) (André et al. 1998).

Rappelons que le nombre de Péclet pour un lit fixe compare le transport advectif au transport dispersif par la relation :

$$Pe = \frac{uL}{D_{zz}} = \frac{L^2/D_{zz}}{L/u} = \frac{t_D}{t_m} \quad (1.9)$$

Avec:

L : Longueur de la colonne, [L].

t_D : Temps de dispersion, [T].

t_m : Temps de passage, [T].

D'un autre côté, plus J est important, plus la taille d'un réacteur élémentaire est petite. Par analogie, plus J est grand, plus le VER est petit. A l'inverse, si le VER devient grand, J diminue. Ainsi, l'on peut supposer que si le VER dans un milieu chimiquement hétérogène est supérieur à celui qui aurait été défini par la taille des pores et donc des grains si le milieu était homogène, la dispersion d'un adsorbat serait supérieure à celle d'un traceur de l'eau qui lui serait soumis au VER imposé par la distribution de la porosité. Par

conséquent, l'on suppose que le coefficient de dispersion pour un adsorbat dans un milieu chimiquement hétérogène est supérieur au coefficient de dispersion hydrodynamique.

2. Conséquences sur la courbe de percée

La conséquence de la variabilité spatiale de l'activité du milieu est qu'en plus des gradients de concentration dus à la dispersion hydrodynamique, l'adsorbat présentera des gradients de concentration supplémentaires en phase fluide dans la direction longitudinale, voire aussi transversale. En effet, il se crée des zones de fortes concentrations en phase fluide près des zones de faible capacité et des zones de faibles concentrations près des zones de forte capacité. Comme pour la dispersion hydrodynamique, ces gradients supplémentaires auront pour conséquence l'augmentation de l'étalement de la courbe de percée. Ces effets ont réellement été observés par plusieurs auteurs (Appert-Collin et al. 1999; Benmahdi et al. 2020; Semra et al. 2008; Tevissen 1993).

1.4.2. Question centrale

A l'issue de cet exposé, il est clair qu'il n'est plus adéquat de négliger l'hétérogénéité chimique dans la modélisation de l'adsorption en lit fixe pour des milieux dont les propriétés chimiques sont variables d'un grain à un autre. Il devient alors impératif d'introduire, dans l'équation d'advection-dispersion, la distribution spatiale de l'activité (ou encore la distribution de l'hétérogénéité chimique). Cette distribution pourrait être déterministe si elle est parfaitement connue, ou dans le cas contraire probabiliste. Dans le premier cas, la résolution est réalisée généralement par les méthodes Euleriennes. Dans le second, stochastique, les méthodes lagrangiennes ou mixtes sont utilisées. En ce qui concerne notre étude, nous considéreront une distribution déterministe de l'hétérogénéité.

Cependant, la question centrale qui s'impose est « *Ayant pris en considération la distribution spatiale des propriétés chimiques du milieu dans l'équation d'advection-dispersion, peut-on conserver le même coefficient de dispersion hydrodynamique pour un soluté adsorbé ?* ».

En d'autres termes, est-ce que l'introduction de la distribution de l'hétérogénéité chimique dans l'équation d'advection-dispersion suffit à elle seule pour représenter l'étalement accru des courbes de percée de l'adsorbat ? Si non, quelle serait la valeur adéquate du coefficient de dispersion correspondant à l'adsorbat ?

1.4.3. Méthodologie

Pour répondre à cette question, un travail de modélisation et par la suite de simulation d'expériences d'adsorption en colonne sur des milieux présentant des hétérogénéités chimiques diverses et maîtrisées (milieux synthétisés pour cette fin), est envisagé. Selon les étapes suivantes :

1. Optimisation des paramètres hydrodynamiques à partir des courbes de percée d'un traceur de l'eau sur les milieux chimiquement homogènes.
2. Optimisation des paramètres d'interaction à partir des expériences d'adsorption en colonnes garnies de milieux chimiquement homogènes.
3. Modélisation de l'adsorption en milieux chimiquement hétérogènes par l'introduction de la distribution spatiale des paramètres de l'interaction et optimisation du coefficient de dispersion axiale.

Ce travail de modélisation est essentiellement un travail de calcul numérique de résolution d'équations différentielles et d'optimisation. Il nécessite la maîtrise des méthodes mathématiques en plus des processus physico-chimiques et hydrodynamiques ayant lieu dans un procédé d'adsorption en lit fixe. Les trois chapitres suivants serviront donc à présenter tous les outils et méthodes nécessaires pour la réalisation des étapes citées ci-haut.

Chapitre II

Modèles de l'adsorption en colonne

CHAPITRE II**MODELES D'ADSORPTION EN COLONNE**

De plus en plus, le devenir de polluants dans les sols préoccupe les chercheurs qui, de plus en plus, ont recours aux expérimentations en colonne de laboratoire afin de reproduire la migration de polluants ayant lieu dans les milieux naturels (Arthur et al. 2017; Berlin et al. 2015; Gaonkar et al. 2016; Grolimund and Borkovec 2005; Latrille et al. 2017; Sharma et al. 2014; Simonnot et al. 2001; Zakari et al. 2016). Ces expériences ont souvent pour objectif l'identification et surtout la quantification des processus limitants. La détermination, souvent par ajustement ou optimisation, des paramètres représentatifs des processus prépondérants permet par la suite d'établir les modèles décrivant le transport interactif des divers polluants avec les divers sols.

Bien que la modélisation consiste en l'écriture de l'équation d'advection-dispersion pour un traceur de l'eau en y ajoutant un terme d'accumulation en phase stationnaire (l'agrégat), la résolution pour un adsorbat (ou un polluant) n'est pas aussi simple que pour un traceur de l'eau. En effet, ce terme d'accumulation en phase stationnaire comprend en réalité tous les processus microscopiques ayant lieu sur l'agrégat (comprenant phase solide et éventuellement phase fluide immobile). Ces processus peuvent être plus ou moins rapides, et moins ils le sont, plus ils sont limitants pour le processus global (de transport et d'interaction). Ils nécessitent alors d'être décrits par des équations eux aussi, mais ces équations sont à l'échelle de l'agrégat (dimension représentative de l'agrégat, le rayon). Par ailleurs, les processus les plus rapides sont représentés par des équations algébriques plus ou moins complexes, alors que ceux qui sont les plus lents sont représentés par des équations différentielles. Par conséquent, le transport interactif global pourrait être représenté par une équation différentielle (linéaire ou non linéaire), ou par un système d'équations différentielles à deux échelles (dimension dans le sens de l'écoulement et dimension de l'agrégat), plus ou moins complexes. La résolution de tels systèmes n'est alors pas aisée et nécessite forcément l'utilisation de méthodes numériques.

Le but de ce chapitre est alors d'exposer les différents processus microscopiques pouvant limiter le transport interactif et les conséquences sur la complexité du modèle global. Quelques méthodes numériques et techniques utilisées pour résoudre ces modèles sont ensuite présentées.

2.1. Processus de transport et de transfert/interaction dans un lit fixe

La modélisation du transport interactif dans un lit fixe est basée sur une hiérarchisation des phénomènes : macroscopiques et microscopiques. Pendant l'entraînement par le fluide en écoulement (le transport, phénomène macroscopique), un soluté est réparti entre la phase fluide en écoulement et l'agrégat, siège des processus microscopiques de transfert de masse et d'interaction (adsorption).

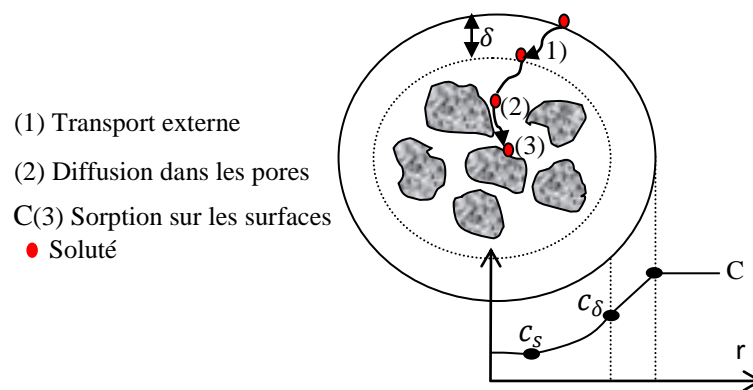


Figure 2.1 : Schéma de répartition de soluté dans un agrégat poreux.

Il se crée alors une distribution de la concentration sur l'agrégat telle que représentée dans la figure ci-haut (figure 2.1). C'est la résultante des vitesses de transfert entre phases et vitesse d'adsorption proprement dite. La molécule doit d'abord traverser la pellicule de fluide immobile à la surface externe de l'agrégat, puis diffuser dans le fluide interne (à l'intérieur de l'agrégat) pour atteindre le site actif où l'adsorption proprement dite peut être représentée par une cinétique plus ou moins lente ou encore un équilibre.

Ainsi, l'équation de transport, par le fluide en écoulement, du soluté (adsorbat) d'un volume élémentaire à un autre est souvent complétée d'équation(s) décrivant le(s) processus microscopique(s) dans le même volume élémentaire. L'équation de transport est obtenue en établissant un bilan de matière du soluté dans un élément de volume du lit tenant compte de sa répartition entre une phase fluide mobile et une phase stationnaire, l'agrégat, (figure 2.2).

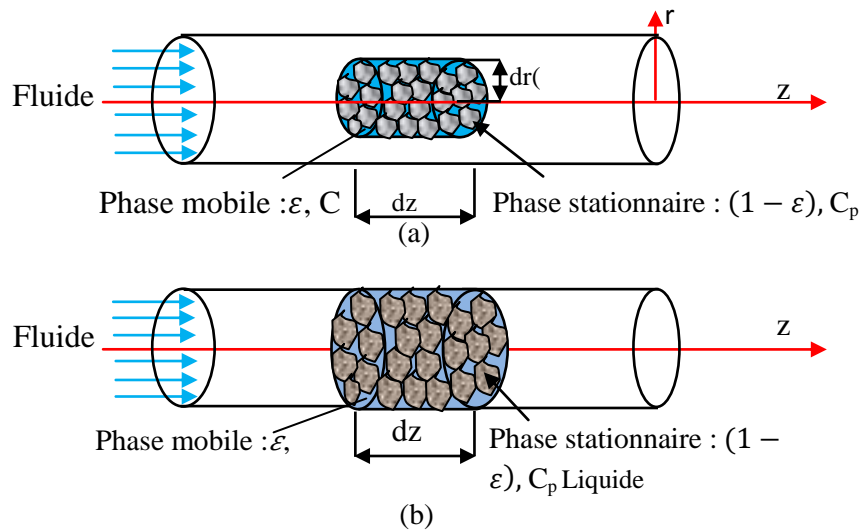


Figure 2.2 : Représentation d'un milieu poreux selon l'approche continue :
(a) bidimensionnel: (b) : unidimensionnel.

La prise en compte de ces processus microscopiques consiste en l'établissement de bilan(s) de matière à l'échelle de l'agrégat, c'est-à-dire sur un élément de volume de l'agrégat (figure 2.3).

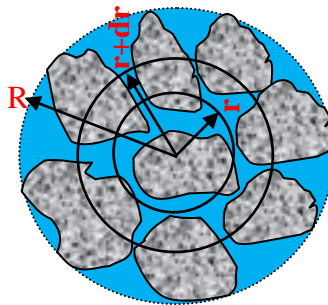


Figure 2.3 : Représentation schématique d'un grain de rayon R .

En réalité, la modélisation consiste en la considération des processus prépondérants, c'est-à-dire limitant. Chaque processus étant caractérisé par un temps représentatif (inversement proportionnel à la vitesse) d'un certain ordre de grandeur, les processus limitant sont ceux dont les temps caractéristiques sont les plus longs. L'on parle alors de situation de non équilibre (Fesch et al. 1998; Özdural et al. 2004; Sardin 1998; Sardin et al. 1991).

Lorsque le temps caractéristique d'un processus microscopique est négligeable devant les autres temps, ce processus est négligé ainsi que l'équation y correspondant.

Lorsque tous les temps caractéristiques des processus à l'échelle de l'agrégat sont courts devant le temps caractéristique de transport, la concentration est vite uniformisée sur l'agrégat. L'on parle alors d'équilibre local et l'adsorption dynamique est représentée par l'équation macroscopique.

Les modèles mathématiques développés sont donnés sous forme d'équations différentielles, voire de systèmes d'équations différentielles partielles. Ils sont linéaires ou non linéaires selon la complexité des équations représentant les processus microscopiques. La solution à ces équations décrit les changements dynamiques (distribution temporelle) des concentrations d'adsorbat dans les phases fluide et solide à différentes positions du lit (distribution spatiale). La solution temporelle à la sortie du lit représente ce qu'on appelle la courbe de percée, mesure clé dans les expériences d'adsorption dynamique.

La solution du modèle peut être obtenue analytiquement ou numériquement. Pour les équations différentielles partielles linéaires simples, la solution analytique peut être obtenue. Cependant, l'adsorption en lit fixe (transport macroscopique et processus microscopiques) étant le plus souvent décrite par des équations différentielles non linéaires, les solutions analytiques ne sont pas toujours disponibles et la résolution numérique s'avère souvent nécessaire.

On présente dans ce qui suit les modèles types proposés par la littérature, les solutions analytiques disponibles ainsi que les méthodes numériques les plus connues et les plus utilisées pour les équations dont la solution analytiques n'est pas disponible.

2.2. Equation d'advection-dispersion (ADE)

L'équation de transport macroscopique décrivant l'adsorption dynamique est appelée Equation d'Advection-Dispersion (ADE)(Abulaban and Nieber 2000; Abulaban et al. 1998; Bosma and van der Zee 1993a; Jaiswal 2010; Lafrance et al. 1989; Srivastava and Brusseau 1996; Thongmoon et al. 2012; van der Zee et al. 1992; Yeh et al. 1993). Cette équation décrit le mouvement d'entraînement global par le fluide mobile auquel est ajouté un terme d'accumulation sur l'agrégat. L'ADE est obtenue sous un certain nombre d'hypothèses simplificatrices telles que (Burkert et al. 2011; Che-Galicia et al. 2014; Gupta and Babu 2005; Kopsidas 2016) :

- ★ Milieu homogène (distribution des tailles des pores homogène d'où un coefficient de dispersion hydrodynamique constant).
- ★ Dispersion radiale négligeable devant la dispersion axiale (longitudinale à l'écoulement).
- ★ Milieu saturé (absence de phase gazeuse).
- ★ Fluide mobile incompressible.

Selon l'approche continue, les caractéristiques du transport, en l'occurrence le coefficient de dispersion longitudinal et la vitesse d'écoulement advectif (piston), d'un adsorbat sont les mêmes que celle du fluide en écoulement (en général, l'eau). Elles sont souvent déterminées préalablement pour un soluté inerte, appelé traceur de l'eau. Un soluté est dit inerte s'il a un comportement identique à celui des molécules de l'eau le transportant. L'hydrodynamique est décrite alors par un bilan de matière de ce traceur sur un élément de volume dont les flux d'entrée et de sortie sont des flux advectifs et des flux dispersifs. En simplifiant le modèle tridimensionnel, équation (I.5), l'ADE de l'eau s'écrit donc (Appadu 2013; Batu 2006; Gray and Pinder 1976; Gurarslan et al. 2013; Silavwe et al. 2019) :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (2.1)$$

Avec:

D_L : Coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal de l'eau, [L^2/T].

Par conséquent, l'équation de transport de l'adsorbat s'écrit de la forme de l'ADE du traceur de l'eau à laquelle est ajoutée un terme d'accumulation en phase stationnaire (rappelons-le, l'agrégat) (Che-Galicia et al. 2014; Hekmatzadeh et al. 2012; Ruthven 1984; Shafeeyan et al. 2014).

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (2.2)$$

En fonction des processus microscopiques prépondérant, le modèle d'adsorption consiste en une équation unique où la concentration en phase stationnaire ne dépend que de la loi cinétique ou de l'équilibre d'adsorption, ou nécessite d'être complétée par une équation décrivant un bilan de matière sur un élément de volume de l'agrégat. On distingue deux types de modèles : modèles considérant l'équilibre local et modèles avec limitation par des cinétiques liées aux processus microscopiques.

2.3. Modèles considérant l'équilibre local

Ces modèles considèrent que les processus de transfert entre phases dans l'agrégat sont si rapides devant les processus de transport que l'équilibre est considéré instantané (figure 2.4). Il en résulte que la fraction de volume de fluide immobile à la surface externe de l'agrégat soit négligée devant la fraction occupée par le fluide mobile. Cette dernière devient égale à la porosité externe du milieu. Ainsi, le volume de la phase stationnaire devient égal au volume apparent du solide lui-même.

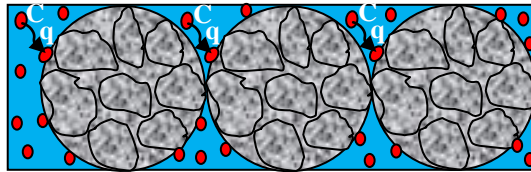


Figure 2.4 : Schéma représentatif du transport des solutés dans le milieu poreux dans le cas d'équilibre local.

La concentration de l'adsorbant dans la phase stationnaire, c_p , s'écrit sous la forme suivante:

$$c_p(z, t) = \rho_a q(z, t) \quad (2.3)$$

Avec:

q : Quantité adsorbée sur la surface d'un gramme d'adsorbant, [M/M].

ρ_a : Masse volumique apparente de l'agrégat, [M/L³].

2.3.1. Cas de l'équilibre thermodynamique

Le modèle reposant sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique est un modèle où le mécanisme d'adsorption est instantané (trop rapide par rapport aux échelles de temps caractéristiques de la convection et de la dispersion). La quantité de soluté adsorbé est calculée par la loi d'isotherme d'adsorption. Elle est déterminée à partir des essais soit en batch soit en colonne de laboratoire dans des conditions précises de température et de pH. Un grand nombre des modèles mathématiques a été proposé pour représenter les résultats de ces essais : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin, etc. Le point commun entre tous ces modèles est, que pour des solutions très diluées

(concentration d'adsorbant en phase fluide très faibles), la loi d'isotherme devient une loi de partage linéaire.

a. Cas de loi de partage linéaire

Dans ce cas, la concentration en phase solide s'obtient par :

$$q(z, t) = K_d C(z, t) \quad (2.4)$$

Avec:

K_d : Coefficient de distribution ou de partage entre phase solide et phase liquide, $[L^3/M]$.

L'ADE pour l'adsorbant devient une équation différentielle partielle linéaire (Fetter et al. 2018):

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + \rho_a K_d \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.5)$$

Cette dernière équation s'écrit sous la forme suivante (Fetter et al. 2018):

$$R_1 \frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

Avec :

$$R_1: \text{Facteur de retard, } R_1 = 1 + \rho_a K_d \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right).$$

b. Modèles d'adsorption non linéaire

Plusieurs types des modèles ont été proposés pour décrire l'adsorption dans le cas de solutions non diluées où la relation entre la concentration de solutés en phase liquide et la quantité adsorbée n'est pas linéaire. Parmi les modèles les plus couramment utilisés, on trouve les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Par exemple dans le cas d'une isotherme de type de Freundlich, l'équation (2.2) s'écrit sous la forme suivante (Fetter et al. 2018):

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_a \frac{\partial (k_f C^n(z, t))}{\partial t} + u \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.7)$$

Avec:

k_f : Constante de Freundlich, $[(L/M)^{n-1}]$.

n : Constante de Freundlich.

Pour une isotherme non linéaire de type Langmuir, l'équation (2.2) devient de la forme suivante (Fetter et al. 2018):

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_a \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{S_{max} K_L C(z,t)}{1+K_L C(z,t)} \right) + u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (2.8)$$

Avec:

S_{max} : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant, [M/M].

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant, [L³/M].

c. Modèle avec cinétique d'adsorption proprement dite

Si la réaction d'adsorption est lente, le terme d'accumulation présenté dans l'équation (2.2), $\frac{\partial C_P}{\partial t}$, est remplacé soit par un modèle cinétique dite chimique. La littérature propose le modèle de cinétique d'adsorption à un seul site, dit modèle pseudo-premier ordre (PS1), ou encore le modèle cinétique à plusieurs sites, modèle pseudo-second ordre (PS2) (Che-Galicia et al. 2014; Dawood and Sen 2012; Dridi-Dhaouadi 1997; Wu et al. 2009).

$$\frac{\partial C_P(z,t)}{\partial t} = k'_1 (K_d C(z,t) - C_P(z,t)) \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial C_P(z,t)}{\partial t} = k'_2 (K_d C(z,t) - C_P(z,t))^2 \quad (2.10)$$

Avec:

k'_1 : Constante de vitesse du PS1, [T⁻¹].

k'_2 : Constante de vitesse du PS2, [M/MT].

2.3.2. Modèles avec processus de transfert de matière limitant

a. Processus de transfert externe limitant

L'existence d'une fraction d'eau immobile autour de l'agrégat peut engendrer une disparité des concentrations aux frontières de cette couche due à la lenteur de déplacement des molécules à travers cette couche limite. On appelle cette limitation cinétique de transfert externe. Le transport à travers la couche limite vers la surface extérieure de l'adsorbant est décrit par la première loi de diffusion (Carta 2003; Chi 1994; Jin et al. 2006; LeVan et al. 1997; Ruthven 1984; Sotelo et al. 2004) :

$$\frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} = K_F a_p (C(z,t) - C_\delta(z,t)) \quad (2.11)$$

où :

C_δ : Concentration de l'adsorbat en phase fluide à la surface des particules, [M/L³].

K_F : Coefficient de transfert dans le film, [L/T].

a_p : Surface externe par unité de volume, [L²/L³].

Dans le cas où seul le transfert externe est limitant, l'adsorption en colonne est décrite par le système d'équations suivant, dans lequel la loi d'isotherme doit être prise en considération. Dans ce cas, il s'agit d'une relation entre q et C_δ .

➤ Cas de loi de partage linéaire :

Le système d'équations devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \rho_a K_d \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial C_\delta(z,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \\ \frac{\partial C_\delta(z,t)}{\partial t} = \frac{K_f a_p}{\rho_a K_d} (C(z,t) - C_\delta(z,t)) \end{cases} \quad (2.12)$$

Dans ce cas le transport dans le lit fixe est décrit par deux équations différentielles partielles linéaires couplées.

➤ Cas de loi d'isotherme de Freundlich :

Le système d'équations devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \rho_a k_f n \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) C_\delta^{n-1}(z,t) \frac{\partial C_\delta(z,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \\ \frac{\partial C_\delta(z,t)}{\partial t} = \frac{K_f a_p}{\rho_a k_f n C_\delta^{n-1}(z,t)} (C(z,t) - C_\delta(z,t)) \end{cases} \quad (2.13)$$

Dans ce cas le transport dans le lit fixe est décrit par deux équations différentielles partielles non linéaires couplées.

b. Processus de diffusion interne limitant

Comme l'agrégat est le rassemblement de quelques particules, l'espace créé entre ces particules crée une (més) porosité qui pourrait permettre la pénétration du fluide (figure 2.5). Ce dernier, immobile, est le lieu de diffusion des molécules du soluté (adsorbat) avant de se fixer par adsorption sur un site actif (sur le solide ou sur un micropore non accessible au fluide).

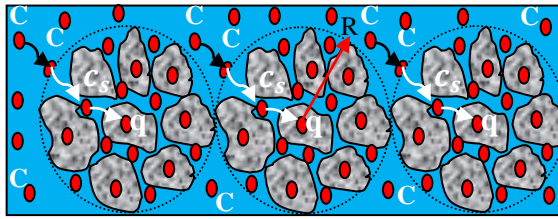


Figure 2.5 : Schéma représentatif du transfert interne à travers les pores.

Le transfert à l'intérieur de la particule d'adsorbant est appelé diffusion interne et est décrit par la loi de Fick. Le bilan de matière du soluté dans un élément de volume d'agrégat s'écrit (Chi 1994; Do 1998; Gholami and Talaie 2010; Gupta and Babu 2005; LeVan et al. 1997; Shafeeyan et al. 2014):

$$\frac{\partial C_S(r,t)}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 C_S(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_S(r,t)}{\partial r} \right] - \rho_p \left(\frac{1-\varepsilon_{int}}{\varepsilon_{int}} \right) \frac{\partial q(r,t)}{\partial t} \quad (2.14)$$

Avec :

$C_S(r,t)$: Concentration du soluté en phase fluide immobile à une distance r du centre de la particule, $[M/L^3]$.

ε_{int} : Porosité interne des agrégats.

ρ_p : Masse volumique des agrégats, $[M/L^3]$.

D_p : Coefficient de diffusivité effective du soluté dans les particules, $[L^2/T]$.

$q(r, t)$: Quantité de soluté adsorbée sur la surface d'un gramme d'adsorbant à une distance r du centre de la particule, $[M/M]$.

R : Rayon de l'agrégat, $[L]$.

Dans ce cas, l'équation de transport de l'adsorbat est décrite par :

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{C}_p(z, t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.15)$$

Où :

$\bar{C}_p(z, t)$: La concentration de l'adsorbat dans la phase stationnaire moyennée sur le volume de l'agrégat, $[M/L^3]$.

La concentration de l'adsorbat moyennées dans la phase stationnaire est donnée par :

$$\bar{C}_p(z, t) = \varepsilon_{int} \bar{C}_S(z, t) + (1 - \varepsilon_{int}) \rho_p \bar{q}(z, t) \quad (2.16)$$

Avec :

$\bar{q}(z, t)$: La concentration de l'adsorbat dans la phase solide moyennée sur le volume de l'agrégat, $[M/M]$.

$\bar{C}_S(z, t)$: La concentration de l'adsorbat dans la phase fluide immobile moyennée sur le volume de l'agrégat, $[M/L^3]$.

Les concentrations de l'adsorbat moyennées dans la phase solide et la phase fluide immobile sont calculées comme suit :

$$\bar{q}(z, t) = \frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} q(r, t) dV_p \quad (2.17)$$

$$\bar{C}_S(z, t) = \frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} C_S(r, t) dV_p \quad (2.18)$$

Où :

V_p : Volume de l'agrégat, $[L^3]$.

Selon le type d'isotherme on peut avoir des équations linéaires ou non linéaires :

➤ *Cas de loi de partage linéaire :*

$$\begin{cases} \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{C}_p(z,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \\ \left[1 + \rho_p K_d \left(\frac{1-\varepsilon_{int}}{\varepsilon_{int}}\right)\right] \frac{\partial C_S(r,t)}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 C_S(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_S(r,t)}{\partial r}\right] \end{cases} \quad (2.19)$$

➤ *Cas de loi d'isotherme de Freundlich :*

$$\begin{cases} \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \rho_a k_f \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{C}_p(z,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \\ \left[1 + \rho_p k_f n \left(\frac{1-\varepsilon_{int}}{\varepsilon_{int}}\right) C_S^{n-1}(r,t)\right] \frac{\partial C_S(r,t)}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 C_S(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_S(r,t)}{\partial r}\right] \end{cases} \quad (2.20)$$

2.4. Solutions de l'équation d'adsorption en colonne

La résolution des équations différentielles représentant l'adsorption en colonne dépend de la complexité de ces équations, en particulier de leur linéarité. Pour des équations linéaires, la solution exacte peut être obtenue par l'approche analytique. Cependant pour les équations non linéaires, des méthodes d'approximation de l'équation différentielle par un ensemble d'équations algébriques constituent ce que l'on appelle l'approche numérique. Par ailleurs, lorsque le procédé est représenté par un système d'équations différentielles plus ou moins complexes, les méthodes numériques sont inévitables.

2.4.1. Conditions initiales et aux limites

Le milieu est un système qui n'est ni infini ni isolé de son environnement, il échange de la matière, de la chaleur et de la quantité de mouvement avec l'extérieur. Ainsi, quelle que soit l'approche appliquée, continue ou discrète, la solution nécessite et surtout dépend de certaines conditions appelées conditions initiales et aux limites. Les conditions initiales représentent l'état initial du système, alors que les conditions aux limites représentent les échanges de matière de ce milieu avec son environnement. Les conditions initiales et aux limites sont données sous forme d'équations mathématiques.

a. Conditions initiales (CI)

Les conditions initiales expriment l'état initial du système à l'instant de référence ou à l'instant zéro. Elles donnent les valeurs des concentrations sur tout le domaine d'étude à un instant donné. Pour le lit fixe, la condition initiale s'exprime mathématiquement comme suit (Batu 2006; Fetter et al. 2018):

$$C(z, t = 0) = C_1(z) \quad (2.21)$$

Où:

$C_1(z)$: Une concentration, fonction, connue.

En pratique, la fonction $C_1(z)$ représente le type d'injection du soluté dans le fluide en écoulement permanent. Le soluté peut être injecté de manière continue en faisant passer brusquement la concentration du traceur d'une valeur nulle à une valeur C_0 , dans ce cas on parle d'*injection échelon* (figure 2.6.a), ou de manière instantanée, *injection Dirac ou impulsion* (figure 2.6.b) en injectant une certaine quantité pendant un temps très bref généralement inférieur à 1% de l'estimation du temps de passage moyen du fluide porteur dans le milieu (Abulaban and Nieber 2000; Sardin 1998).

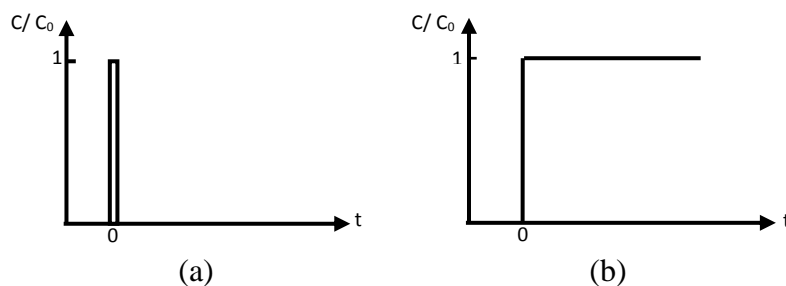


Figure 2.6 : Types d'injection de traceur dans un lit fixe

(a) injection-Dirac, (b) injection-échelon.

b. Conditions aux limites

Toutes les solutions, analytiques ou numériques, des équations différentielles nécessitent la spécification des conditions aux limites imposées sur les limites du domaine d'étude. Généralement on distingue trois types de conditions frontières (Batu 2006):

- **Conditions de Dirichlet ou de premier type**

Ces conditions imposent sur une partie des frontières concernées des valeurs de la variable d'état, la concentration. Elles s'expriment par:

$$C(z, t) = C_2(z, t) \quad (2.22)$$

Où:

$C_2(z, t)$: Une fonction connue.

- **Conditions de Neumann ou de deuxième type**

Dans ce cas, un flux dispersif normal ou un gradient de concentration est imposé sur la limite :

$$-D_L \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = g(z, t) \quad (2.23)$$

Où:

$g(z, t)$: Fonction connue sur la limite.

- **Conditions de Cauchy ou de troisième type**

Ces conditions expriment la continuité du flux et de la concentration. Elles sont appelées aussi les conditions mixtes et elles sont données par:

$$uC(z, t) - D_L \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = s(z, t) \quad (2.24)$$

Où:

$s(z, t)$: Fonction connue sur la limite.

2.4.2. Solutions analytiques des ADE

Rappelons qu'en l'absence de limitations par des processus microscopiques (cinétiques de transfert entre phases ou d'adsorption), le système est représenté par la seule ADE. Plusieurs travaux ont été consacrés à la résolution analytique des ADE et plusieurs solutions sont disponibles dans les littératures pour une variété de conditions initiales et

aux limites (Huang and van Genuchten 1995; Ogata and Banks 1961; Van Genuchten 1981; Van Genuchten 1982; Wexler 1992). En général ces solutions sont explicites.

1. Solutions analytiques d'ADE pour un traceur inerte

1.1. Cas d'une injection échelon

- **Premier type de conditions**

Soient les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} C(z, 0) &= 0 & z \geq 0 \\ C(0, t) &= C_0 & t \geq 0 \\ C(\infty, t) &= 0 & t \geq 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

D'après ces conditions, la solution analytique de l'équation (2.1) est donnée par Ogata et Banks (1961):

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{z-ut}{\sqrt{4D_L t}} \right] + \exp \left(\frac{uz}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{z+ut}{\sqrt{4D_L t}} \right] \right] \quad (2.26)$$

Avec :

$\operatorname{erfc}(z)$: Fonction d'erreur complémentaire, $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-t^2) dt$.

C_0 : Concentration initiale du traceur injectée, [M /L³].

- **Deuxième type de conditions**

La deuxième condition aux limites propose que la masse injectée de traceur sur le un domaine infini (de $-\infty$ à $+\infty$), est proportionnelle à la durée de l'injection. Selon les conditions initiales et aux limites présentées par l'équation (2.28), la solution analytique de l'équation (2.1) est donnée par la relation suivante (Fetter et al. 2018):

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{z-ut}{\sqrt{4D_L t}} \right] - \exp \left(\frac{uz}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{z+ut}{\sqrt{4D_L t}} \right] \right] \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} C(z, 0) &= 0 & -\infty < z < +\infty \\ \int_{-\infty}^{+\infty} n_e C(z, t) &= C_0 n_e ut & t > 0 \\ C(\infty, t) &= 0 & t \geq 0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

▪ **Troisième type de conditions**

Soient les conditions initiales et aux limites suivantes:

$$\begin{aligned} C(z, 0) &= 0 \\ \left[-D_L \frac{\partial C}{\partial z} + uC \right]_{z=0} &= uC_0 \\ \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z \rightarrow \infty} &= (\text{fini}) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Pour ces conditions, Van Genuchten (1981) a développé la solution analytique suivante :

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{z-ut}{\sqrt{4D_L t}} \right] + \left(\frac{u^2 t}{\pi D_L} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(z-ut)^2}{4D_L t} \right] \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left[1 + \frac{uz}{D_L} + \frac{u^2 t}{D_L} \right] \exp \left(\frac{uz}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{z-ut}{\sqrt{4D_L t}} \right] \right] \quad (2.30)$$

1.2. Cas d'une injection Dirac

Pour une injection impulsion, et pour un écoulement permanent dans une colonne semi-infinie, la solution analytique de l'équation (2.1) est donnée par la relation suivante (Sun 1996):

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \frac{z}{2\sqrt{\pi D_L t^3}} \exp \left[-\frac{[z-ut]^2}{4D_L t} \right] \quad (2.31)$$

Les conditions initiales et aux limites étant :

$$\begin{aligned} C(z, 0) &= 0 \\ C(0, t) &= m_0 \delta(t) \\ C(\infty, t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

Avec :

m_0 : Masse de traceur injectée par unité de surface de colonne et par unité de temps, $[M/L^2T]$.

$\delta(t)$: Fonction de Dirac, $\delta(t) = 0 \forall t \neq 0$.

2. Solution analytique de l'équation ADE pour un adsorbat

2.1. Solution de l'ADE linéaire

Lorsque la solution d'adsorbat injecté est très diluée, le processus d'adsorption devient un processus de partage linéaire entre la phase fluide mobile et la phase solide.

Soient les conditions aux limites suivantes:

$$\begin{cases} C(z, 0) = 0, & z > 0 \\ C(0, t) = C_0, & t > 0 \\ \frac{\partial C}{\partial z}(\infty, t) = 0, & t > 0 \end{cases} \quad (2.33)$$

La solution analytique de l'équation (2.6) est donnée par Van Genuchten (1982) :

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \left[\frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{R_1 z - ut}{\sqrt{4D_L R_1 t}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{uz}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{R_1 z + ut}{\sqrt{4D_L R_1 t}} \right] \right] \quad (2.34)$$

2.2. Solution de l'ADE non linéaire

De point de vue mathématique la résolution analytique des ADE non linéaire décrivant les processus de sorption dans un lit fixe est un problème difficile et pourrait être impossible dans certains cas car ces équations sont des équations complexes impliquant souvent des relations non linéaires, isotherme d'adsorption non linéaire, et des conditions de limitations cinétiques, l'équilibre non local. La résolution numérique dans ce cas s'avère nécessaire.

2.4.3. Solutions numériques

Généralement les solutions analytiques peuvent être obtenues uniquement avec un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui limitent fortement leur champ d'application pratique. Pour cette raison un recours aux méthodes de résolution numérique s'avère nécessaire pour arriver à approcher les conditions les plus générales.

Pendant ces dernières années, l'utilisation des méthodes numériques a connu une croissance dans tous les domaines des sciences de l'ingénieur et surtout dans le domaine des écoulements et du transport des polluants dans les milieux poreux. Bien que de nombreux travaux aient été consacrés à la résolution de l'équation d'advection dispersion, différentes approches numériques ont été considérées. De très nombreuses publications

proposent des solutions eulériennes (Owabor and Ekwonu 2009; Silavwe et al. 2019), lagrangiennes (Besnard et al. 2011; Nishigaki et al. 1992) ou eulériennes-lagrangiennes (Celia et al. 1990; Cimorelli et al. 2016; Dahle et al. 1995; Sorek 1988; Wang and Lacroix 1997). Généralement, le système d'adsorption sur colonne ne nécessite pas des méthodes complexes lagrangiennes. Néanmoins, les méthodes eulériennes ne sont pas faciles non plus, en particulier pour les équations non linéaires. Techniquement, l'approche eulérienne est basée sur la discrétisation des équations différentielles et l'approche la plus utilisée. Différents schémas sont utilisés par cette approche: la méthode des volumes finis, la méthode des éléments finis et la méthode des différences finies.

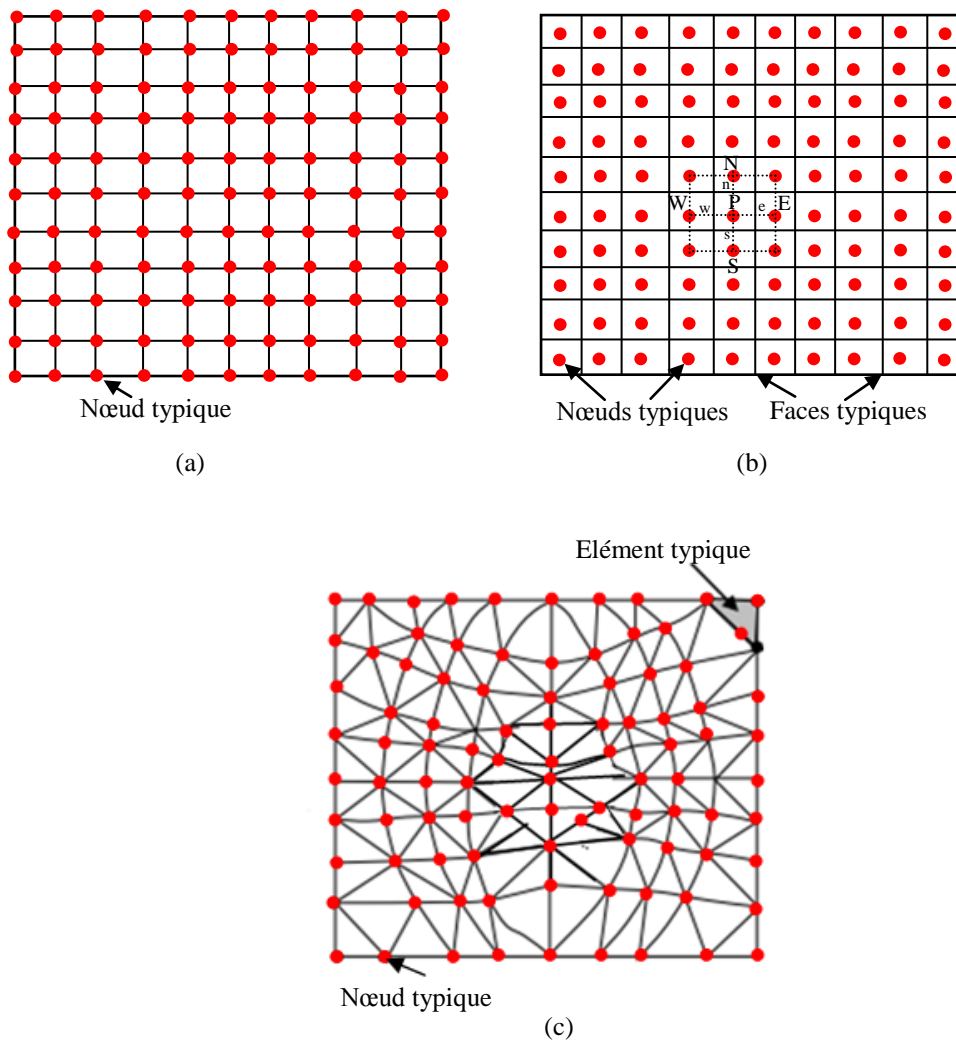


Figure 2.7 : Exemple de discrétisation d'une plaque rectangulaire

(a) MDF, (b) MVF et (c) MEF.

1. Méthode des différences finies : la méthode la plus ancienne

Pour les problèmes d'écoulement des eaux souterraines et de transport de masse dans les milieux poreux, la méthode des différences finies (MDF) a été utilisée avec succès par plusieurs auteurs pour résoudre numériquement les équations aux dérivées partielles (Amiri et al. 2018; Appadu 2013; Gurarслан et al. 2013; Karahan 2006; Miguel 1974; Özdural et al. 2004; Shamir and Harleman 1967; Sharma et al. 2014; Silavwe et al. 2019; Singh et al. 2019; Zhao et al. 1994).

La philosophie générale de cette méthode est basée sur le remplacement de l'équation différentielle qui s'applique à l'ensemble du domaine étudié par un certain nombre d'approximations discrètes aux points sélectionnés par le chercheur (Bear and Cheng 2010). La MDF comprend trois étapes principales. Tout d'abord, le domaine continu d'écoulement est décomposé en un domaine discret composé d'un certain nombre n de mailles qui contiennent les nœuds de calcul (figure 2.7.a). Deuxièmement, Le développement de Taylor est utilisé afin d'approcher les dérivées partielles impliquées dans l'équation aux dérivées partielles. En conséquence, l'équation aux dérivées partielles est transformée en un système d'équations algébriques. Troisièmement, le système algébrique est résolu et les valeurs nodales de la fonction inconnue sont obtenues. Ces valeurs discrètes décrivent approximativement la distribution spatio-temporelle de la variable inconnue (Sun 1996).

Les principes fondamentaux de la méthode des différences finies sont faciles à comprendre et ne nécessitent pas de formation avancée en mathématiques appliquées. Les principaux avantages de la MDF sont sa simplicité et sa flexibilité. La MDF assure une excellente conservation de la masse ainsi qu'une meilleure stabilité numérique. La MDF est la plus simple de toutes les méthodes car elle est facile à programmer et à mettre en œuvre, ce qui explique la tendance croissante à l'utilisation de cette méthode (Logan 2001).

2. Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis (MEF) est la méthode la plus répandue dans le domaine de la modélisation. La MEF a été appliquée récemment par plusieurs auteurs pour résoudre numériquement l'équation d'advection dispersion (Daus et al. 1985; Ewing and Wang 2001; Huyakorn et al. 1983; Owabor and Ekwonu 2009; Pickens et al. 1979;

Szymkiewicz 1993; Valliappan and Zhao 1992; Zhao et al. 1994). Elle consiste à diviser le domaine en plusieurs sous-domaines finis. Les sous-domaines sont composés d'éléments de formes géométriques simples appelés éléments finis sur lesquels les variables inconnues doivent être interpolées (figure 2.7.c). Il existe de nombreux types d'éléments dont le choix dépend de la nature du domaine. Par exemple, un élément "ligne" sera le choix évident si le domaine devait représenter une région unidimensionnelle (Bear and Cheng 2010). Chaque élément est défini par un ensemble de nœuds et de fonctions d'interpolation géométriques. Les variables dépendantes du modèle mathématique, les inconnues, sont associées à des nœuds qui sont répartis de manière logique autour du périmètre de l'élément, et parfois à l'intérieur de l'élément lui-même. Le découpage du domaine permet de transformer l'intégration sur le domaine en une sommation de formulations intégrales élémentaires où l'équation est intégrée sur une maille quelconque. D'ailleurs, la MEF a l'avantage de pouvoir s'appliquer à des géométries quelconques et à des conditions aux limites variées (Yao Bi 1995). Elle offre la possibilité d'étudier des nombreuses lois de comportement couplées. Elle assure un bilan de masse exacte au niveau de chaque élément, une conservation locale de la masse. La programmation de la méthode des éléments finis est par contre très complexe. La MDF et la MEF sont monotones. Cette propriété évite les oscillations non physiques et préserve la positivité de la solution approchée.

3. Méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis (MVF) est couramment utilisée pour résoudre numériquement les problèmes de convection-diffusion, d'écoulements incompressibles et d'écoulements dans les milieux poreux. La MVF a été employée par plusieurs auteurs pour résoudre l'équation d'advection dispersion (Farthing and Miller 2000; Sharma et al. 2011; Wallis 2007). Du fait de sa flexibilité et de sa mise en œuvre numérique relativement aisée, cette méthode représente certainement la méthode la plus utilisée dans le génie industriel. L'idée principale de cette méthode consiste à décomposer le domaine en plusieurs intervalles réguliers où non appelés volumes de contrôle et à intégrer les équations aux dérivées partielles sur des volumes de contrôle associés aux nœuds (figure 2.7.b). La MVF permet de traiter des géométries complexes avec la même facilité que la méthode des éléments finis. Comme la méthode des éléments finis, cette méthode permet de conserver l'aspect physique du problème dans la discrétisation et d'assurer un bilan de masse exact sur chaque élément.

4. Techniques du traitement du terme non linéaire

La grande difficulté rencontrée dans la résolution des ADE non linéaires réside dans le traitement du terme non linéaire provenant de la dépendance non linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration du soluté en phase liquide mobile. Ce terme est présent dans les ADE non linéaire soit sous forme d'un rapport des concentrations ou bien sous forme d'un produit des concentrations. Bien que de nombreux travaux aient été consacrés à la résolution des ADE non linéaires (Aniszewski 2005; Belfort et al. 2007; Ebrazi and Banihabib 2015; Yeh et al. 1993), diverses méthodes numériques fournissent des solutions en convertissant les équations différentielles partielles non linéaires en équations partielles ordinaires.

4.1. Technique d'approximation

Certaines études (Aniszewski 2005; Ebrazi and Banihabib 2015; Gupta and Babu 2005; Hekmatzadeh et al. 2012; Li et al. 2011; Natarajan and Suresh Kumar 2015) ont choisi de résoudre l'ADE non linéaire en utilisant simplement un schéma explicite, ce qui signifie le calcul du terme non linéaire à l'instant précédent. On appelle cette technique la technique d'approximation (TA).

4.2. Technique de linéarisation

La technique de linéarisation (TL) a été utilisée avec succès par plusieurs auteurs (Belfort et al. 2007; Huang et al. 1998; Yeh et al. 1993). Elle donne des bons résultats pour plusieurs problèmes (Celia et al. 1990; Gaonkar et al. 2016). Elle consiste à réécrire l'ADE non linéaire sous forme mixte, c'est-à-dire que l'inconnue calculée à un l'instant est estimée en utilisant la nouvelle variable dépendante estimée au même instant. En général, il existe de nombreux schémas utilisés pour résoudre l'équation mixte tels que : le schéma de Picard, le schéma de Picard modifiée, le schéma de Newton et le schéma de Newton-Raphson. Dans les travaux récents, les schémas les plus utilisés sont celui de Picard modifiée (Belfort et al. 2007) et celui de Newton-Raphson.

Paniconi et Putti (Paniconi and Putti 1994) ont constaté que le schéma de Newton ne converge pas systématiquement. Ils ont utilisé la méthode de Picard modifiée pour améliorer l'estimation de la solution initiale utilisée par le schéma de Newton. Lehmann et Ackerer (Lehmann and Ackerer 1998) ont constaté que la méthode de Newton-Raphson est

la méthode plus robuste en termes de convergence et plus efficace en de temps de calcul que la méthode de Picard.

➤ **Schéma de Picard modifié**

Au début, ce schéma était principalement utilisé pour résoudre les équations de Richards qui décrivent la filtration de l'eau dans les sols non saturés (Celia et al. 1990; Clement et al. 1994; Huang et al. 1998). Plus tard, il a été de plus en plus utilisé pour résoudre l'ADE non linéaire (Ramasomanana 2012). Grâce à ses avantages particuliers, la stabilité numérique et la réduction des erreurs, ce schéma a été utilisé avec un grand succès par plusieurs auteurs (Gaonkar et al. 2016; Paniconi et al. 1991). Il consiste à convertir le terme non linéaire en une expression linéaire en utilisant un développement de Taylor du premier ordre.

➤ **Schéma de Newton-Raphson**

La méthode de Newton-Raphson a été considérée comme la méthode itérative la plus utilisée pour résoudre numériquement les équations différentielles non linéaires. Elle a été utilisée avec succès par plusieurs auteurs (Belfort 2006). Cette technique puissante utilise la même approximation que la méthode de Rung Kutta. Elle est basée sur la recherche de racines annulant les équations linéaires approximées. La convergence de cette méthode est très rapide si le point de départ est choisi proche de la racine.

2.5. Conclusion

Le processus de modélisation doit répondre à une certaine méthodologie à commencer par l'identification des processus existants et surtout limitant. Cette étape nécessite souvent l'expérimentation dans différentes conditions opératoires pour la mise en évidence d'un côté, et de l'autre pour l'estimation des valeurs des paramètres y correspondant. Vient ensuite la mise en équation puis la résolution. Cette dernière étape est parfois très fastidieuse selon la complexité des équations et nécessite un choix judicieux des méthodes de calcul.

Chapitre III

**Estimation du coefficient de dispersion
hydrodynamique longitudinal pour un écoulement
unidirectionnel dans un milieu physiquement
homogène**

CHAPITRE III

**ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION HYDRODYNAMIQUE
LONGITUDINAL POUR UN ECOULEMENT UNIDIRECTIONNEL DANS UN
MILIEU PHYSIQUEMENT HOMOGENE**

Comme il a été annoncé à la fin du chapitre précédent, la modélisation nécessite la détermination expérimentale des paramètres des processus de transport et d'interaction. Dans l'équation d'advection-dispersion modélisant, les paramètres du transport macroscopique sont la vitesse moyenne de pore, vitesse de Darcy, et le(s) coefficient(s) de dispersion. Si la vitesse moyenne de pore peut aisément être déterminée par la mesure du temps de passage moyen du fluide porteur à travers le milieu poreux, la valeur du (des) coefficient(s) de dispersion n'est pas facile à obtenir. Son estimation dépend des hypothèses considérées sur les processus partiels y intervenant. De plus, sa valeur dépend de l'échelle d'observation du milieu (Banton and Bangoy 1997; Salandin and Fiorotto 1998; Semra 2003). Généralement, la dispersion dans la direction longitudinale (axiale) est le mécanisme prépondérant et est caractérisée par un coefficient de dispersion longitudinal ou encore axial, D_L .

Il s'agit alors dans ce chapitre d'exposer les méthodes d'estimation du coefficient de dispersion à une échelle représentative des colonnes de laboratoire considérées dans notre travail.

3.1. Expression du flux de dispersion dans un milieu poreux

Le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal englobe les effets de la dispersion hydrodynamique et la diffusion moléculaire comme il a été précédemment expliqué. Il est donné par la relation suivante:

$$D_L = D_{LDif} + D_{LHyd} \quad (3.1)$$

Avec:

D_{LDif} : Coefficient de diffusion moléculaire longitudinal du soluté dans le milieu poreux, $[L^2/T]$.

D_{LHyd} : Coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal, $[L^2/T]$.

Généralement la diffusion moléculaire est dominante si la vitesse est presque nulle. Dans ce cas le coefficient de dispersion longitudinal global est égal au coefficient de diffusion moléculaire longitudinal ($D_L = D_{LDif}$). Aux vitesses élevées le coefficient de dispersion longitudinal global est assimilé par le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal ($D_L = D_{LHyd}$).

Le flux de diffusion moléculaire dans le milieu poreux, dans la direction z , s'écrit comme suit :

$$F_z = -D_{LDif} \frac{d^2C}{dz^2} \quad (3.2)$$

L'expression du flux dans le milieu poreux est analogue à loi de Fick représentant la diffusion d'un soluté dans un solvant en l'absence de solide (Fetter 2001) :

$$F_z = -D_{mol} \frac{d^2C}{dz^2} \quad (3.3)$$

Avec :

D_{mol} : Coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le solvant en absence de solide, [L^2/T].

Pour les principaux cations et anions dans l'eau, ce coefficient varie de 10^{-9} m²/s à 210^{-9} m²/s (Fetter 2001) et est donné par la corrélation de Wilke et Chang (Civan 2011):

$$D_{mol} = \frac{7.410^{-8} T M_{mol}^{0.5}}{\mu V_i^{0.6}} \quad (3.4)$$

Avec :

T : Température absolue, [*Kelvin*].

M_{mol} : Masse moléculaire du soluté, [*g/mole*].

μ : Viscosité du fluide dans lequel le soluté diffuse, [*cp*].

V_i : Volume molaire partiel du soluté, [*cm³/mole*].

Le coefficient de diffusion effective (dans un milieu poreux donc) est lié au coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans le solvant (le fluide porteur) par la relation ci-après :

$$D_{LDif} = \frac{D_{mol}}{\tau} \tag{3.5}$$

Avec :

τ : Tortuosité de la porosité externe.

La tortuosité est définie comme étant le rapport entre la longueur effective du trajet (Δl) et la longueur de l'échantillon ($\Delta z'$) (Vervoort and Cattle 2003).

$$\tau = \frac{\Delta l}{\Delta z} > 1 \tag{3.6}$$

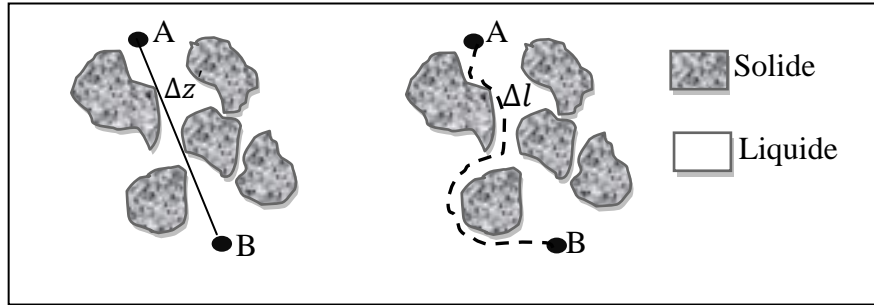


Figure 3.1 : Tortuosité de la porosité externe aux grains.

Depuis la fin du dix-neuvième siècle, plusieurs chercheurs ont proposé des corrélations empiriques reliant la tortuosité à la porosité. Parmi elle on trouve :

Tableau 3.1 : Exemple des corrélations reliant la tortuosité à la porosité (Coutelieris and Delgado 2012).

Auteurs	Corrélations
Saffman (1959)	$\tau = 1.5 - 0.5\varepsilon$
Archie (1942)	$\tau = \varepsilon^{-n}$
Ahn et al (1986)	$\tau = \sqrt{1 - \ln(\varepsilon^2)}$
Dorweiler et Fahien (1959)	$\tau = 1 - 0.41 \ln(\varepsilon)$
Catchpole et (1996) Scott et al (1974)	$\tau = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$

La constante n de la corrélation Archie (1942) peut prendre les valeurs suivantes :

- $n = 1.8, 2$: Pour des matériaux consolidés (grès).
- $n = 1.3$: Pour des sables non consolidés.
- $n = \frac{3}{2}$: Pour des particules sphériques.

- $n = 1.3, 2$: Pour les sables peu ou partiellement consolidés de la côte du Golfe.

3.2. Estimation du coefficient de dispersion à l'échelle de laboratoire

Depuis longtemps l'estimation du coefficient de dispersion fait l'objet de nombreuses études expérimentales et numériques. Elle a reçu une grande importance dans le domaine de l'ingénierie et surtout dans le domaine scientifique.

Initialement, ce coefficient a été évalué dans des tubes et des canaux ouverts (Aris 1956; Taylor 1954) puis dans des rivières (Antonopoulos et al. 2015; Ayyoubzadeh et al. 2004; Palancar et al. 2003; Sahin 2014) et des ruisseaux naturels (Etemad-Shahidi and Taghipour 2012). L'évaluation de ce coefficient dans des lits fixes a été aussi étudiée par un nombre important de chercheurs (Foumeny et al. 1992; Kehinde et al. 1983; Maier et al. 2003; Rastegar and Gu 2017; UJFALUDI 1986; Urban and Gomezplata 1969; WAKAO et al. 1975). Plusieurs techniques expérimentales et numériques ont été proposées pour évaluer le coefficient de dispersion (Foumeny et al. 1992; Kehinde et al. 1983; Maier et al. 2003; MAOUI and MANSOURI 2005; UJFALUDI 1986). Parmi elles, on trouve : la méthode des Moments, la méthode d'analyse de Fourier, la méthode d'évaluation de la fonction de transfert, la méthode d'acheminement (Routing method), la méthode de Fischer, la méthode numérique, la méthode analytique et les corrélations empiriques.

Les corrélations empiriques ont été développées à partir des données expérimentales en utilisant des paramètres mesurables tels que la vitesse moyenne et la hauteur (Delgado 2006; Fallico et al. 2012; Miyauchi and Kikuchi 1975; Rastegar and Gu 2017; UJFALUDI 1986). Les chercheurs ont constaté que plusieurs paramètres peuvent influencer sur la valeur de ce coefficient tels que :

- ✓ les propriétés du fluide (Delgado 2006; Fallico et al. 2012; UJFALUDI 1986) incluant la vitesse, la densité du fluide, la température du fluide.
- ✓ les propriétés d'adsorbant qui incluent la densité des particules, la distribution granulométrique.
- ✓ les configurations géométriques qui regroupent la longueur du lit et le diamètre du lit (Catchpole et al. 1996; Delgado 2006; Han et al. 1985).

Les effets de certains paramètres, tels que le débit, le diamètre de particules, la porosité et la densité du fluide, sur le coefficient D_L peuvent être étudiés expérimentalement, mais d'autres paramètres, comme la viscosité, ne peuvent pas l'être.

Dans cette partie d'étude, nous allons présenter en détail quelques méthodes utilisées pour déterminer ce coefficient dans le but de choisir celles qui sont le mieux adaptées à l'objectif de cette thèse.

3.2.1. Les corrélations de la littérature

Plusieurs chercheurs ont concentré leurs études sur l'évaluation de ce coefficient en utilisant soit leurs propres données ou bien des données expérimentales des travaux déjà réalisés. La plupart de ces études terminera ces travaux par proposer des corrélations empiriques comme l'étude de Coutelieris et Delgado (2012). Plusieurs études expérimentales ont été menées pour trouver des corrélations empiriques permettant de calculer le coefficient de dispersion hydrodynamique dans des milieux poreux et dans des lits fixes. Toutes ces corrélations ont été développées en variant la vitesse du fluide et la taille moyenne des grains. Généralement la plupart de ces corrélations relie le coefficient de dispersion à un paramètre adimensionnel tel que le nombre de Péclet ou le nombre de Reynolds. Dans ce travail quatorze formules ont été recensées :

➤ Corrélation de Taylor (1954)

Taylor (1954), est le premier à exprimer le coefficient de dispersion longitudinal dans un tube capillaire par une relation empirique. Pour des faibles valeurs de vitesse, où la diffusion moléculaire transversale est le phénomène dominant, Taylor a relié la dispersion aux trois paramètres suivants : la vitesse moyenne dans le capillaire, le rayon du capillaire et le coefficient de diffusion moléculaire (Bear 1972) :

$$D_L = \frac{u^2 R'^2}{48 D_{mol}} \quad (3.7)$$

Avec:

R' : Rayon du capillaire, [L].

Cette relation est basée sur les hypothèses suivantes:

- ✓ Profil de vitesse parabolique.

- ✓ Le temps de parcours moyen dans le capillaire est court.
- ✓ Le temps de transfert est long.
- ✓ Le coefficient de diffusion est constant, ne varie pas avec la concentration.

Cette relation est valable sous la condition :

$$\frac{4L'}{R} \gg \frac{u R'}{D_{mol}} \gg 6.9 \quad (3.8)$$

Où :

L' : La longueur du capillaire, [L].

➤ **Corrélation d'Aris (1956)**

Aris (1956) a étudié la dispersion dans un tube de section circulaire pour des nombres de Péclet très inférieurs au rapport $(4L'/D_{mol})$. Il a supposé que la vitesse du fluide diminue le long de tube et que le coefficient de dispersion longitudinal s'approchera du coefficient de diffusion. Aris (1956) a développé la relation du coefficient de dispersion en calculant la variance de la distribution normale d'un soluté autour de son centre de masse et a trouvé que ce coefficient était proportionnel à la somme du coefficient de diffusion moléculaire et de dispersion longitudinal développé par Taylor, coefficient de diffusion apparent :

$$D_L = D_{mol} + \frac{u^2 R'^2}{48D_{mol}} \quad (3.9)$$

Cette corrélation montre que la dispersion est additive à la diffusion. La constante de proportionnalité $\left(\frac{1}{48}\right)$ dépend du type de distribution initiale du soluté, distribution constante, et du type d'écoulement. Par exemple, pour un écoulement piston cette constante est nulle et le coefficient de dispersion est égal au coefficient de diffusion moléculaire (Logan 2012).

Aris (1965) a généralisé son expression pour un tube capillaire de section quelconque :

$$D_L = D_{mol} + \frac{\kappa u^2 R'^2}{D_{mol}} \quad (3.10)$$

Où :

κ : est une constante qui dépend de la géométrie de la section d'écoulement
 $(\frac{1}{48} < \kappa < \frac{5}{12})$.

➤ **Corrélation de Blackwell et al (1959)**

Les résultats expérimentaux obtenus par Blackwell et (1959) lors de l'étude de la dispersion d'un soluté dans des lits de sable ont les permis de développer une équation empirique qui relie le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal à un nombre adimensionnel, le nombre de Péclet moléculaire (Logan 2012):

$$\frac{D_L}{D_{mol}} = 8.8 Pe_m^{1.17} \quad (3.11)$$

Avec:

Pe_m : Le nombre de Péclet moléculaire, $Pe_m = \frac{v d_p}{D_{mol}}$.

v : Vitesse interstitielle, [L/T].

d_p : Diamètre moyen de particule, [L].

Cette corrélation est valable pour un nombre de Pe_m supérieur à 0.5.

➤ **Corrélation de Saffman (1960)**

Probablement l'un des travaux les plus intéressants dans le domaine de dispersion est le travail de Saffman (1960). Ce travail analyse en détail la dispersion en milieu poreux en modélisant le milieu poreux par des tubes capillaires orientés de manière aléatoire. Pour des valeurs de Péclet diffusional, Pe'_m , très supérieures à 1, Saffman (1960) a proposé la corrélation suivante (Coutelieris and Delgado 2012) :

$$\frac{D_L}{D_{LDif}} = \frac{Pe'_m}{6} \left[\ln \left(\frac{3}{2} \tau Pe'_m \right) - \frac{1}{4} \right] \quad (3.12)$$

Avec:

Pe'_m : Nombre de Péclet diffusional, $Pe'_m = \frac{v d_p}{D_{LDif}}$.

➤ **Corrélation de Hiby (1962)**

Hiby (1962) a étudié la dispersion dans un lit de billes de verre. Il a développé une corrélation empirique qui relie le coefficient de dispersion au nombre de Péclet moléculaire comme suit (Logan 2012):

$$\frac{D_L}{D_{mol}} = 0.67 + \frac{0.65 Pe_m}{1 + 6.7 Pe_m^{-1/2}} \quad (3.13)$$

Cette corrélation est applicable pour un nombre de Péclet moléculaire variant entre 10^{-2} et 10^{+2} .

➤ **Corrélation de Rumer (1962)**

Rumer (1962) a étudié expérimentalement le transport unidimensionnel du NaCl, traceur inerte, à travers les graviers de quartz et les billes de verre. L'analyse des résultats expérimentaux permet à Rumer de développer une nouvelle corrélation empirique pour calculer le D_L . L'équation générale qui relie ce coefficient à la vitesse est donnée par (Batu 2006):

$$D_L = D_{LDif} + \alpha_L v^m \quad (3.14)$$

Où:

m : est un exposant, pour un milieu poreux donné m est un constant.

α_L : Dispersivité intrinsèque du milieu poreux dans la direction longitudinale, [L].

La dispersivité intrinsèque est considérée comme une valeur caractéristique du milieu, exprimée en cm si $m=1$, et varie en fonction de la porosité. Elle est souvent supposée constante à travers le milieu. Elle dépend de l'échelle d'observation : au laboratoire, les valeurs de dispersivité varient entre 1 et 10 cm ; sur le terrain les valeurs de α_L varient de 1 à plus de 1000m (Besnard 2003). En milieu poreux formé par des grains sphériques, α_L est d'environ deux fois le diamètre moyen des grains (Villiermaux 1993) et pour des valeurs de Péclet dynamique de grains égale à 0.5 elle est de l'ordre du diamètre des particules (Fried and Combarous 1971). α_L est obtenue en utilisant soit la méthode des moments, moyens numériques ou les solutions analytiques des équations ADE.

➤ **Corrélation de Harleman et al (1963)**

Harleman et al (1963) ont réalisé une série d'expériences sur des lits fixes contenant du sable et des billes de plastique pour évaluer le coefficient de dispersion longitudinal. Ils

ont corrélé ce coefficient au nombre de Reynolds et trouvé pour le sable les deux corrélations suivantes (Logan 2012):

$$\frac{D_L}{\vartheta} = 0.9 Re_{50}^{1.2} \quad (3.15)$$

$$\frac{D_L}{\vartheta} = 83 Re_k^{1/2} \quad (3.16)$$

Avec:

Re_{50} : Nombre de Reynolds calculé en fonction du diamètre moyen des grains,

$$Re = \frac{u d_{50}}{\vartheta}.$$

Re_k : Nombre de Reynolds calculé en fonction de la perméabilité moyenne,

$$Re = \frac{u k^{1/2}}{\vartheta}.$$

k : Perméabilité d'un milieu poreux, [L^2].

ϑ : Viscosité cinématique du fluide, [L^2/T].

Pour les billes en plastique, Harleman *et al.* ont développé des corrélations empiriques similaires à celles obtenues dans le cas du sable mais avec une différence au niveau des constantes. Pour la première corrélation la constante 0.9 sera remplacée par 0.66 et pour la deuxième constante on utilise 54 à la place de 83 (Logan 2012).

➤ Corrélation de Pfannkuch (1963)

Selon la valeur du Péclet moléculaire, selon le régime d'écoulement et pour un milieu poreux non consolidé, Pfannkuch (1963) a proposé les trois corrélations suivantes (Hayot 1992):

1. Diffusion moléculaire pure, $Pe_m < 6$: $\frac{D_L}{D_{mol}} = 0.67$

2. Dispersion mécanique prédominante, $6 < Pe_m < 260$:

$$\frac{D_L}{D_{mol}} = 0.67 + 0.5 (Pe_m)^{1.2}$$

3. Dispersion mécanique pure, $Pe_m > 260$: $\frac{D_L}{D_{mol}} = 1.8 Pe_m$.

➤ **Corrélation de Coats et Smith (1964)**

Coats et Smith (1964) ont étudié la dispersion dans un milieu poreux non consolidé. Ils ont développé la corrélation suivante (Hayot 1992):

$$D_L = 1.75 v d_p \quad (3.17)$$

L'intervalle d'applicabilité de cette corrélation est de : $2 < Pe_m < 50$.

➤ **Corrélation de Bear (1972)**

Les travaux de Pfannkuch (1963), Coats et Smith (1964) ont montré que le coefficient de dispersion hydrodynamique n'est pas constant et varie linéairement avec la vitesse d'écoulement et la dispersivité. Cette linéarité a été justifiée par l'hypothèse que la vitesse des pores n'influe pas sur la géométrie de l'eau qui remplit les pores. D'après ces études Bear (1972) a proposé la corrélation suivante:

$$D_L = v \alpha_L \quad (3.18)$$

➤ **Corrélation de Koch et Brady (1985)**

Koch et Brady (1985) ont montré que le rapport $\left(\frac{D_L}{D_{LDif}}\right)$ dépend seulement du produit de deux grandeurs adimensionnelles qui sont le nombre de Reynolds, Re , et le nombre de Schmidt, Sc . Ils ont dérivé une relation analytique pour le coefficient de dispersion longitudinal pour des valeurs de Péclet diffusionnel, Pe'_m , très supérieures à un (Coutelieris and Delgado 2012):

$$\frac{D_L}{D_{LDif}} = 1 + \frac{3 Pe'_m}{4} + \frac{\pi^2}{6} (1 - \varepsilon) \frac{Pe'_m}{2} \ln\left(\frac{Pe'_m}{2}\right) \quad (3.19)$$

➤ **Corrélation de Fetter (1990)**

Fetter (1990) a utilisé les données expérimentales de Carberry et Bretton (1958), Raimondi et al (1959), Blackwell et al (1959) et Rosenberg (1956) pour développer une nouvelle expression du coefficient de dispersion longitudinal. Il a trouvé la corrélation suivante (Coutelieris and Delgado 2012):

$$\frac{D_L}{D_{LDif}} = 1 + 1.75 Pe'_m \quad (3.20)$$

Cette corrélation est valable pour : $Pe'_m < 50\tau$

➤ **Corrélations de Sahimi et Marsily (1995)**

Selon le type de régime d'écoulement, Sahimi et Marsily (1995) ont proposé les trois corrélations suivantes (Coutelieris and Delgado 2012):

1. *Diffusion moléculaire pure*, $Pe_m < 0.3$: $\frac{D_L}{D_{mol}} = \frac{1}{\tau}$
2. *La dispersion mécanique prédominante*, $5 < Pe_m < 300$: $\frac{D_L}{D_{mol}} = \frac{1}{\tau} + 0.5 Pe_m^{1.2}$
3. *Dispersion mécanique pure*, $300 < Pe_m < 10^5$: $\frac{D_L}{D_{mol}} = \frac{1}{\tau} + (1.8 \pm 0.4) Pe_m$.

Dans cette gamme de variation de Pe_m l'effet de la diffusion moléculaire est négligeable.

➤ **Corrélations de Coutelieris et Delgado (2012)**

Dans le cas d'un écoulement d'un fluide dans un milieu poreux, Coutelieris et Delgado (2012) ont proposé les corrélations suivantes (Coutelieris and Delgado 2012):

1. *Régime de diffusion* ($Pe_m < 0.1$): $\frac{D_L}{D_{LDif}} = 1$.
2. *Régime de diffusion prédominant* ($0.1 < Pe_m < 4$): $\frac{D_L}{D_{LDif}} = \frac{Pe'_m}{0.8/Pe'_m + 0.4}$.
3. *Dispersion mécanique prédominante* ($4 < Pe_m$ et $Re < 10$): $\frac{D_L}{D_{LDif}} = \frac{Pe'_m}{\sqrt{18 Pe_m^{-1.2} + 2.35 Sc^{-0.38}}}$, $Re = \frac{\rho u d_p}{\mu}$, $Sc = \frac{\mu}{\rho D_{mol}}$.

Où :

ρ : Masse volumique du fluide, $[M/L^3]$.

μ : Viscosité dynamique du fluide, $[M/L T]$.

4. *Dispersion mécanique pure* ($Pe_m < 10^6$ et $Re > 10$): $\frac{D_L}{D_{LDif}} = \frac{Pe'_m}{25 Sc^{1.14}/Pe'_m + 0.5}$
5. *Dispersion hors du domaine de Darcy* ($Pe_m > 10^6$): $\frac{D_L}{D_{LDif}} = \frac{Pe'_m}{2}$

Remarque :

Toutes ces équations empiriques doivent être utilisées avec prudence et dans les mêmes conditions que celles pour lesquelles elles ont été développées. Les plus utilisées

parmi sont la corrélation proposée par Bear (1972) et la corrélation de Koch et Brady (1985) (Coutelieris and Delgado 2012).

3.2.2. Méthode graphique basée sur les données expérimentales

Cette méthode a été considérée comme la meilleure méthode utilisée pour évaluer D_L car elle donne des valeurs de D_L qui reflètent le vrai comportement d'un polluant dans les milieux poreux.

Le paramètre D_L peut être mesuré en utilisant le profil de concentration expérimental qui décrit le déplacement d'un soluté du point d'entrée jusqu'au point de mesure de concentration à un temps fixe et pour une injection échelon. En se basant sur la solution analytique de l'équation de transport, la solution est une fonction de distribution normale caractérisée par une moyenne et un écart type (Sahimi 2011). En utilisant les expressions de ces deux grandeurs, Fried et Combarous (1971) ont trouvé que la zone de transition, $w = 2\sigma = 2\sqrt{2D_L t} = z_{0.16} - z_{0.84}$, située entre les points d'injection et d'observation, est définie comme la différence entre la valeur de z à $\frac{C}{C_0} = 0.16$ et à $\frac{C}{C_0} = 0.84$ (figure 3.2):

$$D_L = \frac{(z_{0.16} - z_{0.84})^2}{8t} \quad (3.21)$$

Avec :

$z_{0.16}$ et $z_{0.84}$: Les distances nécessaires pour laquelle la concentration réduite atteint les valeurs 0.16 et 0.84.

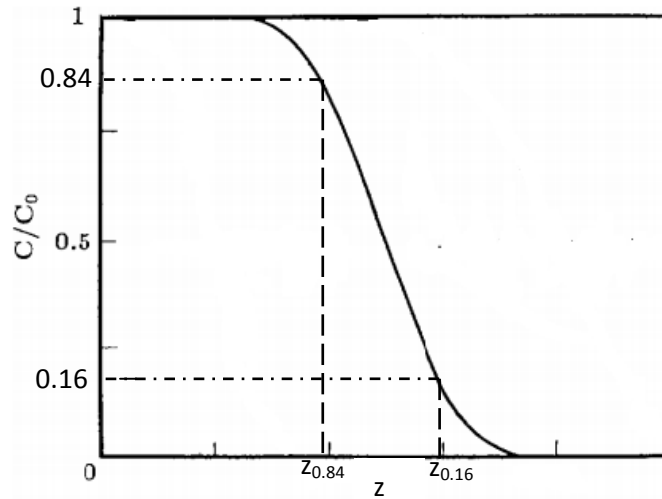


Figure 3.2: Détermination de D_L à partir du profil de concentration.

Dans certain cas il est facile de fixer z , par exemple l'extrémité du milieu, et de mesurer la concentration en fonction du temps. En se basant sur cette représentation (figure 3.3), sur la solution analytique et sur la définition de la fonction d'erreur complémentaire, l'expression du coefficient de dispersion longitudinal est donnée en fonction de la vitesse moyenne :

$$D_L = \frac{1}{8} \left[\frac{z-ut_{0.16}}{\sqrt{t_{0.16}}} - \frac{z-ut_{0.84}}{\sqrt{t_{0.84}}} \right]^2 \tag{3.22}$$

Avec :

$t_{0.16}$ et $t_{0.84}$: Les temps nécessaires pour laquelle la concentration réduite atteint les valeurs 0.16 et 0.84.

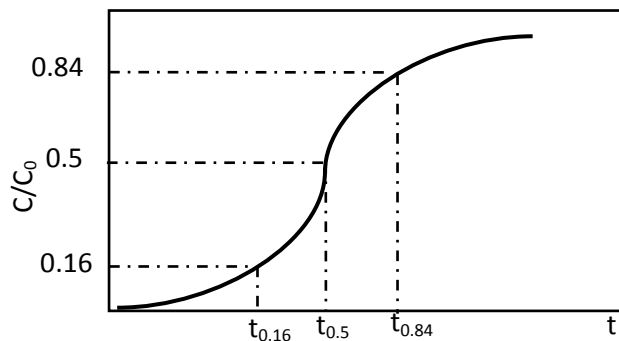


Figure 3.3 : Détermination de D_L à partir du front de concentration.

Si la distance entre les points d'injection et d'observation, $t_{0.16}$ et $t_{0.84}$, est très petite par rapport à la zone de transition, la relation (3.22) peut être remplacée par l'équation suivante :

$$D_L = \frac{u^2}{8 t_{0.5}} [t_{0.84} - t_{0.16}]^2 \quad (3.23)$$

Avec :

$t_{0.5}$: Le temps nécessaire pour lequel la concentration réduite atteint la valeur 0.5.

Brigham et al (1961) ont développé une méthode pratique pour estimer D_L en mesurant les compositions du fluide à l'extrémité de la colonne. En traçant dans un papier de probabilité arithmétique la variation de λ_p , ($\lambda_p = (V/V_c - 1)/\sqrt{V/V_c}$), en fonction du pourcentage de soluté (figure 3.4) et en utilisant la relation de Brigham et al (1961), équation (3.24), on obtient la valeur de D_L (Sahimi 2011).

$$D_L = VL \left(\frac{\lambda_{p_{90}} - \lambda_{p_{10}}}{3.625} \right)^2 \quad (3.24)$$

Avec :

V : Volume du soluté injecté dans le milieu poreux, [L^3].

V_c : Volume de la colonne, [L^3].

$\lambda_{p_{10}}$ et $\lambda_{p_{90}}$: Les valeurs de λ_p lorsque le solvant contient 10% et 90% de fluide de déplacement.

Dans ce cas où la zone transition est définie comme la région entre les positions axiales de z à laquelle $C/C_0=0.1$ et 0.9 . La figure suivante donne une représentation schématique de la méthode.

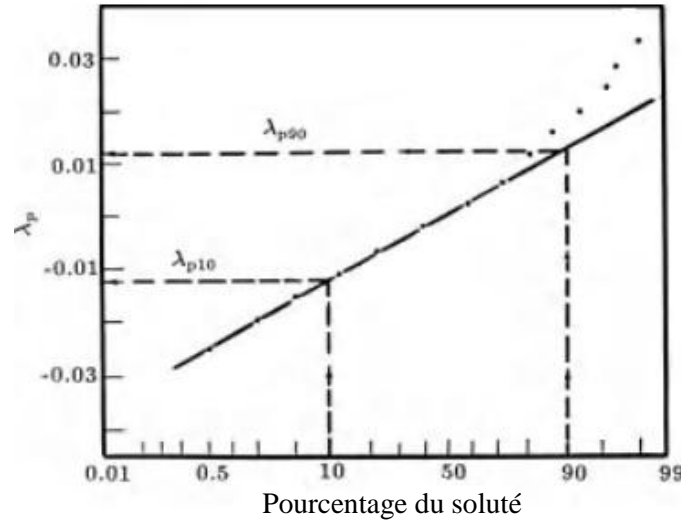


Figure 3.4 : Exemple de calcul de D_L à partir de la méthode de Brigham et al (1961) (Sahimi 2011).

3.2.3. Méthode analytique

Ogata et Banks (1961) ont montré que pour des valeurs de Péclet moléculaire supérieures à 100, l'advection est le phénomène dominant et le deuxième terme de l'équation (2.26) est négligeable devant le premier terme avec à une erreur inférieure à 5%. L'équation (2.26) s'écrit sous la forme :

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{z-ut}{\sqrt{4D_L t}} \right] \quad (3.25)$$

Cette dernière équation a été largement utilisée pour évaluer le coefficient de dispersion longitudinal. A l'extrémité de colonne (à $z=L$) et pour différents temps, le coefficient D_L peut être calculé selon l'expression :

$$D_L = \frac{1}{4t} \left(\frac{(L-ut)}{\operatorname{inerfc} \left(\frac{2C(L,t)}{C_0} \right)} \right)^2 \quad (3.26)$$

Où :

inerfc : L'inverse de la fonction d'erreur complémentaire.

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des méthodes proposées pour évaluer le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal à l'échelle de laboratoire. Ces méthodes seront par la suite testées dans le troisième chapitre pour évaluer les

coefficients de dispersion longitudinaux du chlorure de potassium et du phénol dans le charbon actif. Ceci a été réalisé en utilisant les percées expérimentales de Benmahdi (2019) qui a étudié la dispersion de ces deux solutés sur différents milieux poreux, homogène et hétérogène.

Chapitre IV

Conceptualisation, méthodologie et outils de calcul

CHAPITRE IV

CONCEPTUALISATION, METHODOLOGIE ET OUTILS DE CALCUL

Rappelons que l'objectif du présent travail est de revoir la modélisation de l'adsorption en colonne de laboratoire pour des milieux physiquement homogènes mais présentant une certaine distribution spatiale des propriétés chimiques. La démarche consiste en l'introduction de la distribution de l'hétérogénéité chimique dans l'équation d'advection-dispersion et l'étude elle-même consiste à en étudier les conséquences sur la dispersion globale de l'adsorbat dans le milieu poreux. Les résultats seront discutés dans l'objectif de répondre à la question centrale posée tout au début du manuscrit : « Est-ce que l'introduction de la distribution de l'hétérogénéité chimique dans l'équation d'advection-dispersion suffit à elle seule pour représenter l'étalement accru des courbes de percée de l'adsorbat ? Si non, quelle serait la valeur adéquate du coefficient de dispersion correspondant à l'adsorbat ? ».

Pour ce faire, et en respectant la démarche globale donnée à la fin du premier chapitre, il convient d'abord d'estimer les paramètres de transport et d'interaction à partir des expériences et de s'assurer de l'efficacité des outils de calcul. Par conséquent, on présente dans ce chapitre la conceptualisation détaillée du problème et la méthodologie détaillée de l'étape d'évaluation des outils et méthodes.

4.1. Conceptualisation du problème et hypothèses

On rappelle l'équation d'advection-dispersion décrivant l'adsorption en lit fixe (voir la partie (2.2)) :

$$u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} + \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (4.1)$$

Les processus microscopiques sont inclus dans le terme $\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t}$ qui souvent nécessite une seconde équation différentielle à l'échelle du VER hydrodynamique. Ce dernier, rappelons-le, est imposé par l'hydrodynamique, particulièrement par la dispersion hydrodynamique. Il est donc directement lié au coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal (axial). Sa valeur est déterminée par le transport d'un traceur de l'eau.

Pour représenter les effets de l'hétérogénéité chimique, il faut savoir que la variabilité des propriétés chimiques du milieu peut exister sur plusieurs niveaux. En effet, les propriétés chimiques, c'est-à-dire les sites actifs d'adsorption, présentent généralement une variabilité spatiale sur le même agrégat (ou encore le même grain), ou d'un agrégat à l'autre (ou encore d'un grain à un autre) (Appert-Collin et al. 1999; Benmahdi 2019; Benmahdi et al. 2020; Semra 2003). Cela rend le milieu plus ou moins hétérogène selon la distribution spatiale de l'activité. Cependant, la plupart des milieux adsorbants composés de grains ou d'agrégats similaires sont considérés homogènes, malgré une distribution de sites actifs sur le même grain tel le cas cité par Appert-Collin et al. (1999). On admet effectivement que les adsorbants sont chimiquement homogènes tant que la taille des grains reste beaucoup plus petite que celle du volume élémentaire représentatif du transport macroscopique. Dans le cas où la distribution des sites actifs n'est pas la même d'un grain à un autre, voire différente d'un VER hydrodynamique à un autre ou au sein même d'un VER hydrodynamique, le milieu est donc chimiquement hétérogène car le VER hydrodynamique n'est plus le lieu d'une valeur moyenne constante de l'activité du solide.

A l'instar de l'hétérogénéité physique, l'hétérogénéité chimique est représentée par une distribution spatiale de l'activité du milieu (des sites actifs). Cette distribution peut être continue ou discontinue, longitudinale ou transversale et longitudinale. Elle est cependant souvent considérée dans le sens de l'écoulement principal. On l'introduit dans l'équation de transport en multipliant le terme de l'accumulation en phase stationnaire à chaque position par la probabilité de rencontrer un site actif à cette position. L'équation s'écrit donc :

$$u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} + \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \Phi(z) \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_p(z,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (4.2)$$

Où :

$\Phi(z)$: La probabilité de rencontrer un site actif à la position z .

4.1.1. Modélisation de l'hétérogénéité

La littérature traitant de l'hétérogénéité chimique seule reste rare (l'étude d'Attinger et al. (1999); l'étude de Benmahdi (2019) ; l'étude de Bolster and Dentz (2012) ; l'étude de Bosma and van der Zee (1993) ; l'étude d'Espinoza et Valocchi (1997) ; l'étude de Metzger

et al. (1996) ; l'étude de Semra et al. (2008); l'étude de Zavala-Sanchez et al. (2007)). Elle concerne essentiellement la modélisation et seules quelques études comparent les résultats de la modélisation aux données expérimentales. Dans notre étude, il est alors question de compléter une étude expérimentale par un travail de modélisation dans le but d'estimer la dispersion d'un adsorbat en présence de l'hétérogénéité chimique.

L'étude expérimentale en question, menée par Benmahdi (2019), avait pour objectif de mettre en évidence une relation directe, et pouvant être isolée des autres effets, entre l'augmentation de la dimension représentant l'hétérogénéité chimique et l'augmentation de la dispersion globale (apparente) de l'adsorbat, traduite par l'augmentation de l'étalement de la courbe de percée. L'hétérogénéité chimique a consisté en une distribution artificielle et maîtrisée. Des colonnes de milieu hétérogènes ont été préparées en mélangeant deux types de grains de charbon actif granulaire, actif et non actif. Les grains actifs adsorbent le phénol par contre les grains non actifs ne l'adsorbent pas. Les propriétés physiques de ces grains sont similaires mais leur activité chimique est différente. Les grains non actifs ont été préparés en par saturation antérieure de phénol (non désorbable dans les conditions d'étude). L'hétérogénéité est alors obtenue en alternant des couches de grains actifs et des couches de grains non actifs (figure 4.1). Les couches des grains actifs sont appelées actives et les autres non actives. Les couches sont réparties de manière uniforme et transversale dans toute la colonne comme il est proposé par Espinoza and Valocchi (1997), Besnard (2003) et Semra (2003). Cette alternance des couches crée une distribution discontinue des sites actifs dans le milieu poreux à l'échelle de la colonne.

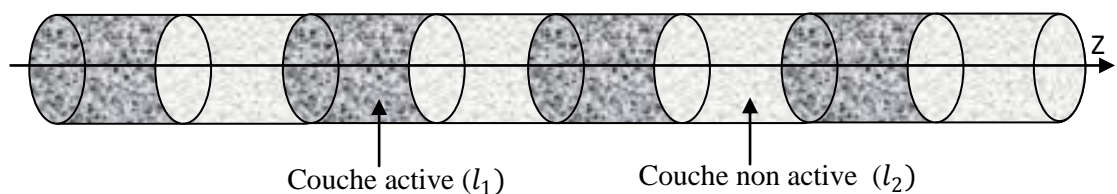


Figure 4.1 : Milieu hétérogène reparti en zone active et zone non active.

Avec :

l_1 : Epaisseur de la couche active, [L].

l_2 : Epaisseur de la couche non active, [L].

L'hétérogénéité chimique du milieu $\Phi(z)$ est une distribution de Bernoulli qui dépend de la position (Espinoza and Valocchi 1997). La distribution définit la probabilité de trouver un grain actif dans la direction de l'écoulement. Cette fonction ne prend que l'une des deux valeurs suivantes :

$\Phi(z) = 1$ avec une probabilité γ .

$\Phi(z) = 0$ avec une probabilité $(1 - \gamma)$.

Selon cette distribution la valeur moyenne de la distribution de probabilité γ est donnée par la relation suivante:

$$\gamma = \frac{l_1}{l_1 + l_2} \quad (4.3)$$

En fait, γ représente également le rapport massique moyen des grains actifs à la masse moyenne totale, en d'autres termes, pour le milieu, la capacité moyenne d'adsorption. Pour le même γ , c'est-à-dire à même capacité moyenne, plus les couches sont fines, plus elles sont nombreuses et proches les unes des autres et, donc, moins le milieu est hétérogène. Au contraire, plus les couches actives sont épaisses, moins elles sont nombreuses et éloignées les unes des autres, et plus le milieu est hétérogène. Par conséquent, on peut considérer l'épaisseur relative de la couche active par rapport à la longueur de la colonne comme le paramètre quantitatif de l'hétérogénéité, l_1/L . De plus, pour la même épaisseur de couche active, le nombre de couches actives augmente avec l'augmentation de γ . En fait, les couches sont plus nombreuses et plus proches les unes des autres pour des valeurs plus élevées de proportion moyenne de grains actifs que pour des valeurs plus faibles. Semra et al. (2008) ont indiqué que le nombre de zones actives contribue à l'hétérogénéité. Moins les zones actives sont nombreuses, plus le milieu est hétérogène et inversement. Cela signifie que $1/\gamma$ quantifie également l'hétérogénéité en plus du rôle de γ dans l'évaluation de la capacité moyenne.

4.1.2. Equation d'advection-dispersion hétérogène

L'adsorption du phénol sur les zones actives a été étudiée en milieu homogène. Elle est modélisée par une loi d'équilibre de Langmuir (Benmahdi 2019) :

$$S(z, t) = \frac{S_{max} K_l C(z, t)}{1 + K_l C(z, t)} \quad (4.4)$$

De plus, les expériences ont été réalisées dans les conditions de l'équilibre local, c'est-à-dire, que les processus de transfert de matières entre phases fluides sont négligeables. La concentration en phase stationnaire est alors proportionnelle à la concentration en phase solide proprement dite telle que :

$$C_p(z, t) = \rho \frac{S_{max} K_l C(z, t)}{1 + K_l C(z, t)} \quad (4.5)$$

On remplace l'équation (4.5) dans l'équation (4.2) on obtient :

$$u \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + \Phi(z) \rho S_{max} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) K_l \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C(z, t)}{1 + K_l C(z, t)} \right) = D_L \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (4.6)$$

Le terme $\Phi(z)$ présenté dans cette dernière équation indique que la capacité d'adsorption n'est pas la même en tout point du milieu. Bien que la distribution $\Phi(z)$ soit une distribution de probabilité, l'équation reste néanmoins déterministe, puisque la distribution est contrôlée, c'est-à-dire connue.

La résolution numérique de l'équation (4.6) est plus complexe que celle d'une équation non linéaire de la forme (2.8) dans le milieu homogène. En effet, en plus de la difficulté liée à la non linéarité engendrée par la nature de la loi d'équilibre d'adsorption, l'introduction de la distribution entraîne une difficulté supplémentaire.

4.2. Estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique

La résolution de l'équation (4.6) nécessite la connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption, des paramètres du transport et de la distribution de l'activité chimique du milieu en fonction de la position. Les paramètres de l'équilibre d'adsorption ont été déterminés expérimentalement (Benmahdi 2019), la distribution de l'activité est directement liée aux épaisseurs respectives des couches actives (voir la partie 4.1).

Le coefficient de dispersion longitudinal dans l'équation (4.6) est initialement considéré égal au coefficient de dispersion hydrodynamique. Il constitue malgré cela un paramètre pas facile à mesurer ni à calculer directement. D'après le chapitre 3, plusieurs méthodes empiriques permettent de le calculer mais dans des conditions bien précises et

pas toujours faciles à vérifier. Ainsi, son estimation, indispensable à la résolution de l'équation (4.6), constitue une étape importante de calcul.

Dans le travail de l'estimation de D_L , trois méthodes ont été comparées : la première étant la méthode graphique à partir des courbes expérimentales du transport du traceur inerte, le KCl ; la deuxième, basée sur l'application de quelques corrélations empiriques ; et enfin, la troisième, numérique, basée sur l'optimisation par la méthode des moindres carrés.

4.2.1. Solution analytique de transport de l'eau

Afin de s'assurer de l'adéquation du coefficient de dispersion hydrodynamique, l'on considère l'équation d'advection-dispersion pour un traceur de l'eau que l'on résout analytiquement (équation (2.1)).

Pour les conditions initiales et aux limites suivantes, la solution analytique de l'équation (2.1) est celle donnée par l'équation (2.26) :

$$\begin{aligned} C(z, 0) &= 0 & z \geq 0 \\ C(0, t) &= C_0 & t > 0 \\ \frac{\partial C(L, t)}{\partial z} &= 0 & t > 0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Pour calculer les concentrations à chaque position et à chaque temps, Ogata et Banks (1961) ont défini une nouvelle fonction qui est la fonction $EXF(A_i, D_i)$. Cette fonction est égale au produit de deux fonctions : la fonction exponentielle $\exp(A_i)$ et la fonction d'erreur complémentaire $\operatorname{erfc}(D_i)$:

$$EXF(A_i, D_i) = \exp(A_i) \operatorname{erfc}(D_i) \quad (4.8)$$

L'équation (2.26) devient donc :

$$C(z, t) = \frac{1}{2} (EXF(A_1, D_1) + EXF(A_2, D_2)) \quad (4.9)$$

Selon les valeurs de A_i et D_i , plusieurs conditions ont été testées afin de calculer les valeurs exactes de $EXF(A_i, D_i)$ (Ogata and Banks 1961):

1. Première condition : $0 < D_i < 3$

$$EXF(A_i, D_i) = \exp(A_i - D_i^2) (a_1 \tau + a_2 \tau^2 + a_3 \tau^3 + a_4 \tau^4 + a_5 \tau^5) \quad (4.10)$$

Avec:

$$\tau = \frac{1}{1+0.3275911 D_i}$$

$$a_1 = 0.2548296, a_2 = -0.2844967, a_3 = 1.421414, a_4 = -1.453152,$$

$$a_5 = 1.061405, a_4 = -1.453152, a_5 = 1.061405.$$

2. Deuxième condition : $D_i > 3$

$$\text{EXF}(A_i, D_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(A_i - D_i^2) / (D_i + 0.5 / (D_i + 1 / (D_i + 1.5 / (D_i + 2.5 / (D_i + 1))))))$$

(4.11)

3. Troisième condition : $D_i < 0$

$$\text{EXF}(A_i, D_i) = 2 \exp(A_i) - \text{EXF}(A_i, -D_i) \quad (4.12)$$

4. Quatrième condition : $|A_i| > 170$ et $D_i \leq 0$

$$\text{EXF}(A_i, D_i) = 0 \quad (4.13)$$

5. Cinquième condition : $|A_i - D_i^2| > 170$ et $D_i > 0$

$$\text{EXF}(A_i, D_i) = 0 \quad (4.14)$$

Selon ces conditions le programme de résolution analytique suit l'organigramme présenté dans l'annexe A.

4.2.2. Estimation du D_L par la méthode graphique basée sur des mesures de la concentration

A l'extrémité de la colonne, le coefficient de dispersion hydrodynamique s'écrit sous la forme suivante :

$$D_L = \frac{1}{8} \left(\frac{L-ut_{0.16}}{\sqrt{t_{0.16}}} - \frac{L-ut_{0.84}}{\sqrt{t_{0.84}}} \right)^2 \quad (4.15)$$

4.2.3. Estimation du D_L par les corrélations empiriques

Les différentes expressions empiriques décrivant le coefficient de dispersion hydrodynamique ont été présentées à la partie (3.2.1). Cette recherche bibliographique nous a permis de sélectionner les corrélations de D_L les plus pertinentes et les plus adaptées à notre étude. Le choix des corrélations est essentiellement basé sur le domaine

d'application. Les relations choisies sont données au tableau suivant ainsi que leurs conditions d'utilisations.

Tableau 4.1: Equations empiriques utilisées pour estimer le coefficient de dispersion hydrodynamique.

Auteurs	Correlation	Condition
Blackweel et al (1959)	$D_L = 8.8 D_{mol} Pe_m^{1.17}$	$Pe_m > 0.5$
Pfannkuch (1963)	$D_L = 1.8 D_{mol} Pe_m$	$Pe_m > 260$
Bear (1972)	$D_L = v\alpha_L$	No condition

4.2.4. Optimisation du D_L par la méthode des moindres carrés

Parmi les méthodes d'optimisation les plus utilisées pour l'estimation des paramètres d'un système, on trouve la méthode des moindres carrés. C'est une méthode itérative qui consiste à minimiser la différence entre les valeurs calculées et les valeurs observées jusqu'à ce que cette différence soit égale ou inférieure à une certaine valeur, la précision désirée. Cette différence est connue sous le nom de fonction objectif. Elle est calculée à chaque itération. Utilisant cette méthode, le coefficient de dispersion hydrodynamique est optimisé en simulant les courbes de percée expérimentales obtenues par Benmahdi (2019) pour le traceur inerte par la solution analytique, équation (2.26). La procédure suivie afin de prédire ce paramètre est la suivante:

- Initialiser la valeur de D_L .
- Calcul des concentrations à la sortie de colonne, $C(L, t)$, en utilisant l'équation (2.26).
- Calcul des fonctions objectifs, $f(L, t) = C(L, t) - C_{Exp}(L, t)$, où $C_{Exp}(L, t)$ sont les concentrations expérimentales mesurées à la sortie de colonne.
- Calcul de l'erreur, $e = \frac{S}{N_{Exp}} = \frac{\sum_i^N (C - C_{Exp})^2}{N_{Exp}}$, où S est la somme quadratique et N_{Exp} est le nombre de points expérimentaux.
- Test de l'erreur : si $e \leq \varphi$ alors conservation de la valeur de D_L optimisé. sinon répétition des étapes précédentes par l'introduction de nouvelle(s) valeur(s) de D_L jusqu'à vérification de $e \leq \varphi$ (φ : une valeur infinitésimale).

4.2.5. Critère de Performance (DR)

La performance des méthodes expérimentale et empirique sera évaluée par rapport à celle de la méthode d'optimisation grâce au rapport de divergence qui mesure l'erreur relative et qui est défini comme suit (White et al. 1973) :

$$DR = \log \frac{D_{L_p}}{D_{L_p'}} \quad (4.16)$$

Avec :

DR: Rapport de divergence.

D_{L_p} : Coefficient de dispersion estimé par la méthode expérimentale ou bien par les corrélations empiriques, [L^2/T].

$D_{L_p'}$: Coefficient de dispersion estimé par la méthode des moindres carrés, [L^2/T].

La mesure de la performance consiste à comparer les valeurs calculées de *DR* à zéros.

4.3. Choix des méthodes de résolution

4.3.1. Choix de la méthode de discrétisation

Cette étude qui consiste essentiellement en l'optimisation du coefficient de dispersion axial d'un adsorbat dans le cas de milieux chimiquement hétérogènes repose en grande partie sur le choix adéquat des méthodes de discrétisation et de résolution numérique de l'équation (4.6). En effet, le fait de devoir comparer des résultats de simulation (donc de la résolution numérique de l'équation issue de la modélisation) à des résultats expérimentaux nous a fait faire face à de faits inattendus et, à notre connaissance, non rapportés par la littérature des méthodes numériques de résolution des équations différentielles non linéaires.

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre un, il existe une infinité des méthodes de discrétisation des équations d'advection -dispersion et chacune possède un certain nombre d'avantages et d'inconvénients. Cependant, seules trois méthodes seront évaluées, celles qui sont les plus couramment utilisées : la méthode des différences finies, la méthode des éléments finis et la méthode des volumes finis. Ces trois méthodes

numériques consistent à transformer les problèmes continus en problèmes discrets, et ce en deux étapes : la *discrétisation du domaine* et la *discrétisation de l'équation*.

1. Résolution par la méthode des différences finies

L'approche la plus simple et la plus utilisée pour discrétiser l'équation d'advection dispersion, équation (2.1), est l'approche de différences finies. Cette approche est basée sur les étapes suivantes:

➤ **Discrétisation du domaine**

- ✓ *Discrétisation suivant la position* : Le domaine d'étude (le milieu) est discrétisé comme suit :



Figure 4.2 : Domaine discrétisé selon la méthode des différences finies.

Avec : i : L'indice de l'espace, Δz : Le pas de l'espace, $\Delta z = \frac{L}{IL-1}$ et IL : Le nombre total de points suivant la position.

- ✓ *Discrétisation suivant le temps* :

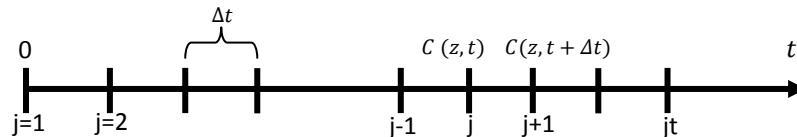


Figure 4.3 : Temps discrétisé selon la méthode des différences finies.

Avec : j : L'indice du temps, Δt : Le pas du temps, $\Delta t = \frac{t^*}{jt-1}$, jt : Le nombre total des points suivant le temps et t^* : Le temps nécessaire pour atteindre la condition de saturation du milieu poreux.

➤ **Discrétisation de l'équation différentielle et résolution**

Le schéma centré est le schéma le plus couramment utilisé pour résoudre ce type d'équation. Dans ce cas, les termes de l'équation (2.1) sont remplacés par les équations suivantes :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} = \frac{C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}}{\Delta z^2} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{2 \Delta z} \quad (4.19)$$

On remplace les équations (4.17), (4.18) et (4.19) dans l'équation (2.1) on obtient :

$$\left(1 + 2 \frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2}\right) C_i^{j+1} = \left(\frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2} - \frac{u \Delta t}{2 \Delta z}\right) C_{i+1}^{j+1} + \left(\frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2} + \frac{u \Delta t}{2 \Delta z}\right) C_{i-1}^{j+1} + C_i^j \quad (4.20)$$

On peut récrire cette dernière équation sous la forme :

$$a_i C_i^{j+1} = b_i C_{i+1}^{j+1} + d_i C_{i-1}^{j+1} + e_i \quad (4.21)$$

Plusieurs méthodes sont proposées pour résoudre ce type d'équation, systèmes linéaires, parmi lesquelles on trouve les méthodes directes basées sur la décomposition LU, et les méthodes indirectes comme la méthode de Gauss-Seidel et l'algorithme de Thomas. Dans ce cas on a choisi l'algorithme de Thomas qui est un algorithme très efficace. Cet algorithme est basé sur la relation de récurrence suivante (Patankar 2018) :

$$C_i^{j+1} = P_i C_{i+1}^{j+1} + Q_i \quad (4.22)$$

Où :

$$P_i = \frac{b_i}{a_i - d_i P_{i-1}} \quad (4.23)$$

$$Q_i = \frac{d_i Q_{i-1} + e_i}{a_i - d_i P_{i-1}} \quad (4.24)$$

Les étapes de calculs des concentrations selon cet algorithme sont les suivantes :

- ★ Calcul au temps $t = 0 + \Delta t$:

- Les constantes : a_i, b_i, d_i, e_i .
 - Les P_1 et Q_1 selon les relations suivantes : $P_1 = \frac{b_1}{a_1}$ et $Q_1 = \frac{e_1}{a_1}$.
 - Les P_i et Q_i selon les relations (4.23) et (4.24).
 - Les concentrations C_i selon la relation (4.22).
- ★ Calcul des concentrations au temps $t = t + \Delta t$ en répétant les mêmes étapes citées précédemment.

a) Discrétisation des conditions initiales et des conditions aux limites

✓ Condition initiale :

$$j = 1 \quad C(i, 1) = 0 \quad 2 < i < IL \quad (4.25)$$

✓ Condition aux limites :

$$\begin{cases} i = 1, & C(1, j) = C_0 \\ i = IL, & C(IL, j) = C(IL - 1, j) \end{cases} \quad 1 < j < jt \quad (4.26)$$

2. Résolution par la méthode des volumes finis

➤ **Discrétisation du domaine**

Cette méthode consiste à diviser le domaine de calcul en un nombre fini de volumes. La discrétisation du domaine selon cette méthode est présentée dans la figure suivante :

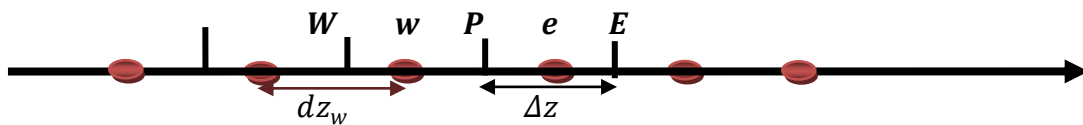


Figure 4.4 : Domaine discrétisé selon la méthode des volumes finis.

● : Représente les nœuds (P, W 'ouest', E 'est').

| : Représente les faces (w, e).

✓ Nombre de nœuds :

$$NL = \frac{L}{\Delta z} + 2 \quad (4.27)$$

NL : Le nombre total des nœuds.

- Discrétisation du domaine selon le temps :

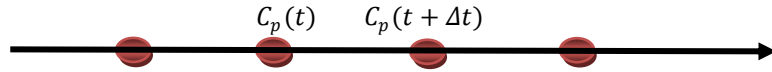


Figure 4.5 : Temps discrétisé selon la méthode des volumes finis.

- **Discrétisation de l'équation différentielle et résolution**

Pour résoudre numériquement l'équation (2.1) selon la méthode des volumes finis on l'intègre sur un volume de contrôle autour du nœud P entre les faces w et e :

$$D_L \int_w^e \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} dV = u \int_w^e \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} dV + \int_w^e \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} dV \quad (4.28)$$

Et comme l'écoulement est unidirectionnel, l'équation s'écrit comme suit :

$$D_L \int_w^e \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} dz = u \int_w^e \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} dz + \int_w^e \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} dz \quad (4.29)$$

Pour intégrer cette dernière équation on le met sous forme d'une somme d'intégrales : $I_1 = I_2 + I_3$

- **Terme I_1 :**

$$I_1 = D_L \int_w^e \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} dz = D_L \left[\frac{dC}{dz} \Big|_e^{j+1} - \frac{dC}{dz} \Big|_w^{j+1} \right] \quad (4.30)$$

Avec:

$$\frac{dC}{dz} \Big|_e^{j+1} = \frac{C_E^{j+1} - C_P^{j+1}}{dz_e} \quad (4.31)$$

$$\frac{dC}{dz} \Big|_w^{j+1} = \frac{C_P^{j+1} - C_W^{j+1}}{dz_w} \quad (4.32)$$

On pose : $dz_e = dz_w = \Delta z$.

Après réarrangement, l'intégrale I_1 s'écrit sous la forme suivante :

$$I_1 = \frac{D_L}{\Delta z} (C_E^{j+1} - 2C_P^{j+1} + C_W^{j+1}) \quad (4.33)$$

- **Terme I_2 :**

$$I_2 = u \int_w^e \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} dz = u (C_e^{j+1} - C_w^{j+1}) \quad (4.34)$$

Avec :

$$\begin{cases} C_e^{j+1} = \frac{C_E^{j+1} + C_P^{j+1}}{2} \\ C_w^{j+1} = \frac{C_P^{j+1} + C_W^{j+1}}{2} \end{cases} \quad (4.35)$$

L'intégrale I_2 devient :

$$I_2 = \frac{u}{2} (C_E^{j+1} - C_W^{j+1}) \quad (4.36)$$

• **Terme I_3 :**

$$I_3 = \int_w^e \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} dz = \frac{C_P^{j+1} - C_P^j}{\Delta t} \Delta z \quad (4.37)$$

En remplaçant les équations (4.33), (4.36) et (4.37) dans l'équation (2.1) on trouve :

$$\left(1 + 2 \frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2}\right) C_P^{j+1} = \left(\frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2} - \frac{u \Delta t}{2 \Delta z}\right) C_E^{j+1} + \left(\frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2} + \frac{u \Delta t}{2 \Delta z}\right) C_W^{j+1} + C_P^j \quad (4.38)$$

Pour résoudre cette dernière équation on a aussi utilisé l'algorithme de Thomas.

a) Discrétisation des conditions aux limites

Pour trouver la concentration au premier nœud et au dernier nœud on a intégré l'équation (2.1) au tour de ces nœuds :

$$P = 1, \quad \left(1 + \frac{u \Delta t}{2 \Delta z} + \frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2}\right) C_P^{j+1} = \left(\frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2} - \frac{u \Delta t}{2 \Delta z}\right) C_E^{j+1} + C_P^j + \frac{u \Delta t C_0}{\Delta z} \quad (4.39)$$

$$P = NL, \quad \left(1 + \frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2}\right) C_P^{j+1} = \left(\frac{D_L \Delta t}{\Delta z^2} + \frac{u \Delta t}{2 \Delta z}\right) C_W^{j+1} + C_P^j \quad (4.40)$$

3. Résolution par la méthode des éléments finis

➤ **Discrétisation du domaine**

Notre colonne est discrétisée en n éléments où chaque élément à deux nœuds :

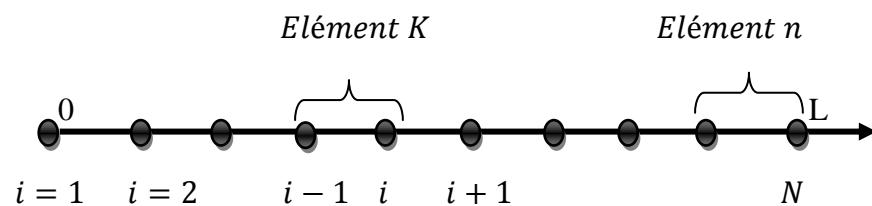


Figure 4.6 : Discrétisation du domaine selon la méthode des éléments finis.

La description du maillage se fait selon les deux tableaux suivants:

Tableau 4.2 : Tableau des connectivités

Elément	Nœud 1 (début)	Nœud 2 (fin)
1	1	2
2	2	3
3	3	4
·	·	·
·	·	·
N	N-1	N

Tableau 4.3 : Tableau des coordonnées

Nœud	Coordonnée (Z)
1	0
2	$z_1 + \Delta z$
3	$z_2 + \Delta z$
·	·
·	·
N	$z_{N-1} + \Delta z$

Avec : N : Nombre de nœuds du maillage, n : Nombre d'éléments et z_i : Coordonnées de nœud i.

➤ **Représentation local du champ de concentrations**

Pour un élément à deux nœuds, la concentration dans l'élément (e), $C^e(z, t)$, s'écrit sous la forme suivante :

$$C^e(z, t) = [N_1^e(z) \ N_2^e(z)] \begin{Bmatrix} C_1^e(t) \\ C_2^e(t) \end{Bmatrix} \tag{4.41}$$

Où :

$N_i^e(z)$: Les fonctions d'interpolation élémentaires, $N_i^e(z) = \prod_{j \neq i}^{n^e} \frac{z - z_j}{z_i - z_j}$.

$[N^e(z)]$: La matrice d'interpolation élémentaire.

$\{C^e(t)\}$: Le vecteur de concentration qui regroupe les concentrations des nœuds de l'élément (e).

n^e : est le nombre de nœuds de l'élément (e).

Donc la solution approchée sur un élément e s'écrit comme suit:

$$C^e(z, t) = \langle N^e(z) \rangle \{C^e(t)\} \tag{4.42}$$

➤ **Représentation global du champ de concentrations**

Sur l'ensemble du domaine, L, la concentration $C(Z, t)$ a pour expression :

$$C(z, t) = [N_1(z) \dots N_i(z) \dots N_N(z)] \begin{Bmatrix} C_1(t) \\ \vdots \\ C_i(t) \\ \vdots \\ C_N(t) \end{Bmatrix} \quad (4.43)$$

Où :

$N_i(z)$: Fonction d'interpolation.

$[N(z)]$: Matrice d'interpolation.

$\{C(t)\}$: Vecteur des concentrations nodales.

D'après cette expression on trouve que la solution approchée sur le domaine L s'écrit comme suit:

$$C = \langle N \rangle \{ C_N \} \quad (4.44)$$

➤ **Discrétisation de l'équation différentielle**

✓ **Formulation intégrale**

Pour résoudre l'équation (2.1) par la méthode des éléments finis, nous avons multiplié cette équation par une fonction arbitraire $v(z)$:

$$u \int^V \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} v(z) dV + \int^V \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} v(z) dV = D_L \int^V \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} v(z) dV \quad (4.45)$$

Avec :

$v(z)$: La fonction de pondération ou la fonction teste, elle est constituée par l'ensemble de variations des fonctions C, δC .

En transformant ces intégrales en intégrales monodimensionnelles, on trouve :

$$W = u \int_0^L \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} v(z) dz + \int_0^L \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} v(z) dz - D_L \int_0^L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} v(z) dz = 0 \quad (4.46)$$

En utilisant les conditions aux limites et en intégrant par partie le premier terme à droite de cette dernière équation, nous obtenons la formulation intégrale faible de cette équation :

$$W = u \int_0^L \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} v(z) dz + \int_0^L \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} v(z) dz + D_L \int_0^L \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z} dz = 0 \quad (4.47)$$

✓ *Approximation sur un élément*

Selon la méthode des éléments finis, les intégrales sur le domaine sont remplacées par la somme des intégrales sur chaque élément :

$$W = \sum_{i=1}^n W_e^i \quad (4.48)$$

L'équation (4.47) s'écrit sous la forme suivante :

$$W = \sum_{i=1}^n \left[u \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial C^e(z,t)}{\partial z} v^e(z) dz + \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial C^e(z,t)}{\partial t} v^e(z) dz + D_L \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial C^e(z,t)}{\partial z} \frac{\partial v^e}{\partial z} dz \right] = 0 \quad (4.49)$$

Avec :

z_1 : Coordonnée du nœud i.

z_2 : Coordonnée du nœud i+1.

Donc pour chaque élément du domaine on intègre l'équation suivante ;

$$W_e = u \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial C^e(z,t)}{\partial z} v^e(z) dz + \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial C^e(z,t)}{\partial t} v^e(z) dz + D_L \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial C^e(z,t)}{\partial z} \frac{\partial v^e}{\partial z} dz \quad (4.50)$$

Cette dernière équation est mise aussi sous forme d'une somme d'intégrales : $W_e = I_1 + I_2 + I_3$. Pour l'intégrer, il faut calculer ces trois intégrales séparément.

D'après l'expression du champ de concentrations C^e sur l'élément e (équation (4.42)), on peut déduire l'expression suivante :

$$v^e(z) = \langle \delta c_n^e \rangle \{N^e\} \quad (4.51)$$

$$\frac{dC^e}{dz} = \langle \frac{dN^e}{dz} \rangle \{c_n^e\} \quad (4.52)$$

$$\frac{dC^e}{dt} = \langle N^e \rangle \left\{ \frac{dc_n^e}{dt} \right\} \quad (4.53)$$

En remplaçant ces équations dans l'équation (4.50) on trouve :

• **Terme 1 :**

$$I_1 = u \langle \delta c_n^e \rangle \int_{z_1}^{z_2} \left\langle \frac{dN^e}{dz} \right\rangle \{N^e\} dz \{c_n^e\} \quad (4.54)$$

• **Terme2 :**

$$I_2 = \langle \delta c_n^e \rangle \int_{z_1}^{z_2} \langle N^e \rangle \{N^e\} dz \left\{ \frac{dc_n^e}{dt} \right\} \quad (4.55)$$

• **Terme 3 :**

$$I_3 = D_L \langle \delta c_n^e \rangle \int_{z_1}^{z_2} \left\langle \frac{dN^e}{dz} \right\rangle \left\{ \frac{dN^e}{dz} \right\} dz \{c_n^e\} \quad (4.56)$$

Comme il est mentionné plus haut, pour un élément à 2 nœuds ces trois dernières équations s'écrivent sous la forme

$$I_1 = u \langle \delta c_1^e \quad \delta c_2^e \rangle \int_{z_1}^{z_2} \left\langle \frac{dN_1^e}{dz} \frac{dN_2^e}{dz} \right\rangle \begin{Bmatrix} N_1^e \\ N_2^e \end{Bmatrix} dz \begin{Bmatrix} c_1^e \\ c_2^e \end{Bmatrix} \quad (4.57)$$

$$I_2 = \langle \delta c_1^e \quad \delta c_2^e \rangle \int_{z_1}^{z_2} \langle N_1^e \quad N_2^e \rangle \begin{Bmatrix} N_1^e \\ N_2^e \end{Bmatrix} dz \begin{Bmatrix} \frac{dc_1^e}{dt} \\ \frac{dc_2^e}{dt} \end{Bmatrix} \quad (4.58)$$

$$I_3 = D_L \langle \delta c_1^e \quad \delta c_2^e \rangle \int_{z_1}^{z_2} \left\langle \frac{dN_1^e}{dz} \frac{dN_2^e}{dz} \right\rangle \begin{Bmatrix} \frac{dN_1^e}{dz} \\ \frac{dN_2^e}{dz} \end{Bmatrix} dz \begin{Bmatrix} c_1^e \\ c_2^e \end{Bmatrix} \quad (4.59)$$

En remplaçant ces trois dernières relations dans l'équation (4.50) on trouve finalement la forme discrétisée de l'équation (2.1):

$$\left[u \int_{z_1}^{z_2} \left\langle \frac{dN_1^e}{dz} \frac{dN_2^e}{dz} \right\rangle \begin{Bmatrix} N_1^e \\ N_2^e \end{Bmatrix} dz + D_L \int_{z_1}^{z_2} \left\langle \frac{dN_1^e}{dz} \frac{dN_2^e}{dz} \right\rangle \begin{Bmatrix} \frac{dN_1^e}{dz} \\ \frac{dN_2^e}{dz} \end{Bmatrix} dz \right] \begin{Bmatrix} c_1^e \\ c_2^e \end{Bmatrix} = - \int_{z_1}^{z_2} \langle N_1^e \quad N_2^e \rangle \begin{Bmatrix} N_1^e \\ N_2^e \end{Bmatrix} dz \begin{Bmatrix} \frac{dc_1^e}{dt} \\ \frac{dc_2^e}{dt} \end{Bmatrix} \quad (4.60)$$

Le produit matriciel de chaque terme de cette dernière équation donne l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & \left[u \int_{z_1}^{z_2} \begin{bmatrix} N_1^e \frac{dN_1^e}{dz} & N_1^e \frac{dN_2^e}{dz} \\ N_2^e \frac{dN_1^e}{dz} & N_2^e \frac{dN_2^e}{dz} \end{bmatrix} dz + D_L \int_{z_1}^{z_2} \begin{bmatrix} \frac{dN_1^e}{dz} \frac{dN_1^e}{dz} & \frac{dN_1^e}{dz} \frac{dN_2^e}{dz} \\ \frac{dN_2^e}{dz} \frac{dN_1^e}{dz} & \frac{dN_2^e}{dz} \frac{dN_2^e}{dz} \end{bmatrix} dz \right] \begin{Bmatrix} C_1^e \\ C_2^e \end{Bmatrix} = \\ & - \int_{z_1}^{z_2} \begin{bmatrix} N_1^e N_1^e & N_1^e N_2^e \\ N_2^e N_1^e & N_2^e N_2^e \end{bmatrix} dz \begin{Bmatrix} \frac{dc_1^e}{dt} \\ \frac{dc_2^e}{dt} \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (4.61)$$

L'équation (4.61) est un système d'équation linéaire s'écrit sous la forme :

$$[K^e]C^e = [M^e] \frac{dC^e}{dt} \quad (4.62)$$

Où :

$$[M^e] : \text{Matrice élémentaire de masse, } [M^e] = - \int \begin{bmatrix} N_1^e N_1^e & N_1^e N_2^e \\ N_2^e N_1^e & N_2^e N_2^e \end{bmatrix} dz .$$

$$[K^e] : \text{Matrice élémentaire d'advection-dispersion, } [K^e] = [K_1^e] + [K_2^e].$$

$$[K_1^e] : \text{Matrice élémentaire d'advection, } [K_1^e] = u \int_{z_1}^{z_2} \begin{bmatrix} N_1^e \frac{dN_1^e}{dz} & N_1^e \frac{dN_2^e}{dz} \\ N_2^e \frac{dN_1^e}{dz} & N_2^e \frac{dN_2^e}{dz} \end{bmatrix} dz .$$

$$[K_2^e] : \text{Matrice élémentaire de dispersion, } [K_2^e] = D_L \int_{z_1}^{z_2} \begin{bmatrix} \frac{dN_1^e}{dz} \frac{dN_1^e}{dz} & \frac{dN_1^e}{dz} \frac{dN_2^e}{dz} \\ \frac{dN_2^e}{dz} \frac{dN_1^e}{dz} & \frac{dN_2^e}{dz} \frac{dN_2^e}{dz} \end{bmatrix} dz .$$

On remplace $N_1^e(z)$ et $N_2^e(z)$ par ces expressions, on trouve :

$$[K_1^e] = u \int_{z_1}^{z_2} \begin{bmatrix} \frac{z-z_2}{(z_1-z_2)^2} & \frac{z-z_2}{(z_1-z_2)(z_2-z_1)} \\ \frac{z-z_1}{(z_1-z_2)(z_2-z_1)} & \frac{z-z_1}{(z_2-z_1)^2} \end{bmatrix} dz \quad (4.63)$$

$$[K_2^e] = D_L \int_{z_1}^{z_2} \begin{bmatrix} \frac{1}{(z_1-z_2)^2} & \frac{1}{(z_1-z_2)(z_2-z_1)} \\ \frac{1}{(z_1-z_2)(z_2-z_1)} & \frac{1}{(z_2-z_1)^2} \end{bmatrix} dz \quad (4.64)$$

$$[M^e] = - \int_{z_1}^{z_2} \begin{bmatrix} \left(\frac{z-z_2}{z_1-z_2}\right)^2 & \frac{(z-z_2)(z-z_1)}{(z_1-z_2)(z_2-z_1)} \\ \frac{(z-z_1)(z-z_2)}{(z_2-z_1)(z_1-z_2)} & \left(\frac{z-z_1}{z_2-z_1}\right)^2 \end{bmatrix} dz \quad (4.65)$$

Chaque matrice élémentaire peut être intégrée explicitement, les résultats de cette intégration sont présentés comme suit :

$$[K_1^e] = \frac{u}{2} \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.66)$$

$$[K_2^e] = D_L \begin{bmatrix} -\frac{1}{z_1-z_2} & \frac{1}{z_1-z_2} \\ \frac{1}{z_1-z_2} & -\frac{1}{z_1-z_2} \end{bmatrix} \quad (4.67)$$

$$[M^e] = \begin{bmatrix} \frac{z_1}{3} - \frac{z_2}{3} & \frac{z_1}{6} - \frac{z_2}{6} \\ \frac{z_1}{6} - \frac{z_2}{6} & \frac{z_1}{3} - \frac{z_2}{3} \end{bmatrix} \quad (4.68)$$

✓ *Assemblage*

L'assemblage des matrices élémentaires conduit à la relation suivante:

$$[K] \{C_N(z, t)\} = [M] \left\{ \frac{dC_N(z, t)}{dt} \right\} \quad (4.69)$$

Avec :

[K] : Matrice globale d'advection dispersion.

[M] : Matrice globale de masse.

Le problème différentiel, équation (2.1), se ramène finalement à la résolution du système linéaire (équation (4.69))

✓ *Résolution*

Résoudre le système (4.69) consiste à trouver un ensemble de fonctions $\{C(z, t)\}$ qui satisfait cette équation à tout instant ainsi que les conditions initiales imposées. Généralement, pour un système non stationnaire les méthodes d'interpolations pas à pas sont les plus fréquentes telles que la méthode des différences finies centrales, méthode de Wilson, la méthode d'Euler implicite Dans cette étude on a choisi la méthode d'Euler implicite. Cette méthode consiste à chercher la valeur approchée à l'instant $t + \Delta t$ en prenant la dérivée à la fin de l'intervalle $[t, t + \Delta t]$ au lieu de la prendre au début. Les nouvelles concentrations sont calculées selon la relation suivante :

$$C_N(t + \Delta t) = C_N(t) + \Delta t f(t + \Delta t, C_N) \quad (4.70)$$

Avec :

$$f(t + \Delta t, C_N) = KM^{-1}C_N(t + \Delta t)$$

En utilisant la relation (4.70) la solution de l'équation (4.69) passe par les étapes suivantes:

1. Calculer les $\{R^{j+1}\}$ par la relation suivante: $\{R^{j+1}\} = [M]\{C_N^j\}$.
2. Calculer les différences de concentration par: $\{\Delta C\} = [\bar{K}]^{-1}\{R_{t+\Delta t}\} - \{C_N^j\}$, avec $[\bar{K}] = [M] - \Delta t[K]$.
3. Calculer les nouvelles concentration en utilisant: $\{C_N^{j+1}\} = \{C_N^j\} + \{\Delta C\}$.

Le détail des algorithmes des trois méthodes utilisés pour la résolution de l'équation (2.1) est donné en annexe A.

4.3.2. Choix de la méthode du traitement du terme non linéaire

L'objectif de cette partie d'étude est d'étudier numériquement le phénomène d'adsorption de phénol sur le charbon actif et de trouver la méthode la plus performante pour décrire les résultats expérimentaux obtenus par Benmahdi (2019). Dans ce cas on testera plusieurs schémas numériques spécifiques utilisés pour résoudre l'équation ADE non linéaire ou plus précisément on testera les deux types de technique les plus utilisés pour traiter le terme non linéaire présenté dans cette équation.

Benmahdi (2019) a vérifié que l'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon actif expérimenté obéit à l'isotherme de Langmuir telle que présenté en haut du chapitre. Cette loi présente dans l'équation d'advection-dispersion (4.6) un terme fortement non linéaire par rapport aux concentrations, provenant de la dépendance non linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration du soluté en phase liquide. L'équation est très complexe et nécessite un traitement spécial du terme non linéaire. La résolution numérique de cette dernière équation est l'objectif principal de cette étude. Une autre tâche importante donc de cette étude est de trouver une technique numérique efficace qui permettrait d'approcher des courbes de percée expérimentales.

Pour évaluer les performances d'une méthode numérique, une étape préliminaire de résolution de l'équation (4.6) où le milieu est entièrement actif, c'est-à-dire, homogène. Dans ce cas, la distribution $\phi(z) = 1$, quelle que soit la position z , et l'équation (4.6) devient sous la forme :

$$u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} + \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \rho S_{max} K_L \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C(z,t)}{1+K_L C(z,t)} \right) = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (4.71)$$

Si l'équation (équation (2.1)) peut être facilement résolue aussi bien analytiquement que numériquement parce que linéaire, l'équation (4.71) n'a pas de solution analytique. De plus, pour sa résolution numérique, il existe une série de contraintes quant au choix des schémas numériques envisagés à cause du terme non linéaire. Si l'on souhaite obtenir un résultat correct ou encore un schéma numérique qui converge de manière rapide et robuste, il faut traiter le terme non linéaire avec soin. Un grand nombre de méthodes existe et aucune méthode n'est clairement supérieure aux autres dans toutes les circonstances. Cependant, certaines s'avèrent très efficaces avec des précisions satisfaisantes. Néanmoins, les recherches dans ce domaine ne sont pas encore terminées et le développement des techniques numériques continues surtout pour les situations où une très grande précision est demandée.

Dans le présent travail, nous évaluerons deux techniques : la technique d'approximation (Aniszewski 2005; Ebrazi and Banihabib 2015; Hekmatzadeh et al. 2012; Li et al. 2011), et la technique de linéarisation utilisée par (Belfort et al. 2007; Celia et al. 1990; Huang et al. 1996; Yeh et al. 1993). Nous verrons les raisons de ce choix dans ce qui suit.

Pour la technique d'approximation, le schéma numérique de Runge-Kutta et le schéma implicite seront utilisés, alors que pour la technique de linéarisation, l'on utilisera le schéma de Picard et celui de Newton-Raphson :

1. Résolution avec la technique d'approximation

En appliquant le principe de la technique d'approximation, l'équation (4.71) devient :

$$u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} + \left[1 + \frac{\rho S_{max} K_L \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)}{(1+K_L C(z,t))^2} \right] \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (4.72)$$

On pose:

$$R(C(z,t)) = 1 + \frac{\rho S_{max} K_L \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)}{(1+K_L C(z,t))^2} \quad (4.73)$$

Avec :

$R(C(z,t))$: représente le facteur du retard non linéaire.

La substitution de l'équation (4.73) dans (4.72) donne l'équation suivante:

$$u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} + R(C) \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (4.74)$$

Parmi les trois méthodes de discrétisation utilisées pour discrétiser l'équation de transport de solutés inertes, nous avons retenu la méthode des différences finies pour discrétiser l'équation d'advection dispersion non linéaire car cette méthode conduit à des solutions plus précises. Pour résoudre l'équation (4.74), on a choisi les deux schémas suivants:

➤ Schéma implicite

Equation (4.74) peut être réécrite, à une position i et à un temps j , sous la forme suivante :

$$(R(C))_i^j \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_i^{j+1} + u \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_i^{j+1} = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_i^{j+1} \quad (4.75)$$

Les termes $\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_i^{j+1}$, $\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_i^{j+1}$ et $\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_i^{j+1}$ sont discrétisés en utilisant la méthode des différences finies centrées. En remplaçant ces termes discrétisés dans l'équation (4.75) on obtient finalement la forme discrétisées de l'équation (4.74):

$$a_i C_i^{j+1} = b_i C_{i+1}^{j+1} + d_i C_{i-1}^{j+1} + e_i \quad (4.76)$$

Avec :

a_i , b_i , d_i et e_i sont des constants qui sont donnés dans le tableau 4.4.

L'équation (4.76) s'écrit de la même forme que l'équation (4.21). Elle est symétrique et tri-diagonale et sa résolution nécessite l'utilisation de l'algorithme de Thomas.

➤ Schéma de Runge Kutta

Les concentrations au temps $(t + \Delta t)$ peuvent être calculées directement et explicitement en utilisant la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 basée sur quatre approximations différentes et sur la relation suivante (Besnard et al. 2011):

$$C_i^{j+1} = C_i^j + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (4.77)$$

Où:

k_1, k_2, k_3 et k_4 : sont les constantes de Runge-Kutta et sont données par :

$$k_1 = \Delta t f(C_i^j) \quad (4.78)$$

$$k_2 = \Delta t f\left(C_i^j + \frac{k_1}{2}\right) \quad (4.79)$$

$$k_3 = \Delta t f\left(C_i^j + \frac{k_2}{2}\right) \quad (4.80)$$

$$k_4 = \Delta t f(C_i^j + k_3) \quad (4.81)$$

$f(C_i^j)$: est la dérivée première de la concentration par rapport au temps calculée selon l'expression :

$$f(C^j) = \frac{D_L}{(R(C))^j_i} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right)_i^j - \frac{u}{(R(C))^j_i} \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_i^j \quad (4.82)$$

Les dérivées partielles de cette fonction, première et deuxième, sont discrétisées en se basant sur la méthode des différences finies centrées dans l'espace. Après réarrangement, on obtient :

$$f(C_i^j) = a_i C_i^j + b_i C_{i+1}^j + d_i C_{i-1}^j + e_i \quad (4.83)$$

Les constantes de cette équation sont aussi résumées dans le tableau 4.4.

Selon cette méthode, la procédure du calcul des nouvelles concentrations sera comme suit :

1. Calcul des quatre constantes en utilisant les équations (4.78) à (4.81).
2. Calcul des nouvelles concentrations en utilisant l'équation (4.77).

Tableau 4.4 : Les coefficients a_i, b_i, d_i et e_i , du schéma implicite et ceux du schéma de Runge-Kutta.

Constantes	Méthode implicite	Méthode de Runge Kutta
a_i	$\frac{2 D_L}{\Delta z^2} + \frac{(R(C))^j_i}{\Delta t}$	$\frac{-2 D_L}{(R(C))^j_i \Delta z^2}$
b_i	$\frac{D_L}{\Delta z^2} - \frac{u}{2 \Delta z}$	$\frac{D_L}{(R(C))^j_i \Delta z^2} - \frac{u}{2(R(C))^j_i \Delta z}$
d_i	$\frac{D_L}{\Delta z^2} + \frac{u}{2 \Delta z}$	$\frac{D_L}{(R(C))^j_i \Delta z^2} + \frac{u}{2(R(C))^j_i \Delta z}$
e_i	$\frac{(R(C))^j_i}{\Delta t} C_i^j$	0

3. Résolution avec la technique de linéarisation

Paniconi et al. (1991) ont comparé l'efficacité de deux types de méthodes appliquées pour étudier l'écoulement monodimensionnel dans un milieu poreux insaturé. Ce système est décrit par l'équation de Richards non linéaire. Les premières méthodes utilisées sont basées sur des méthodes non itératives approximatives utilisant un schéma de discrétisation temporelle purement explicite comme : la méthode factorielle implicite (implicit factored method), le schéma de Lees à trois niveaux (three-level Lees schem), la méthode de Picard généralisée et la méthode de Newton généralisée. Malheureusement le schéma explicite n'est pas stable et sa stabilité est garantie par de très petits pas du temps. La deuxième catégorie des méthodes consiste en des méthodes itératives utilisant un schéma de discrétisation temporelle purement implicite comme : la méthode de Newton, la méthode de Newton Raphson, la méthode de Picard et la méthode de Picard modifiée. D'après cette comparaison, Paniconi et al. (1991) ont conclu que les méthodes itératives, particulièrement les méthodes de Picard et de Newton-Raphson sont les plus performantes pour résoudre ce type d'équation.

Nous avons donc choisi d'évaluer les performances de la méthode de Picard modifiée et de celle de Newton-Raphson, pour résoudre notre équation.

D'après cette approche itérative, le terme non linéaire présenté dans l'équation (4.71) nécessite une solution implicite, c'est à dire nécessite l'utilisation des valeurs de concentrations au temps $t + \Delta t$ pour calculer, C_i^{j+1} . Pour cela, avant de discrétiser et de résoudre cette équation, il faut d'abord mettre cette équation sous forme d'une équation mixte c'est à dire équation qui contient deux variables dépendantes.

Le réarrangement de l'équation (4.71) donne l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[C(z, t) + \frac{\rho S_{\max} K_L \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) C(z, t)}{1+K_L C(z, t)} \right] + u \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (4.84)$$

On pose :

$$M(C(z, t)) = C(z, t) + \frac{\rho S_{\max} K_L \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) C(z, t)}{1+K_L C(z, t)} \quad (4.85)$$

En introduisant l'équation (4.85) dans l'équation (4.84), on aura l'équation suivante:

$$\frac{\partial M(C(z,t))}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad (4.86)$$

Avec :

$M(C(z,t))$: La fonction non linéaire ou bien la nouvelle variable dépendante qui dépend de la concentration.

Vue la dépendance non linéaire de cette nouvelle variable à la concentration, des calculs itératifs sont nécessaires. La résolution numérique de l'équation (4.86) se fait par deux méthodes :

➤ **Méthode de Picard modifiée**

La méthode de Picard modifiée est une amélioration de la méthode de Picard. Elle est basée sur la même idée que la méthode de Picard. Elle estime la concentration inconnue au temps $(t + \Delta t)$ en utilisant la nouvelle variable dépendante estimée au même temps, $(t + \Delta t)$. D'après ce schéma l'équation (4.71) est résolue en utilisant le schéma implicite. On appliquant le principe de cette méthode, l'équation (4.86) se réécrit :

$$\frac{M_i^{j+1} - M_i^j}{\Delta t} = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_i^{j+1} - u \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_i^{j+1} \quad (4.87)$$

En introduisant un développement en série limité du premier ordre de la nouvelle grandeur en fonction de la concentration et en utilisant la méthode de Picard modifiée, le terme M_i^{j+1} peut être réécrit comme suit :

$$M_i^{j+1,k+1} = M_i^{j+1,k} + \left(\frac{\partial M}{\partial C} \right)_i^{j+1,k} (C_i^{j+1,k+1} - C_i^{j+1,k}) \quad (4.88)$$

Avec:

k : Indice de l'itération de la boucle non linéaire.

Le terme $\left(\frac{\partial M}{\partial C} \right)_i^{j+1,k}$ est équivalent au facteur de retard et il est donné par l'expression :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial C} \right)_i^{j+1,k} = 1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho \left(\frac{\partial f(C)}{\partial C} \right)_i^{j+1,k} = R_i^{j+1,k}(C) \quad (4.89)$$

Où:

$f(C)$: représente l'isotherme d'adsorption.

Une fois l'équation est linéarisée, le calcul des concentrations à chaque nœud et à chaque instant est facile. La discrétisation des termes de l'équation (4.87) se fait par la méthode des différences finies centrées dans l'espace et implicite dans le temps. En remplaçant les dérivées discrétisées et les équations (4.88), (4.89) dans l'équation (4.87) on trouve :

$$a_i C_i^{j+1,k+1} = b_i C_{i+1}^{j+1,k+1} + d_i C_{i-1}^{j+1,k+1} + e_i \quad (4.90)$$

Le système d'équation résultant est un système tri-diagonal et sa résolution nécessite l'utilisation de l'algorithme de Thomas. Les coefficients présentés dans l'équation (4.90) sont rassemblés dans le tableau 4.5.

Le calcul itératif est continu jusqu'à ce que la différence entre les valeurs de concentrations calculées pour deux itérations successives soit inférieure ou égale à une certaine valeur, ζ , c'est-à-dire l'inégalité suivante doit être satisfaite pour tous les points :

$$\left| C_i^{j+1,k+1} - C_i^{j+1,k} \right| \leq \zeta.$$

Avec:

ζ : Représente le critère de convergence dont la valeur est suffisamment petite.

La méthode de Picard modifiée est lourde à programmer car elle nécessite un nombre d'itération grand pour obtenir la solution souhaitée et un temps de calcul par itération important.

➤ Méthode de Newton-Raphson

Comme la méthode de Picard modifiée, cette méthode s'applique aussi à la formulation mixte. Selon cette méthode l'équation (4.86) s'écrit de la forme:

$$\left(\frac{\partial M(C)}{\partial t} \right)_i = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_i - u \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_i \quad (4.91)$$

La méthode des différences finies centrées dans l'espace et explicite dans le temps a été choisie pour discrétiser les dérivées de cette dernière équation.

Le terme $\left(\frac{\partial M(C)}{\partial t} \right)_i$ est défini comme suit :

$$\left(\frac{\partial M(C)}{\partial t}\right)_i = \frac{M_i^{j+1} - M_i^j}{\Delta t} \quad (4.92)$$

En substituant l'équation (4.92) et la première et la deuxième dérivée discrétisées dans l'équation (4.91) on aura:

$$M_i^{j+1} = a_i C_i^j + b_i C_{i+1}^j + d_i C_{i-1}^j + e_i \quad (4.93)$$

Les constantes de cette équation sont regroupées dans le tableau 4.5.

A chaque étape du temps, cette dernière équation est résolue en utilisant la méthode de Newton-Raphson qui suit les étapes suivantes :

1. Calcul des M_i^j en utilisant les concentrations C_i^j .
2. Calcul du terme non linéaire M_i^{j+1} utilisant l'équation (4.93).
3. Calcul des nouvelles concentrations en utilisant la relation de Newton-Raphon qui passe par les étapes suivantes:
 - a. Estimation des C_i^{j+1} à la première itération ($k = 1$).
 - b. Calcul des nouvelles concentrations, C_i^{j+1} , à la nouvelle itération en utilisant la relation de récurrence suivante :

$$C_i^{j+1,k+1} = C_i^{j+1,k} - \frac{f(C_i^{j+1,k})}{f'(C_i^{j+1,k})} \quad (4.94)$$

Où:

$f(C_i^{j+1,k})$: est la fonction pour laquelle l'on recherche les racines.

$f'(C_i^{j+1,k})$: est la première dérivée de la fonction $f(C_i^{j+1,k})$.

$f(C_i^{j+1,k})$ et $f'(C_i^{j+1,k})$ sont exprimées par :

$$f(C_i^{j+1,k}) = M_i^{j+1} - C_i^{j+1} - \frac{\rho S_{\max} K_1 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) C_i^{j+1}}{1 + K_1 C_i^{j+1}} \quad (4.95)$$

$$f'(C_i^{j+1,k}) = -1 - \frac{\rho S_{\max} K_1 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)}{(1 + K_1 C_i^{j+1,k})^2} \quad (4.96)$$

c. Calcul de la différence entre les valeurs de concentrations calculées pour deux itérations successives : $\left| C_i^{j+1,k+1} - C_i^{j+1,k} \right|$.

d. Si cette différence est supérieure à ζ , on répète les étapes précédentes jusqu'à ce que cette différence devienne inférieure à ζ .

Pour que le schéma explicite utilisé soit stable, le pas du temps et celui de l'espace doivent être choisis d'une façon raisonnable selon le nombre de Courant-Friedrichs-Lewy (Abe et al. 2014). Cette condition est connue sous le nom CFL et elle est nécessaire et suffisante pour assurer la stabilité de ce schéma. Généralement ce schéma est stable à condition que le pas du temps soit inférieur à une certaine valeur du pas de l'espace.

Tableau 4.5: Les coefficients de la méthode de Picard modifiée et ceux de la méthode de Newton-Raphson :

Constantes	Méthode de Picard Modifiée	Méthode de Newton Raphson
a_i	$\frac{2 D_L}{\Delta z^2} + \frac{C_{S_i}^{j+1,k}}{\Delta t}$	$\frac{-2D_L\Delta t}{\Delta z^2}$
b_i	$\frac{D_L}{\Delta z^2} - \frac{u}{2 \Delta z}$	$\frac{D_L\Delta t}{\Delta z^2} - \frac{u\Delta t}{2 \Delta z}$
d_i	$\frac{D_L}{\Delta z^2} + \frac{u}{2 \Delta z}$	$\frac{D_L\Delta t}{\Delta z^2} + \frac{u\Delta t}{2 \Delta z}$
e_i	$\frac{1}{\Delta t} \left[\left(M_i^{j,k+1} - M_i^{j+1,k} \right) + C_{S_i}^{j+1,k} C_i^{j+1,k} \right]$	M_i^j

Remarque:

On peut calculer analytiquement les nouvelles concentrations au temps $(t + \Delta t)$ en suivant les deux premières étapes citées précédemment (1 et 2) puis on utilise directement cette relation :

$$C_i^{j+1} = \frac{\left(K_L M_i^{j+1} - \left(1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho S_{max} K_L \right) \right) + \sqrt{\left(\left(1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho S_{max} K_L - K_L M_i^{j+1} \right)^2 + \left(4 K_L M_i^{j+1} \right) \right)}{2 K_L} \quad (4.97)$$

Les quatre méthodes numériques utilisées pour résoudre l'équation (4.71) sont développées et implémentées en utilisant des codes de calculs écrits en langage Fortran 90. Comme les programmes établis dans le cas du transport de solutés inertes, ces programmes sont aussi flexibles et ils nous donnent accès changement des données concernant les caractéristiques physiques et chimiques des milieux et du fluide et les dimensions de la colonne. Les organigrammes établis suivent ces programmes sont présentés dans l'annexe A.

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes méthodes utilisées pour l'estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique : graphique, empirique et l'autre numérique basée sur d'optimisation. Le choix des corrélations empiriques s'est porté sur celles dont les conditions d'application sont les plus proches de nos milieux. Quant à la méthode d'optimisation, nous avons opté pour la méthode des moindres carrés, efficace et largement utilisée.

Nous avons aussi présenté dans ce chapitre les différentes étapes à suivre pour discrétiser et résoudre l'ADE du soluté inerte ainsi que les différentes étapes à suivre pour traiter le terme non linéaire qui apparaît dans l'ADE de l'adsorbat.

Les performances et efficacités de ces méthodes et outils à représenter les résultats expérimentales de nos systèmes seront comparées dans le chapitre suivant.

Chapitre V

**Evaluation des méthodes et outils de calcul :
Résultats et discussions**

CHAPITRE V

EVALUATION DES METHODES ET OUTILS DE CALCUL : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comme il a précédemment été dit, l'évaluation des méthodes numériques de résolution de l'équation d'advection-dispersion pour un adsorbat dans des milieux chimiquement hétérogène a été réalisée dans le cas de milieux chimiquement homogènes. Cette démarche nous épargnera de confondre les problèmes probables liés à l'introduction de la distribution de l'hétérogénéité et ceux liés à la méthode de résolution proprement dite.

Toutes les résolutions, optimisations et simulations concernent les résultats expérimentaux de Benmahdi (2019). Les conditions opératoires et les propriétés physico-chimiques des milieux sont rappelées à chaque simulation.

5.1. Contexte expérimental

Des expériences en colonne en milieu homogène ont été réalisées afin d'étudier l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif granulaire (CAG). Les courbes de percée d'un traceur de l'eau ont d'abord été déterminées afin d'étudier les mécanismes de transport. Les courbes de percée du phénol ont été par la suite déterminées pour étudier le couplage transport-adsorption.

Le montage expérimental utilisé pour réaliser les courbes de percées dans différentes conditions opératoires est schématisé sur la figure 5.1. Une colonne chromatographique de type Omnifit (Borosilicate glass), à un diamètre de 1cm et une hauteur ajustable (entre 4.5 cm et 22 cm) par deux pistons contenant des filtres en polyéthylène de porosité 0.25 μm , a été utilisée. Elle a été soigneusement remplie par le matériau poreux, le CAG à un diamètre de grains compris entre 1.6 mm et 1.25 mm (diamètre moyen étant donc égal à 1.425 mm) (Benmahdi 2019).

L'alimentation de la colonne en solution s'est faite de bas en haut grâce à une pompe à piston de marque ISMATEC (modèle ISM 321C) à débit constant et une température constante $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (Benmahdi 2019).

Tableau 5.1 : Caractéristiques générales des colonnes utilisées (Benmahdi 2019).

D_{colonne}	Débit	d_{moy} (particule)	Hauteur	ϵ	ρ_a
(cm)	(ml/min)	(mm)	(cm)		(g/cm ³)
1	2 à 4	1.425	4.1 à 22	0.41	0.4629

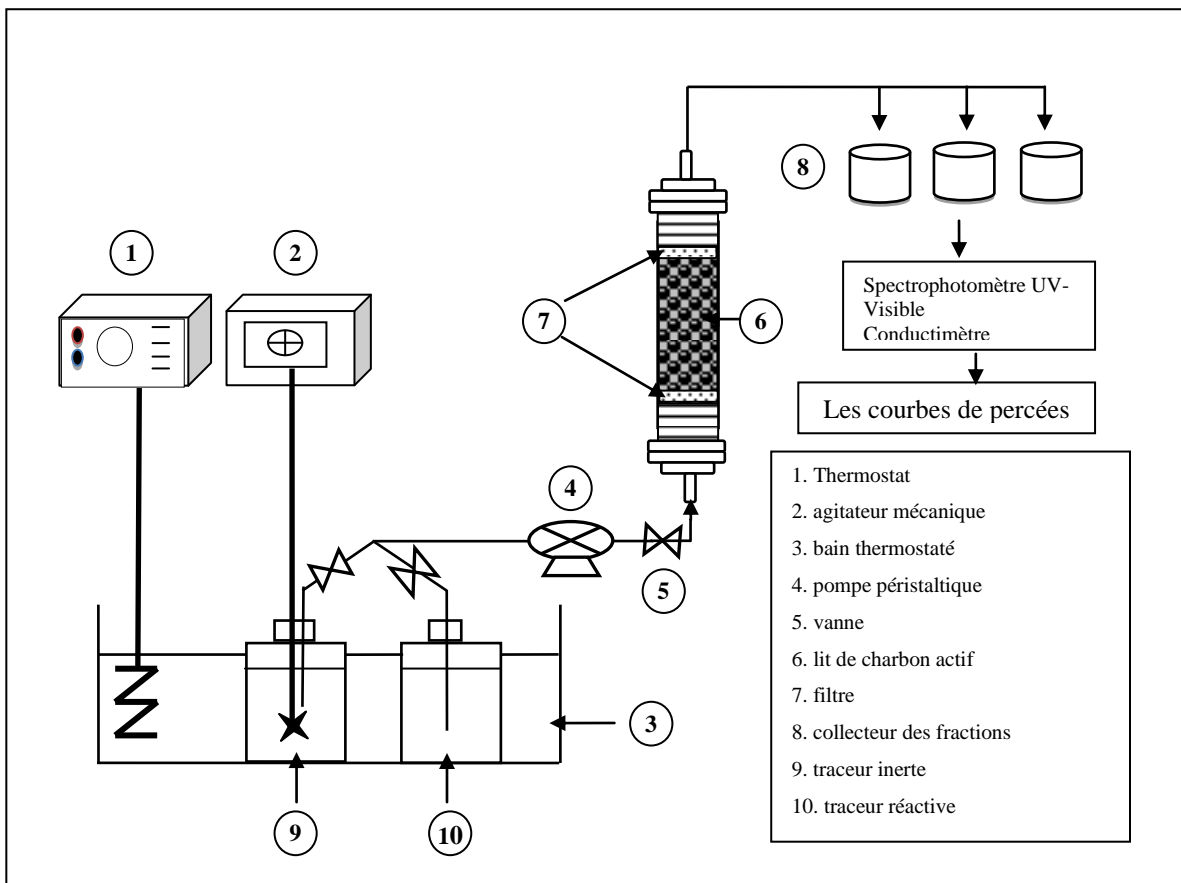


Figure 5.1 : Le montage expérimental utilisé pour la détermination des courbes de percées (Benmahdi 2019).

Pour mettre en évidence le comportement hydrodynamique du fluide porteur, l'eau, il a fallu utiliser un traceur censé suivre les mêmes chemins que l'eau sans en être retardé et pouvant être détecté par conductimétrie. Le chlorure de potassium (KCl), traceur ionique de petite taille (anionique monovalents) a été choisi.

La colonne est saturée par une solution de KCl 0.01 M (solution de fond) pendant 18 heures au débit de 2 ml/min. Ensuite, au même débit, un échelon d'une solution de KCl 0.02 M (traceur de l'eau) est injecté. La concentration du fluide en sortie de la colonne est suivie à l'aide d'un conductimètre en ligne de type « Cond 730 Inolab » jusqu'à ce que la concentration (c.à.d. la conductivité) en sortie de la colonne, C , soit identique à celle de l'entrée ($C/C_0 = 1$) (en solutions aqueuses, la conductivité des électrolytes forts évolue presque linéairement avec les concentrations jusqu'à 0,01 M) (Benmahdi 2019).

L'étude expérimentale de l'adsorption en colonne du phénol sur le charbon actif a été réalisée par l'injection d'échelons de solutions aqueuses de phénol à différentes concentrations. Elle a permis de déterminer les conditions de transport ainsi que la loi d'équilibre d'adsorption proprement dite. La convexité de la courbe d'isotherme déterminée en colonne (Figure 5.2) suggère une loi favorable. Elle répond bien à une loi de Langmuir dont les paramètres sont donnés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 25 °C (Benmahdi 2019).

Modèle	Langmuir		
Paramètres	K_L (l/mg)	q_m (mg/g)	R^2
Valeurs	0.025	125.94	0.996

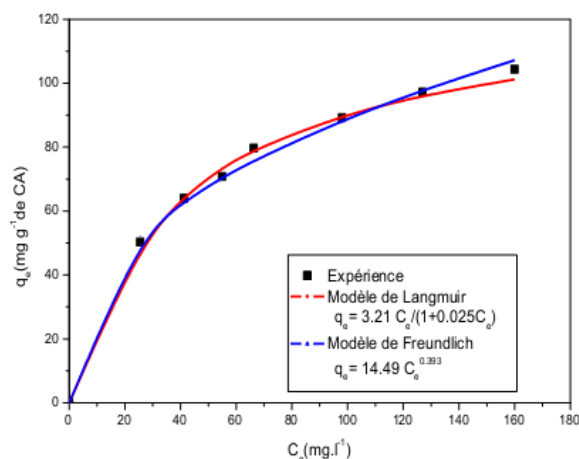


Figure 5.2 : Isotherme d'adsorption en colonne du phénol sur le CAG à 25 °C (Benmahdi 2019).

L'hypothèse de l'équilibre local et thermodynamique d'adsorption a été adoptée pour l'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentaux dans l'étude expérimentale de l'adsorption en colonne de milieux chimiquement hétérogènes.

5.2. Estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique des milieux étudiés

Rappelons que le coefficient de dispersion hydrodynamique D_L est estimé à partir des expériences sur des milieux homogènes entièrement constitués de charbon actif granulaire. Ce même matériau constitue les phases actives du milieu hétérogène. Si ce dernier est composé des couches actives de charbon actif granulaire et des couches non actives de charbon actif granulaire (saturé en phénol, d'où non actif), ces deux matériaux possèdent les mêmes propriétés physiques s'ils diffèrent dans l'activité vis-à-vis du phénol (l'adsorbat). Ceci confère donc aux deux milieux la même distribution de porosité donc d'accessibilité au fluide porteur, c'est-à-dire, la même dispersion hydrodynamique aussi. Ainsi, l'estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique à partir des expériences sur les milieux homogènes se justifie pleinement. L'ensemble des paramètres utilisés dans cette partie d'étude est présenté dans le tableau suivant :

Tableau 5.3 : Caractéristiques du milieu poreux et de la solution traceur utilisées dans l'estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique.

Paramètres	Notations	Valeurs
Longueur de colonne (cm)	L	11
Diamètre de colonne (cm)	D	1
Diamètre de particule (cm)	d_p	0.1425
Densité (g/cm^3)	ρ	0.4629
Porosité	ε	0.41
Concentration initiale (mol/ l)	C_0	$2 \cdot 10^{-2}$
Débit (ml/min)	Q	1.5

Pour une colonne de longueur 11 cm et pour un débit égal à 1.5 ml / min, les différentes valeurs de D_L obtenues par : la méthode graphique, équation (4.15), et les équations empiriques proposées par Blackweel et al. (1959), Pfannkuch (1963). et Bear (1972) sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 5.4 : Estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique D_L .

Méthodes	Corrélations empiriques			Méthode graphique
	Bear	Blackweel	Pfannkuch	
$D_L(\text{cm}^2/\text{s})$	$1.82 \cdot 10^{-2}$	$2.52 \cdot 10^{-1}$	$1.78 \cdot 10^{-2}$	$2.89 \cdot 10^{-1}$

D'après ce tableau, les valeurs du coefficient de dispersion longitudinal sont variables selon la méthode d'estimation. D'une part, on remarque que les équations de Pfannkuch et de Bear donnant des valeurs de D_L de même ordre de grandeur et d'autre part on remarque que la méthode graphique basée sur des mesures de la concentration et la corrélation Blackweel fournissant un autre ordre de grandeur.

Ces résultats mettent en évidence la difficulté à estimer la valeur exacte du D_L au seul moyen des formules empiriques et renforcent la nécessité de déterminer ce coefficient avec une méthode numérique. Dans ce cas nous allons utiliser la méthode d'optimisation des moindres carrés. La méthode donne une valeur de D_L égale à $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par les corrélations de Bear et Pfannkuch.

La valeur optimisée est utilisée dans la solution analytique, équation (2.26), pour simuler les courbes de percée du KCl (figure 5.3).

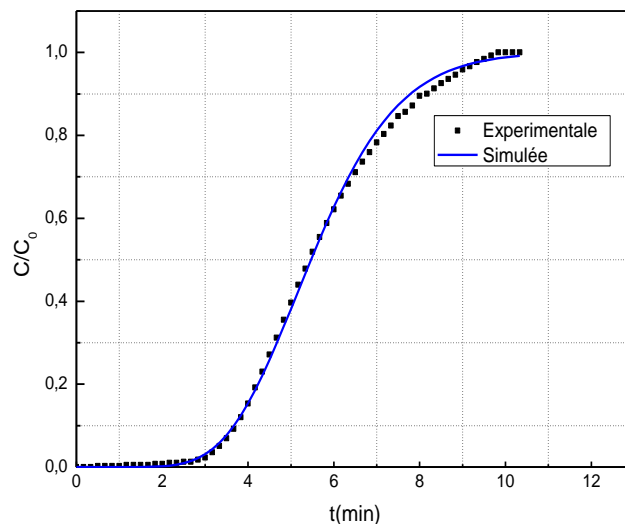


Figure 5.3 : Comparaison entre la percée expérimentale et analytique simulée en utilisant le D_L estimé par la méthode des moindres carrés.

La figure 5.3 donne la variation de la concentration réduite du chlorure de potassium en fonction du temps de passage du KCl dans le charbon actif, l'adsorbant. Il est clair que la courbe de DTS simulée par le D_L optimisé selon la méthode des moindres carrés est presque superposée avec la courbe expérimentale. Ce résultat permet de conclure que la méthode des moindres carrés fournit une valeur de D_L plus représentative, valeur plus précise et plus proche de D_L spécifique au transport de KCl dans le charbon actif.

Les valeurs de D_L prédites par la méthode graphique et les corrélations empiriques ont été comparées à la valeur de D_L prédite par la méthode numérique en utilisant le rapport de divergence (DR). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 5.5 : Les DR calculés pour chaque méthode.

<i>Méthode</i>	<i>Bear</i>	<i>Blackweel</i>	<i>Pfannkuch</i>	<i>Méthode graphique</i>
DR	0.219	1.36	0.209	1.42

En comparant les valeurs de DR calculées pour chaque méthode d'estimation à zéro, on remarque que la corrélation de Pfannkuch et celle de Bear donnant des valeurs les plus faibles, ce qui correspond à des valeurs de D_L plus proches de la valeur de D_L optimisée par la méthode des moindres carrés, tandis que la méthode graphique et la corrélation de Blackweel donnant des valeurs de DR plus grandes. Ces résultats nous permettent de conclure que la corrélation de Pfannkuch et celle de Bear fournissent dans notre cas de meilleures valeurs de D_L que la méthode graphique et la corrélation de Blackweel. De plus, les performances de ces méthodes peuvent être démontrées en traçant les courbes de percée simulées, en injectant les valeurs de D_L estimées par ces méthodes dans la solution analytique, et en les comparant à la courbe expérimentale comme il est présenté dans la figure 5.4.

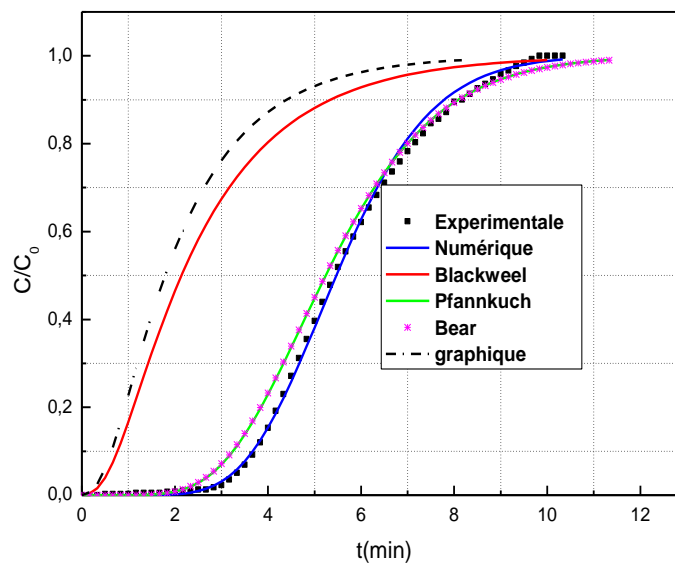


Figure 5.4 : Comparaison entre les courbes de percée simulées avec les différentes valeurs de D_L et la courbe de percée expérimentale.

La figure 5.4 compare les courbes de percée simulées, en utilisant les D_L calculées par la méthode graphique et la méthode empirique, à la percée expérimentale. Il est clair que les percées simulées ont des formes variables. L'on remarque qu'une surestimation du D_L conduit à une courbe de percée totalement différente de celle obtenue expérimentalement. En fait, les percées simulées à l'aide des valeurs de D_L calculées par la corrélation de Pfannkuch et celle de Bear sont les plus proches de la courbe expérimentale par contre les percées simulées par la méthode graphique et la corrélation de Blackweel sont plus étalées que celle issue de l'expérience.

Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences. Tout d'abord, pour la méthode graphique la raison principale de la divergence de cette méthode est très probablement due à la négligence du deuxième terme de la solution analytique. Une autre raison possible de cette différence est due aux hypothèses simplificatrices qui ne sont pas nécessairement vérifiées par nos expériences, pour les corrélations empiriques.

Donc pour avoir des courbes de percée plus proches de la réalité, les courbes expérimentales, il est nécessaire de faire une estimation précise du coefficient de dispersion hydrodynamique.

L'examen du tableau 5.5 et de la figure 5.4 indiquent aussi que les méthodes qui donnent des valeurs de DR plus proches de zéro, des coefficients de dispersion hydrodynamiques proches de celui obtenu par la méthode des moindres carrés, donnent des courbes de percée représentatives de l'expérience. Au contraire, les méthodes qui donnent des valeurs de DR supérieures à zéro donnent des courbes de percée très éloignées de celle obtenue par l'expérimentale. Pour une colonne de longueur 22 cm et pour un débit égal à 1.5 ml/min, les résultats d'évaluation de ce coefficient sont présentés dans l'annexe B.

5.3. Evaluation des méthodes de discrétisation

Après avoir estimé le coefficient de dispersion hydrodynamique, D_L , nous allons proposer dans cette partie d'étude de vérifier la fiabilité et la précision des trois méthodes de discrétisation : méthode des différences finies (MDF), méthode des volumes finies (MVF) et méthode des éléments finis (MEF). La procédure concernera l'équation d'advection-dispersion du traceur de l'eau, linéaire et dont la solution analytique est connue. Par la suite, la méthode sélectionnée sera utilisée pour la résolution de l'équation non linéaire.

En réalité, la question qui se pose est la suivante : *est-ce que toutes les méthodes de discrétisation numériques donneront les mêmes résultats ?* Même si la réponse à cette question paraît évidente, il n'en est forcément le cas. Comme il a été remarqué auparavant, la comparaison avec des résultats expérimentaux peut donner des résultats inattendus.

Ainsi, nous comparerons les percées simulées par ces méthodes à la solution analytique en utilisant les données expérimentales de Benmahdi (2019) et considérant la valeur optimisée du D_L .

Les percées simulées, analytiques et numériques, sont obtenues à partir des programmes établis en Fortran, pour la MDF et MVF, et en Matlab, pour la MEF (voir l'annexe A). Les courbes de distribution des temps de séjour, DTS, obtenues à l'aide de ces trois méthodes de discrétisation sont présentées en figure 5.5.

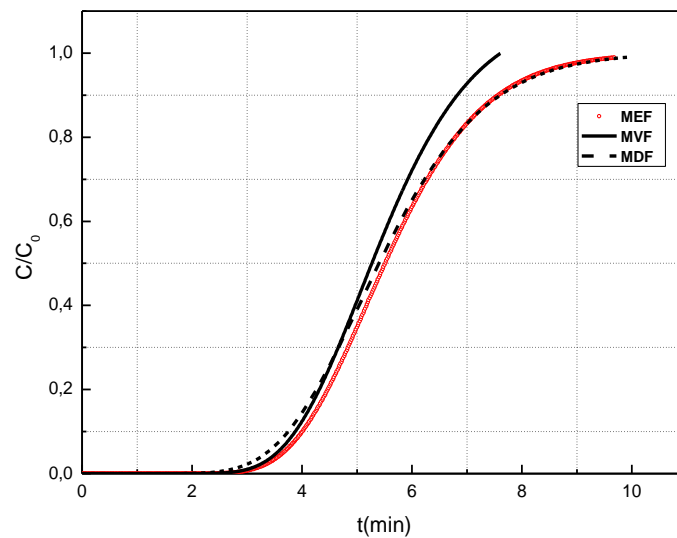


Figure 5.5: Comparaison des courbes de percée obtenue avec les trois méthodes de discrétisation.

La figure 5.5 montre l'évolution temporelle de la concentration réduite du KCl à la sortie de la colonne. Nous observons une relative concordance entre les résultats des trois méthodes pour les faibles temps ($C/C_0 < 0.5$) avec une divergence de la courbe de percée obtenue avec la méthode des volumes finis par rapport aux deux.

Dans le but de vérifier la précision de ces trois méthodes de discrétisation, les courbes de percée simulées à l'aide de ces méthodes ont été comparées à la solution analytique (figure 5.6).

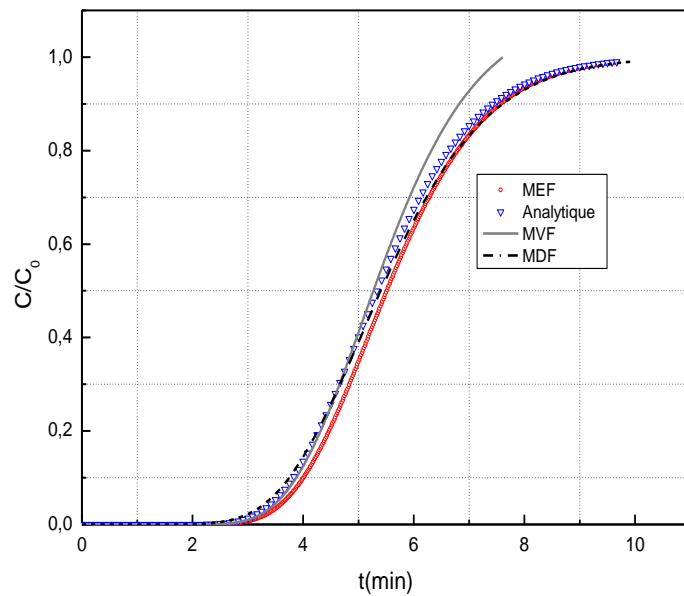


Figure 5.6: Comparaison des solutions numériques à la solution analytique.

D'après cette figure, les résultats obtenus avec la méthode des différences finies sont les plus cohérents avec ceux obtenus avec la méthode analytique. Entre les résultats obtenus par la MEF et ceux obtenus par MVF, on observe un écart important entre le MVF et la méthode analytique.

A l'issue de cette comparaison, l'utilisation ultérieure de la méthode des différences finies pour discrétiser l'ADE non linéaire se justifie.

5.4. Evaluation de la méthode de traitement du terme linéaire

Lors de la simulation du transport de chlorure de potassium (traceur de l'eau) dans les milieux étudiés, nous avons trouvé que malgré les écarts entre les résultats obtenus numériquement, ceux-ci restent néanmoins cohérents globalement avec les résultats expérimentaux (eux-mêmes bien représentés par la solution analytique). Ces résultats nous ont permis d'abord de valider nos codes de calculs développés et ont constitué une étape essentielle en premier lieu vers l'étude du transport de phénol dans le milieu poreux homogène puis vers les études dans le milieu poreux chimiquement hétérogène.

Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, deux techniques et quatre schémas numériques ont été utilisés pour résoudre l'équation d'advection dispersion non linéaire (en milieu homogène). Encore une fois, l'on se demande si ces techniques et ces schémas donnent les mêmes résultats. Et encore une fois, cette partie consiste à comparer les résultats de simulation de cette étape utilisant les différents schémas et techniques aux résultats expérimentaux.

Les paramètres utilisés pour étudier le transport du phénol dans le charbon actif sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 5.6 : Les valeurs des paramètres utilisés pour simuler le transport du phénol dans le charbon actif

Propriétés	Notations	Valeurs
Longueur de colonne (cm)	L	5.5
Débit (ml/min)	Q	2
Concentration initiale (mg/l)	C_0	180
Constante de Langmuir (l/mg)	K_L	0.0255
Capacité maximale d'adsorption (mg/g)	S_{max}	125.94

5.4.1. Comparaison entre le schéma implicite et la méthode de Runge Kutta

Les courbes de percée présentées dans la figure ci-dessous sont simulées en utilisant la technique d'approximation pour traiter le terme non linéaire et le schéma implicite d'un côté, et la méthode de Runge Kutta de l'autre, pour résoudre le système discrétisé.

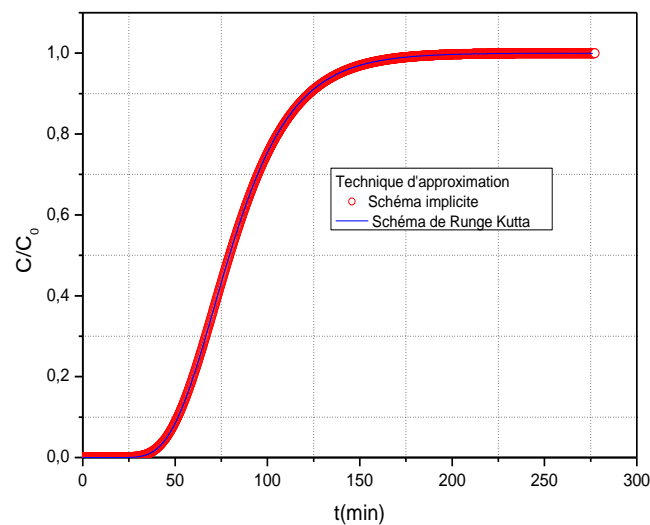


Figure 5.7 : Comparaison entre la méthode de Runge Kutta et le schéma implicite.

La figure 5.7 donne la variation de la concentration du phénol en fonction du temps de passage dans le charbon actif. D'après cette figure, nous remarquons que la courbe de percée du phénol simulée par la méthode de Runge Kutta et celle simulée par le schéma implicite sont en superposition parfaite.

5.4.2. Comparaison entre la méthode de Picard modifiée et la méthode de Newton-Raphson

La comparaison entre la courbe de percée simulée par la méthode de Picard modifiée et celle obtenue par la méthode de Newton-Raphson est représentée dans la figure 5.8. Ces deux schémas de résolution sont utilisés après avoir traité le terme non la linéaire par la technique de linéarisation.

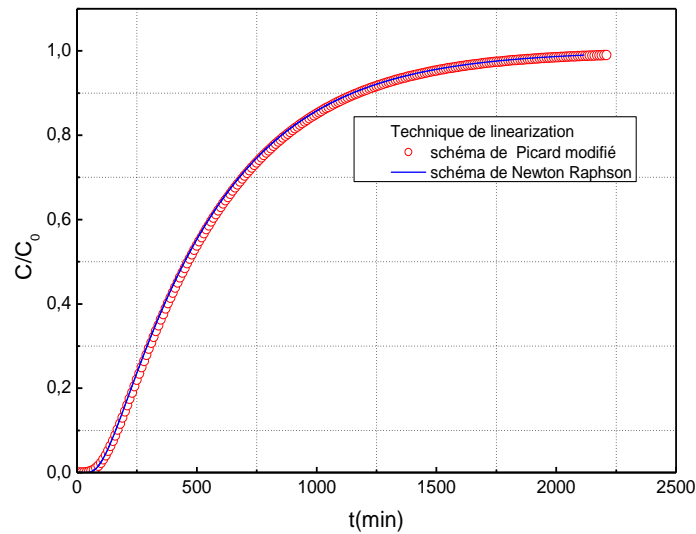


Figure 5.8 : Comparaison entre la méthode de Picard modifiée et la méthode de Newton Raphson.

On voit clairement que les courbes de percée simulées sont superposées ce qui signifie que les deux méthodes de résolution donnent les mêmes résultats. Pour une équation ADE non linéaire traitée avec la technique de linéarisation quelle que soit la méthode de résolution utilisée le résultat est toujours le même.

Le choix du schéma numérique n'est donc pas une étape limitante pour résoudre l'équation ADE non linéaire, qu'elle soit traitée avec la technique de linéarisation ou avec la technique d'approximation.

5.4.3. Comparaison entre la technique de linéarisation et la technique d'approximation

La comparaison entre les résultats correspondants aux deux techniques est représentée dans la figure 5.9.

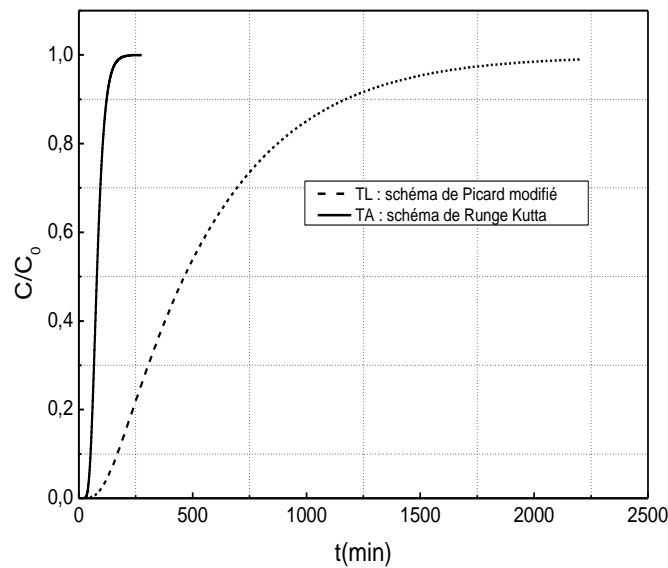


Figure 5.9: Comparaison entre la technique de linéarisation et la technique d'approximation.

D'après la figure, une divergence flagrante entre les résultats de la technique de linéarisation et la technique d'approximation dans le traitement du terme non linéaire. Le front de concentration obtenu par la technique d'approximation, schéma de Runge Kutta, est précoce par rapport au front de concentration obtenu par la technique de linéarisation, schéma de Picard modifié, et plus raide. Les résultats obtenus ne sont pas très concluants, la nécessité de les comparer aux courbes expérimentales est évidente.

5.4.4. Comparaison entre les courbes simulées et la courbe expérimentale

Pour vérifier l'efficacité et la fiabilité de ces deux techniques par rapport à la réalité, nous allons comparer les courbes de percée simulées par ces deux techniques à la courbe expérimentale. Les résultats de cette comparaison sont représentés dans la figure ci-après.

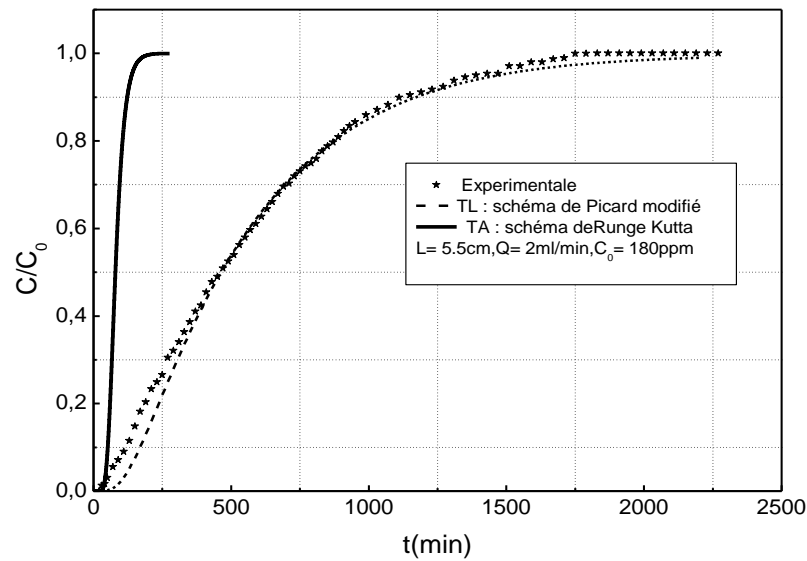


Figure 5.10 : Comparaison entre les courbes simulées et la courbe expérimentale.

La figure 5.10 montre que la technique de linéarisation donne une courbe de percée superposée avec la courbe expérimentale par contre la technique d'approximation donne une courbe de percée très précoce et beaucoup plus raide que la courbe expérimentale. Nous attribuons cela à la simplification utilisée dans la technique d'approximation pour calculer le terme non linéaire. Cette observation montre l'efficacité de la technique de linéarisation par rapport à la technique d'approximation pour traiter le terme non linéaire. Elle démontre aussi l'intérêt de comparer les résultats de la simulation aux résultats expérimentaux.

En effet, la découverte de l'insuffisance insoupçonnée de la technique d'approximation, bien que largement utilisée dans la résolution de ce type d'équation, nous a coûté un temps non négligeable dans la recherche de solutions au problème de non cohérence entre simulation et expérience. Ce n'est qu'au bout de plusieurs recherches approfondies dans les méthodes numériques de traitement des termes non linéaire, que la méthode de Picard modifiée a été finalement adoptée pour la suite du travail. Cette partie a fait l'objet d'une publication dans le journal *Chemical Product and Process Modeling*, DOI:10.1515/cppm-2019-0130.

5.4.5. Résultats de simulation à différentes conditions opératoires

Afin de confirmer l'efficacité et la fiabilité de la technique de linéarisation pour simuler l'adsorption non linéaire du phénol sur un lit fixe de charbon actif granulaire (milieu homogène), une comparaison a été faite entre les courbes simulées et expérimentales à différentes conditions opératoires. Les paramètres opératoires examinés dans cette étude sont le débit d'écoulement, la concentration initiale du phénol et la hauteur de lit. Les résultats sont présentés sur les figures (5.11, 5.12 et 5.13).

La figure 5.11 compare les courbes de percée simulées et expérimentales pour deux débits (2 et 4 ml / min) à une concentration initiale de phénol constante ($C_0 = 180$ mg / l) et une hauteur de lit constante ($L = 4.2$ cm). Pour les deux débits, les concentrations simulées par la technique d'approximation et le schéma de Runge Kutta sont toujours précoces par rapport aux concentrations expérimentales. De même, un bon accord est observé entre les courbes de percée expérimentales et celles simulées par la technique de linéarisation et le schéma de Picard modifié.

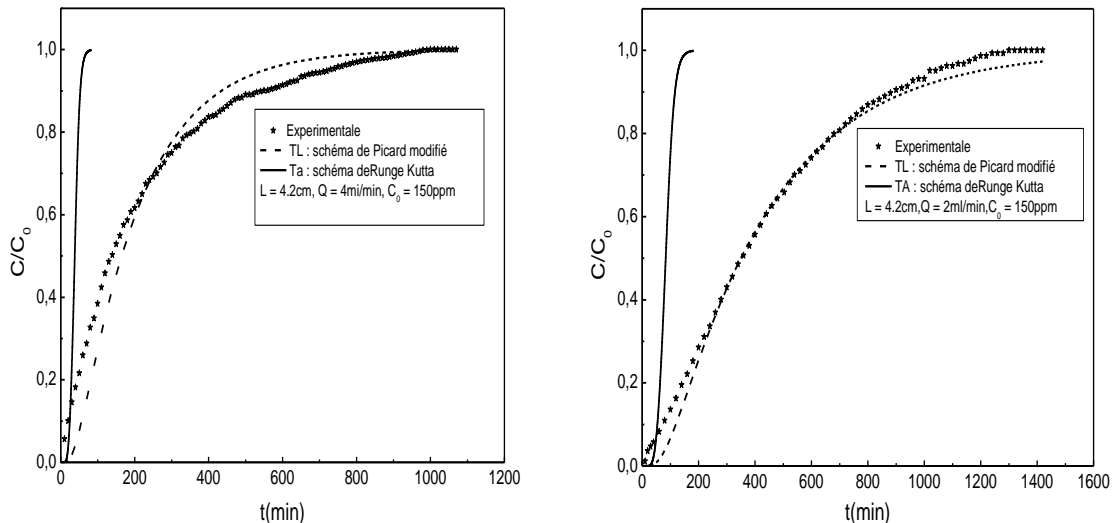


Figure 5.11 : Comparaison entre les courbes de percée simulées et les courbes expérimentales pour différents débits.

La comparaison entre les courbes de percée simulées et celles données par l'expérimentation pour différentes concentrations initiales de phénol (60, 80 et 180 mg / l) est représentée dans la figure 5.12. Le débit et la hauteur du lit d'adsorbant sont maintenus

constants ($Q = 2 \text{ ml / min}$, $L = 4.2 \text{ cm}$). Pour les différentes concentrations, il est clair aussi qu'il existe un bon accord entre les données expérimentales et les courbes simulées par la technique de linéarisation et le schéma de Picard modifié alors qu'il existe une grande différence avec les courbes de percée simulées par la technique d'approximation et le schéma de Runge-Kutta.

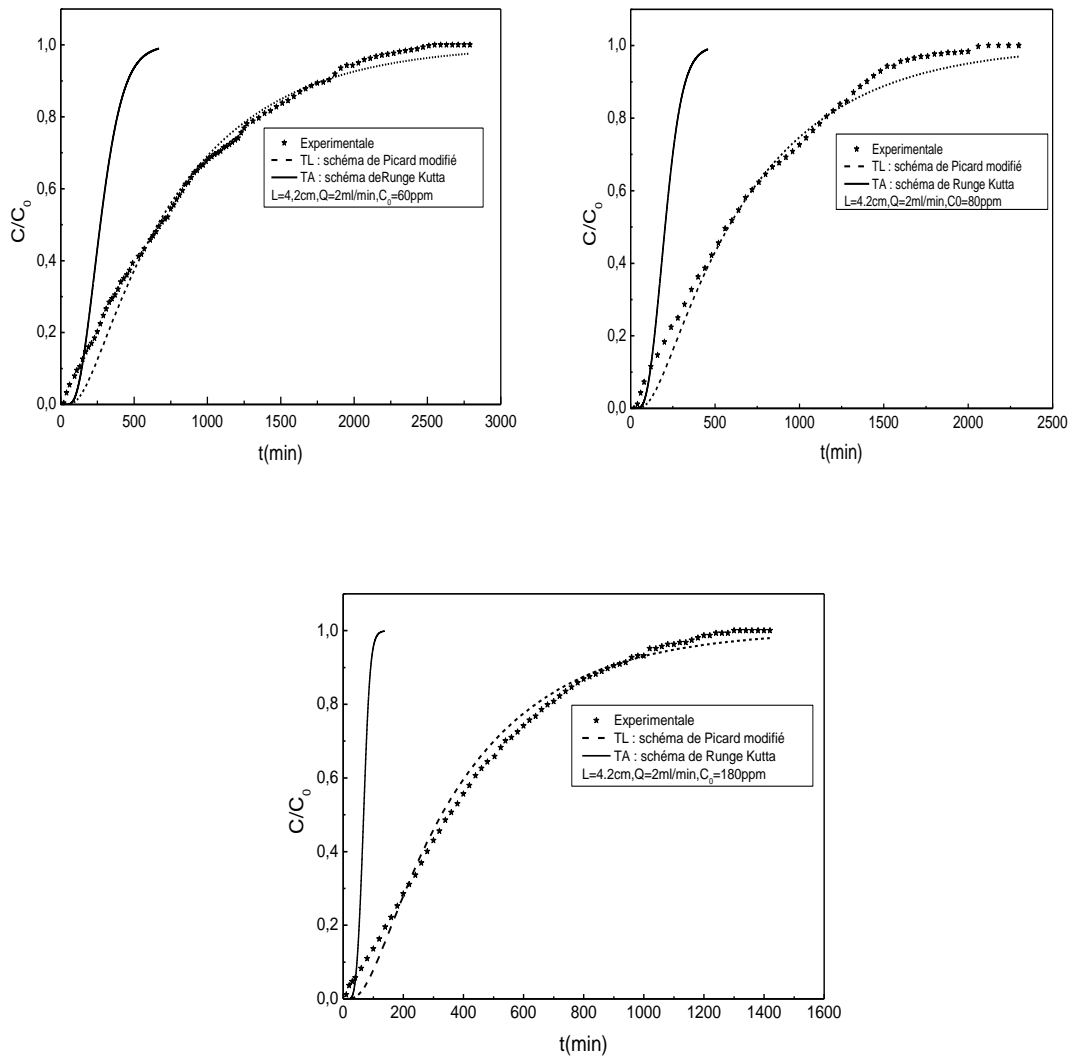


Figure 5.12 : Comparaison entre les courbes de percée simulées et les courbes expérimentales pour différentes concentrations.

Les courbes de percée expérimentales et simulées pour les deux hauteurs de lit (4.2 cm et 5.5 cm) sont représentées dans la figure 5.13. Le débit et la concentration de phénol sont maintenus constants ($Q = 2 \text{ ml / min}$, $C_0 = 180 \text{ mg / l}$). Globalement, les constatations faites dans le cas de différents débits se retrouvent pour différentes hauteurs. On observe

un grand écart entre les courbes expérimentales et les courbes simulées par la technique d'approximation et le schéma de Runge-Kutta. Les courbes de percée simulées par la technique de linéarisation et le schéma de Picard modifié sont toujours en bon accord avec les courbes expérimentales. Il convient de conclure que la technique de linéarisation représente aussi les courbes de percée expérimentales pour toutes les longueurs de lit.

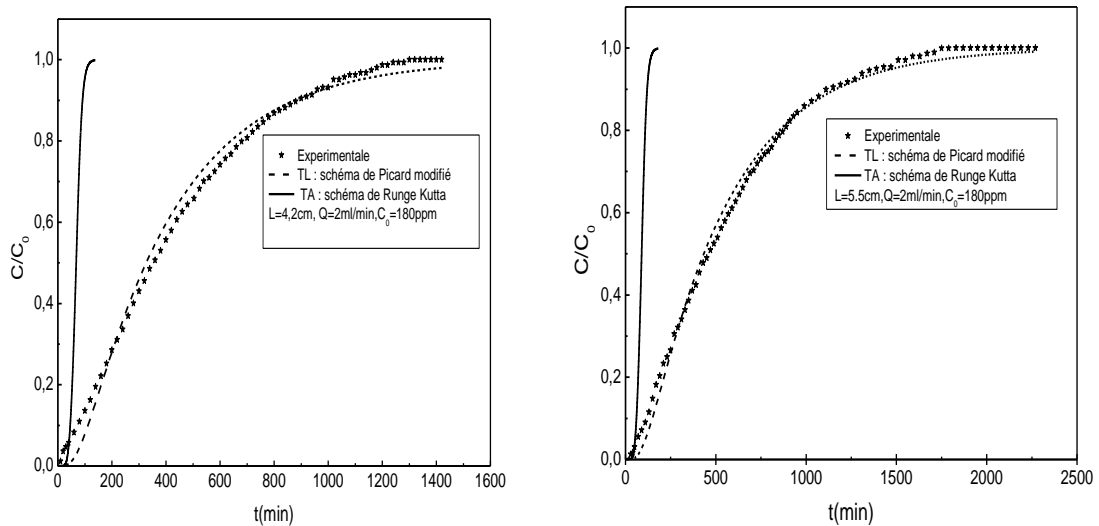


Figure 5.13 : Comparaison entre les courbes de percée simulées et les courbes expérimentales pour différentes hauteurs de lit.

Selon ces résultats, on remarque que les courbes de percée simulées par la technique de linéarisation sont toujours cohérentes avec les courbes expérimentales pour toutes les conditions opératoires et que les courbes de percée simulées par la technique d'approximation sont toujours précoces aux courbes expérimentales. En effet la forme mixte utilisée par la technique de linéarisation assure une bonne conservation de masse et une grande précision et stabilité numérique quelle que soit la méthode de résolution utilisée, Picard modifiée ou Newton-Raphson. Par contre le terme non linéaire approximé dans l'équation (4.17) engendre une erreur numérique que l'on nomme la dispersion numérique et cela quelle que soit le schéma de résolution utilisé, implicite ou Runge-Kutta. Ces résultats indiquent que la technique de linéarisation est capable de résoudre l'équation d'advection-dispersion non linéaire et de décrire correctement la dynamique d'adsorption non linéaire du phénol dans un lit fixe de charbon actif granulaire, contrairement à la technique d'approximation.

Au final, nous pouvons conclure que la comparaison des résultats de la simulation aux résultats expérimentaux est primordiale dans le choix de la technique du traitement de terme non linéaire afin de décrire correctement le transport-adsorption non linéaire des contaminants dans les milieux poreux.

5.5. Conclusion

Après avoir décrit dans le chapitre précédent les différentes méthodes utilisées pour évaluer le coefficient de dispersion hydrodynamique, les différentes étapes utilisées pour discrétiser l'équation du transport de soluté inerte et les différentes techniques utilisées pour traiter le terme non linéaire apparaissant dans l'équation du transport de soluté interactif, nous avons évalué dans ce chapitre la fiabilité et la précision de chacune de ces méthodes et techniques. Cette comparaison a été réalisée en comparant à chaque étape les différents résultats de simulation aux résultats expérimentaux correspondant obtenus par Benmahdi (2019). Les résultats de simulation sont obtenus en utilisant des codes de calcul établis en langage Fortran et Matlab.

Un certain nombre de conclusions peut être avancé :

- (1). La détermination graphique et par des corrélations empiriques du coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal ne reproduisent pas toujours correctement ce coefficient. Elles peuvent conduire à une évaluation erronée. Le mode de calcul de ce coefficient influe fortement sur les résultats de simulation. L'estimation précise du coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal est requise.
- (2). La détermination numérique du coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal en utilisant des méthodes d'optimisation reflète le véritable comportement d'un polluant dans un milieu poreux.
- (3). Pour résoudre les ADE non linéaire, la technique de linéarisation est une méthode efficace, contrairement à la technique d'approximation, pourtant connue pour être performante et est largement utilisée. Ce résultat est extrêmement important, car il démontre l'importance de valider les modèles et les code de calcul par des comparaisons avec des résultats expérimentaux.

Enfin, ces résultats nous ont permis de valider nos codes de calculs développés. Cette étude constitue donc une étape préliminaire et de base pour l'étude du transport de soluté interactif dans un milieu poreux chimiquement hétérogène.

Chapitre VI

**Optimisation du coefficient de dispersion axiale en
milieux chimiquement hétérogènes**

CHAPITRE VI

OPTIMISATION DU COEFFICIENT DE DISPERSION AXIALE EN MILIEUX CHIMIQUEMENT HETEROGENES

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats qui ont permis d'évaluer un certain nombre de méthodes de résolution de l'équation d'advection-dispersion non linéaire pour choisir celles qui serviront dans la présente partie. L'évaluation des méthodes a été effectuée en comparant les résultats de simulation les uns aux autres puis aux résultats expérimentaux. Evidemment, afin de s'assurer des performances des méthodes choisies, la validation a été réalisée par la simulation d'expériences de traçage de milieux chimiquement homogènes dont tous les paramètres sont connus et maîtrisés. Dans ce dernier chapitre, nous arrivons enfin à l'étude de la relation entre l'hétérogénéité chimique du milieu adsorbant et la dispersion axiale de l'adsorbat. Nous procéderons, comme pour les milieux homogènes, par ma simulation de résultats expérimentaux tenant compte des conditions opératoires ainsi que des caractéristiques physico-chimiques des milieux hétérogènes.

6.1. Méthodologie

6.1.1. Outils et méthodes de calculs

En rappelant la problématique et la démarche expliquées au chapitre quatre, l'objectif de l'étude est d'optimiser le coefficient de dispersion axiale pour un adsorbat dans un lit fixe chimiquement hétérogène. La première étape a été la mise en équation du procédé d'adsorption en lit fixe en introduisant la distribution de l'hétérogénéité chimique. Il s'agit seulement de multiplier le terme d'accumulation en phase stationnaire par la probabilité de rencontrer un site actif, $\Phi(z)$ (équation 4.6 que l'on rappelle ci-dessous) :

$$u \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} + \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \Phi(z) \rho S_{max} K_l \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C(z,t)}{1+K_l C(z,t)} \right) = D_L \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (6.1)$$

Dans ce travail, il est déjà supposé que la valeur du coefficient de dispersion hydrodynamique ne peut suffire pour simuler et quantifier l'étalement des courbes de percées de l'adsorbat issues des milieux hétérogènes. Il convient donc de rechercher la valeur du coefficient dit axial **mais pas hydrodynamique**, bien que noté D_L , et en particulier de le relier au degré de l'hétérogénéité. Comme pour l'étude réalisée pour

l'évaluation des méthodes de calcul, rappelons que le KCl est choisi comme traceur de l'eau, que le phénol constitue l'adsorbat, et que les distribution des temps de séjour, DTS, (courbes de percée) sont déterminées à des débits vérifiant les conditions de l'équilibre local (transfert entre phases instantané).

La procédure générale consiste en la résolution de l'équation (6.1) en optimisant le coefficient de dispersion axiale D_L . Suite aux résultats du chapitre cinq, les méthodes et outils de calcul adoptés sont les suivants :

1. Discrétisation de l'équation d'advection-dispersion par la méthode des différences finies.
2. Linéarisation du terme non linéaire dû à l'accumulation en phase solide par la méthode de Picard modifiée.
3. Simulation des courbes de percée du phénol (adsorbat) en milieux hétérogènes utilisant les valeurs du coefficient de dispersion axiale hydrodynamique, c'est-à-dire optimisées à partir des courbes de percées du traceur de l'eau ;
4. Simulation des courbes de percée du phénol en milieux hétérogènes en optimisant la valeur du coefficient de dispersion axiale (propre à l'adsorbat, le phénol) par la méthode des moindres carrés.

6.1.2. Désignation des paramètres de l'hétérogénéité

La résolution de l'équation (6.1) nécessite la connaissance de la distribution $\Phi(z)$. Toujours selon le modèle de l'hétérogénéité chimique adopté (figure 4.1 que l'on rappelle ci-dessous), $\Phi(z)$ est en réalité déterministe bien qu'inspirée du processus probabiliste de Bernoulli. En effet, les milieux expérimentés ayant été synthétisés dans ce but, l'on maîtrise parfaitement la position des grains actifs et ceux non actifs.

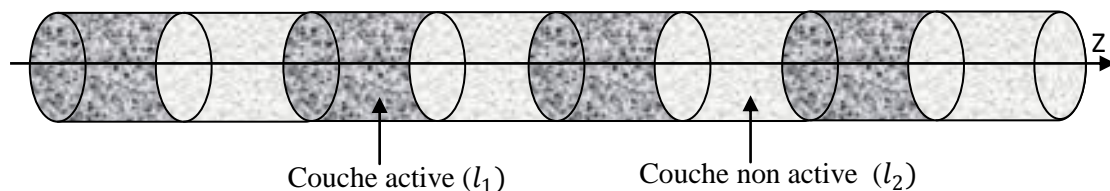


Figure 6.1 : Milieu hétérogène reparti en zone active et zone non active.

La valeur moyenne de la distribution de l'hétérogénéité, γ , influence directement le degré de l'hétérogénéité. Ainsi, on peut considérer son inverse, $1/\gamma$, comme un paramètre représentatif de l'hétérogénéité puisque cette dernière diminue avec l'augmentation de γ . Le choix de ce modèle de l'hétérogénéité se justifie justement par l'accessibilité de γ puisqu'elle est expérimentalement maîtrisée.

D'un autre côté, l'épaisseur relative de la couche active par rapport à la longueur de la colonne, l_1/L , est aussi un paramètre quantificatif de l'hétérogénéité (également accessible puisque les épaisseurs des couches alternées sont maîtrisées et connues). Pour la même valeur moyenne de la distribution de l'hétérogénéité, donc pour la même capacité, γ , l'épaisseur de la couche active par rapport à la longueur de la colonne peut être variée et donc modifier la distribution de l'hétérogénéité $\Phi(z)$.

De plus, pour la même épaisseur de couche active, le nombre de couches actives augmente avec l'augmentation de γ et pour la même longueur de milieu, car les distances entre couches actives diminuent.

Ainsi, on remarque que trois paramètres possèdent des effets interdépendants sur le degré d'hétérogénéité et donc auront des effets aussi interdépendants sur le coefficient de dispersion axiale. Pour cela, nous avons décidé de procéder dans l'étude paramétrique de la relation hétérogénéité chimique – dispersion axiale de l'adsorbat de la manière suivante :

1. Pour la même capacité, γ , et la même longueur, L , étudier l'effet du rapport de l'épaisseur de la couche active à la longueur de la colonne, l_1/L , sur le coefficient de dispersion axiale D_L . La variation de l_1/L est illustrée par l'exemple de la figure ci-après :

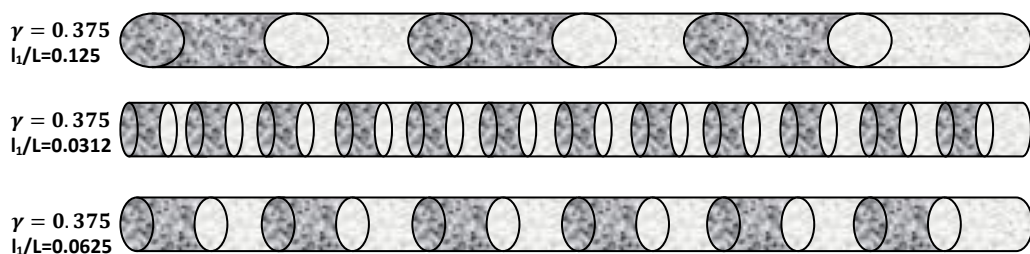


Figure 6.2 : Exemples de différentes distributions de l'hétérogénéité pour la même capacité ($\gamma=0.375$).

2. Reproduire l'étape 1 pour différentes valeurs de γ à même longueur L (voir le tableau ci-dessous), puis pour différentes valeurs de L . Ces séries de simulation

nous permettront d'abord d'isoler les effets du degré de l'hétérogénéité, de la capacité et de la longueur, puis d'en examiner les effets couplés.

Tableau 6.1: Distribution expérimentale de l'hétérogénéité chimique à longueur de colonne constante $L=11$ cm.

γ	0.125	0.125	0.125	0.125	0.25	0.25	0.25	0.25	0.375	0.375	0.375	0.375
l/γ	8	8	8	8	4	4	4	4	2.667	2.667	2.667	2.667
l_1/L	0.03125	0.04166	0.0625	0.125	0.03125	0.04166	0.0625	0.125	0.03125	0.04166	0.0625	0.125

6.1.3. Corrélations du coefficient de dispersion axiale en fonction de γ , l_1/L et L

Pour chaque série d'expériences, le coefficient de dispersion axiale optimisé pour l'adsorbat est corrélé à γ , l_1/L , et L grâce à un programme sous Matlab (2010b) utilisant les techniques statistiques ANOVA. L'objectif de cette partie est de quantifier les influences individuelles ainsi qu'interdépendantes des différents paramètres sur le coefficient de dispersion.

6.2. Résultats et discussion

6.2.1. Optimisation du coefficient de dispersion axiale pour l'adsorbat

1. Variation de l'hétérogénéité et de la capacité à longueur de colonne constante

Des courbes de percée du traceur de l'eau ont été mesurées sur des milieux différemment hétérogènes, de longueur de 11 cm, et traversés par un écoulement continu de fluide porteur à un débit de 2ml/min. Rappelons qu'à ce débit, les conditions de l'équilibre local sont vérifiées (Benmahdi 2019).

La simulation des courbes de percée du traceur de l'eau issues de milieux homogènes et de milieux hétérogènes a confirmé l'hypothèse que tous les milieux possèdent des propriétés hydrodynamiques identiques puisqu'ils possèdent des propriétés physiques identiques. L'optimisation du coefficient de dispersion hydrodynamique à partir des DTS du KCL a en effet aboutit à la même valeur pour tous les milieux comme il est montré par le tableau 6.2.

Les essais de simulation des courbes de percée du phénol utilisant la valeur du coefficient de dispersion hydrodynamique ont cependant donné des résultats très éloignés des courbes expérimentales. La figure 6.3 le montre si bien.

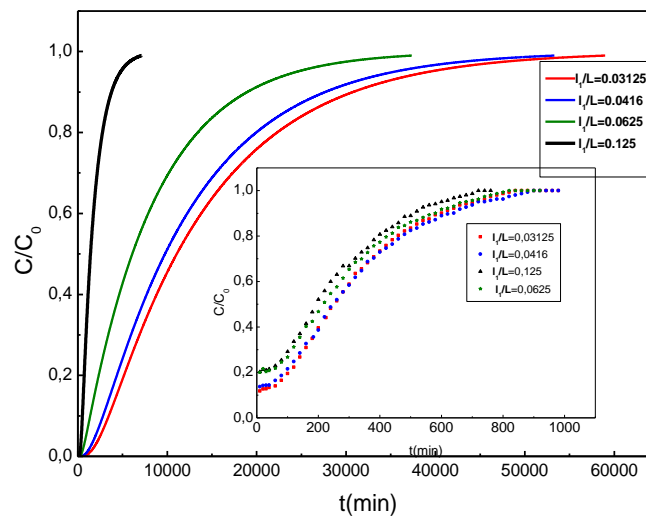


Figure 6.3: Comparaison des courbes de percée simulées du phénol utilisant le D_L hydrodynamique et des courbes expérimentales ($\gamma=0.125$, $L=11$ cm).

Pour que la résolution de l'équation d'advection-dispersion parvienne à représenter les courbes de percée du phénol, il a été nécessaire d'optimiser les valeurs du coefficient de dispersion axiale γ correspondant. Les courbes simulées confrontées aux expérimentales sont représentées dans la figure 6.4.

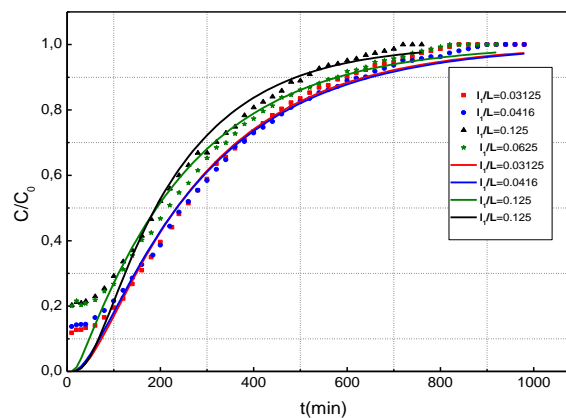


Figure 6.4: Comparaison des courbes de percée simulées par le D_L optimisé pour le phénol et des courbes expérimentales : ($\gamma=0.125$, $L=11$ cm).

Les valeurs pour le phénol sont nettement supérieures à celles obtenues pour le KCl comme le montre le tableau 6.2 :

Tableau 6.2: Comparaison des coefficients de dispersion du traceur de l'eau et du phénol

γ	$\frac{l_1}{L}$	$1/\gamma$	Traceur de l'eau	Adsorbat
			D_L	$D_{L_{opt}}$
0.125	0.03125	8	0.015	0.75
0.125	0.0416	8	0.015	0.66
0.125	0.0625	8	0.015	0.51
0.125	0.125	8	0.015	0.12
0.25	0.03125	4	0.015	1.17
0.25	0.0416	4	0.015	0.93
0.25	0.0625	4	0.015	0.87
0.25	0.125	4	0.015	0.45
0.375	0.03125	2.6667	0.015	1.40
0.375	0.0416	2.6667	0.015	1.35
0.375	0.0625	2.6667	0.015	1.33
0.375	0.125	2.6667	0.015	1.00

2. Effet de la longueur du milieu sur la relation hétérogénéité-dispersion

Dans cette partie, les milieux expérimentés ont des longueurs différentes mais présentent les mêmes épaisseurs de couche active et de couche non active. Il en résulte qu'ils aient la même distribution de l'hétérogénéité $\Phi(z)$ mais des capacités variables. Le tableau 6.3 regroupe les caractéristiques de ces milieux ainsi que les valeurs des coefficients de dispersion axiales optimisées. Un exemple de comparaison entre les percées simulées et les percées expérimentales est illustré dans la figure 6.5.

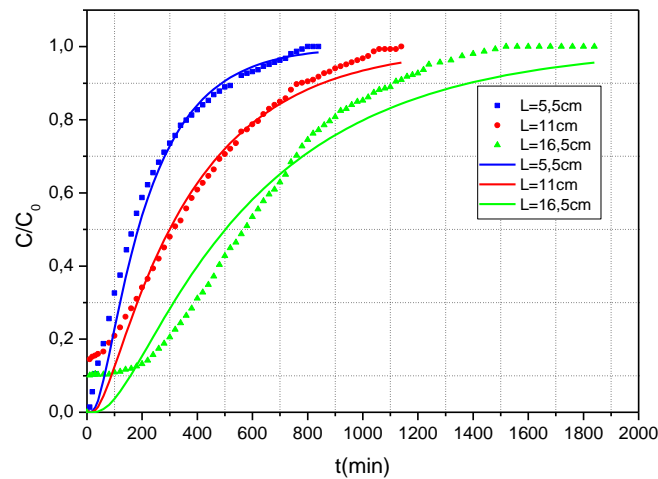


Figure 6.5 : Comparaison des percées simulées utilisant le D_L de phénol et des courbes expérimentales à différentes longueurs de la colonne ($\gamma=0.3125$ et $l_1=1.71875$ cm).

Tableau 6.3: D_L optimisé aux différentes valeurs de γ et L .

γ	L	$\frac{l_1}{L}$	$D_{L_{opt}}$
0.125	5.5	0.125	0.065
0.1875	5.5	0.1872	0.09
0.25	5.5	0.25	0.15
0.3125	5.5	0.3109	0.2
0.125	11	0.0625	0.48
0.1875	11	0.0936	0.54
0.25	11	0.125	0.76
0.3125	11	0.1555	0.93
0.125	16.5	0.0416	1.22
0.1875	16.5	0.0624	1.27
0.25	16.5	0.0833	1.32
0.3125	16.5	0.1036	1.41

6.2.2. Etude des variations du coefficient de dispersion axiale avec γ , l_1/L et L

Initialement, on trace les variations du coefficient de dispersion optimisé pour l'adsorbat en fonction de l_1/L à différentes capacités (figure 6.6). Cette figure montre une diminution du D_L pouvant être approchée par une loi linéaire de l_1/L , c'est-à-dire avec une augmentation de l'hétérogénéité chimique à la même capacité.

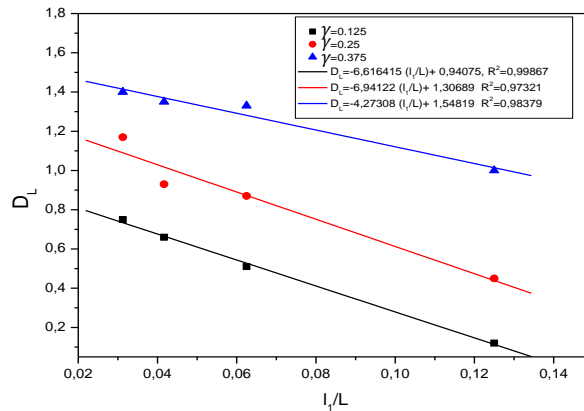


Figure 6.6: Variation du coefficient de dispersion optimisé en fonction de la distribution de l'hétérogénéité, l_1/L , à différentes γ .

Pour le même l_1/L , le coefficient de dispersion du phénol augmente lorsque γ augmente aussi (figure 6.7), contrairement à ce qui était prévu. En effet, l'augmentation de la capacité pour une adsorption favorable s'oppose en milieux homogènes au processus de dispersion. En réalité, $1/\gamma$ représente d'une part la capacité moyenne, et d'autre part l'hétérogénéité moyenne. Cette dernière diminue lorsque γ augmente. Cela signifie que le coefficient de dispersion augmente au même l_1/L , c'est-à-dire lorsque l'hétérogénéité diminue. Ce comportement est contradictoire avec la relation connue entre adsorption favorable et dispersion.

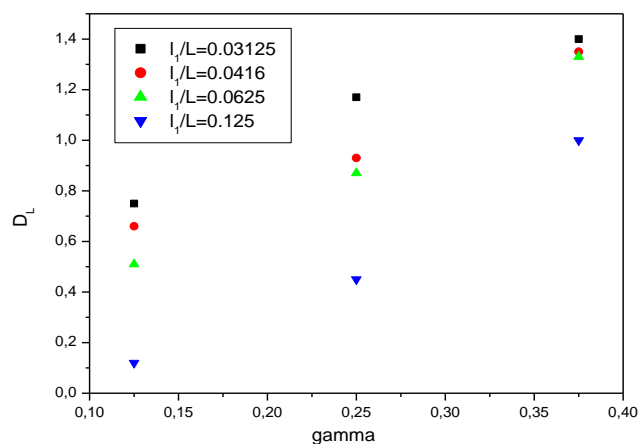


Figure 6.7 : Variation du coefficient de dispersion optimisé en fonction de la capacité, γ , à différentes distributions de l'hétérogénéité, l_1/L .

Semra *et al* (2008) avaient mentionné, en effet, une augmentation linéaire de la dispersion du toluène avec l'augmentation de l'hétérogénéité. Dans l'étude de Semra *et al.* (2008), l'interaction consistait en un équilibre d'adsorption linéaire, et l'hétérogénéité chimique consistait en un mélange aléatoire de grains actifs et non actifs. Le paramètre de quantification de l'hétérogénéité consistait tout simplement en la distance moyenne entre deux grains actifs successifs dans le sens longitudinal.

La variation de D_L du phénol en fonction de la capacité d'adsorption pour différentes longueurs de la colonne est illustrée en figure 6.8. Cette figure montre que le D_L du phénol augmente avec l'augmentation de γ pour une longueur de colonne constante. La figure 6.9 montre aussi que le D_L augmente avec l'augmentation de la longueur du lit lorsque γ est constante.

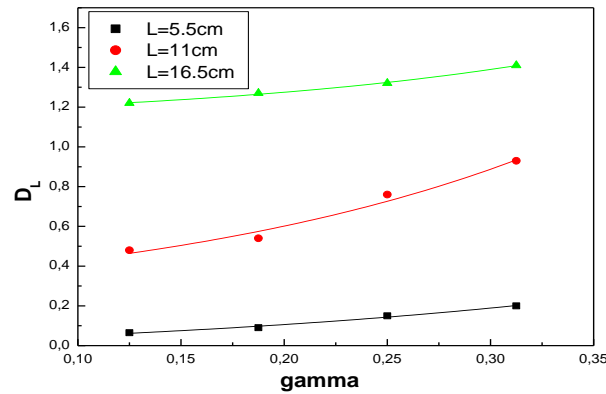


Figure 6.8: Variation du coefficient de dispersion optimisé en fonction de γ à différentes longueurs de la colonne.

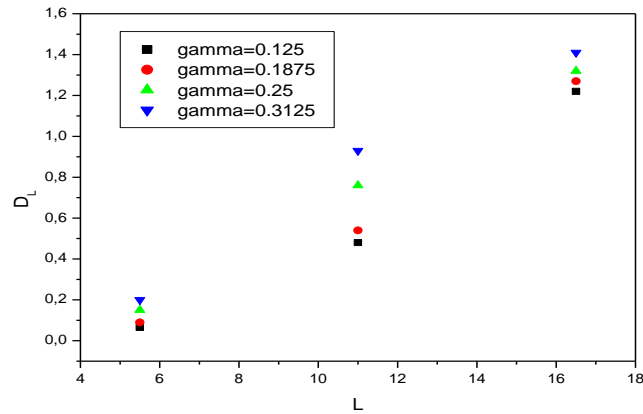


Figure 6.9 : Variation du coefficient de dispersion optimisé en fonction de L à différentes γ .

On observe une augmentation du coefficient de dispersion axiale avec la longueur et ce quelle que soit la capacité du milieu. On observe également une augmentation avec la capacité comme indiqué plus haut. Ces deux résultats ne semblaient pas attendus puisque l'on admet que plus un lit fixe est long, moins la dispersion hydrodynamique est importante. Cependant, on remarque que les valeurs optimisées du D_L du phénol sont rapprochées aux faibles longueurs et aux longueurs importantes, alors qu'elles sont plutôt bien distinctes pour les longueurs moyennes. Basée sur des travaux d'autres auteurs (Semra et al., 2008 ; Benmahdi 2019), l'augmentation de la dispersion avec l'hétérogénéité finit par atteindre une valeur limite. Cela signifie que les effets de l'hétérogénéité sont peu visibles aux très faibles échelles comparées à la longueur, et également aux très grandes échelles comparées à la longueur. Ceci pose un véritable problème d'extrapolation à des dimensions beaucoup plus grandes en conservant l'échelle de l'hétérogénéité.

6.2.3. Modélisation statistique du coefficient de dispersion axiale du phénol

Les représentations graphiques du paragraphe précédent donnent une idée sur les influences individuelles et couplées des différents paramètres sur le coefficient de dispersion axiale de l'adsorbat de manière qualitative. Afin d'examiner quantitativement ces influences sur la relation hétérogénéité-dispersion, nous avons procédé à une modélisation statistique du coefficient de dispersion axiale, basée sur les données expérimentales. La modélisation permet l'obtention d'une corrélation sous forme de polynôme, appelé polynôme de régression. Les polynômes développés seront révélés

ensuite à l'aide de la technique d'analyse statistique des variances des facteurs de réponse (ANOVA). Le modèle quadratique est donné par la relation suivante :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^N b_i x_i + \sum_{i=1}^N b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_{ij} x_i x_j + \dots \quad (6.2)$$

Avec :

Y : La réponse prédite.

b_0 : Coefficient d'interception.

b_i : Coefficient linéaire.

b_{ii} : Coefficient quadratique

b_{ij} : Coefficient d'interaction.

x_i et x_j : Les valeurs codées des variables.

La modélisation est réalisée sur trois étapes :

1. Modèle reliant D_L à γ et l_1/L (à longueur de milieu constante).
2. Modèle reliant D_L à γ et L .
3. Modèle reliant D_L à γ , l_1/L et L .

Les coefficients de dispersion prévus sont obtenus à l'aide des programmes s'écrivent en langage Matlab. Ces coefficients prévus par les modèles statistiques seront comparés ensuite aux valeurs optimisées afin de valider les modèles.

1. Modèle reliant D_L à γ et l_1/L

Le polynôme de régression obtenu est donné par l'équation suivante :

$$D_{L_{Préd}} = 2.9098 - 0.2641 \left(\frac{1}{\gamma}\right) - 35.2121 \left(\frac{l_1}{L}\right) + 0.0168 \left(\frac{1}{\gamma}\right)^2 - 5.5382 \left(\frac{1}{\gamma}\right) \left(\frac{l_1}{L}\right) + 680.4017 \left(\frac{l_1}{L}\right)^2 + 0.3906 \left(\frac{1}{\gamma}\right)^2 \left(\frac{l_1}{L}\right) + 5.7946 \left(\frac{1}{\gamma}\right) \left(\frac{l_1}{L}\right)^2 - 3219.0158 \left(\frac{l_1}{L}\right)^3 \quad (6.3)$$

Le modèle polynomial développé, équation (6.3), montre des effets couplés entre l'hétérogénéité moyenne, $(1/\gamma)$, et l'hétérogénéité chimique du milieu, l_1/L , à différents

niveaux, exprimés par des produits des termes respectifs. Les valeurs du coefficient de dispersion calculées par le polynôme ci-dessus sont comparées aux valeurs optimisées dans le tableau suivant :

Tableau 6.4 : Comparaison des valeurs optimisées et des valeurs prédites par le modèle statistique du coefficient de dispersion du phénol pour $L=1$ cm.

γ	$\frac{l_1}{L}$	$1/\gamma$	Adsorbat	
			$D_{L_{opt}}$	$D_{L_{Préd}}$
0.125	0.03125	8	0.75	0.7766
0.125	0.0416	8	0.66	0.6268
0.125	0.0625	8	0.51	0.5144
0.125	0.125	8	0.12	0.1222
0.25	0.03125	4	1.17	1.1128
0.25	0.0416	4	0.93	0.9801
0.25	0.0625	4	0.87	0.8890
0.25	0.125	4	0.45	0.4381
0.375	0.03125	2.6667	1.40	1.4307
0.375	0.0416	2.6667	1.35	1.3330
0.375	0.0625	2.6667	1.33	1.3066
0.375	0.125	2.6667	1.00	1.0097
$\epsilon\%$				2.7147
R^2				0.9943

Le tableau 6.5 regroupe les valeurs du résidus de somme de carrés, R^2 , R^2 ajusté, la valeur de Fisher, F, et la valeur de probabilité, Prob>F.

Tableau 6.5 : Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse D_L équation (6.3).

Résidus de somme de carrés	R^2 (COD)	Adj - R^2	Valeur F	Prob>F
$9.93 \cdot 10^{-3}$	0.9943	0.9938	1751.046	$1.4710 \cdot 10^{-12}$

L'analyse de ce tableau donne des informations précieuses sur la qualité de l'ajustement du modèle et la pertinence du modèle développé. Selon ce tableau, on voit que:

- La valeur de R^2 calculée par l'ANOVA est très proches de 1, ce qui signifie qu'il existe une très forte corrélation entre les valeurs optimisées et les valeurs prédites par le

polynôme (figure 6.10). Cette valeur est égale à la valeur de R^2 calculée par le programme Matlab (voir tableau 6.4).

- La valeur de R^2 ajusté, $Adj - R^2$, est très proche de la valeur de R^2 .
- La valeur F de Fisher calculée est très supérieure à la valeur F de Fisher tabulée (2.9130 à un niveau de confiance de 95%).
- La valeur de $Prob > F$ est inférieure à 0.05, ce qu'implique que le modèle est significatif.

Les valeurs de D_L optimisées et prédites sont présentées dans la figure 6.10. Cette figure montre une bonne corrélation entre ces grandeurs ainsi que la validité du modèle développé dans cette gamme de variation de γ et l_1/L .

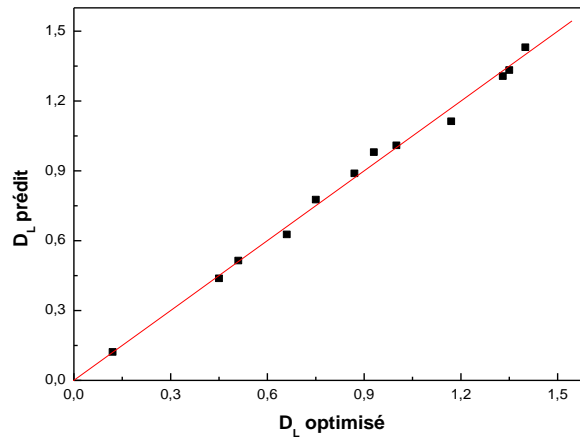


Figure 6.10 : Comparaison entre les valeurs optimisées et prédites.

Ces résultats permettent de conclure que le modèle développé, équation (6.3), donne une bonne prédiction du D_L dans l'intervalle des variables étudiées, γ et l_1/L . Il est statistiquement significatif. L'intérêt du polynôme consiste en la représentation dans une surface de réponse des influences couplées des deux paramètres sur la variation du coefficient de dispersion. La surface de réponse présentée dans la figure 6.11 montre en effet que plus la capacité d'adsorption est grande, donc plus $(1/\gamma)$ est faible, plus le coefficient de dispersion est grand à des valeurs faibles de l_1/L .

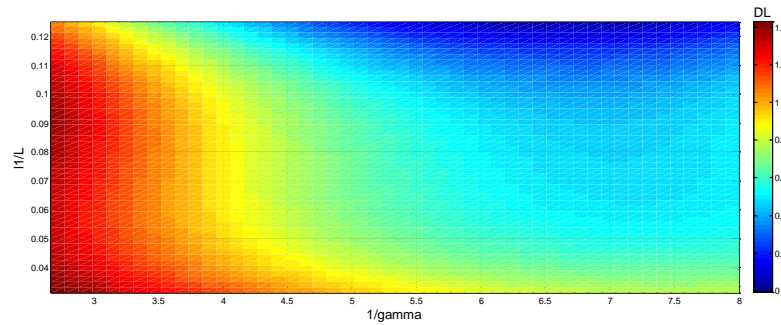


Figure 6.11 : Surface de réponse pour le coefficient de dispersion: couplage entre effet respectifs de $1/\gamma$ et de l_1/L .

2. Modèle reliant D_L à γ et L

La modélisation statistique du coefficient de dispersion du phénol donne un polynôme d'ordre deux le reliant à la longueur du milieu et à la capacité, γ . Les valeurs de D_L prédites sont comparées aux valeurs optimisées dans le tableau 6.6.

Tableau 6.6: Comparaison des valeurs du D_L optimisées et prédites à différentes γ et L .

γ	L	$\frac{l_1}{L}$	$D_{L_{Opt}}$	$D_{L_{Préd}}$
0.125	5.5	0.125	0.065	0.0197
0.1875	5.5	0.1872	0.09	0.0713
0.25	5.5	0.25	0.15	0.1520
0.3125	5.5	0.3109	0.2	0.2620
0.125	11	0.0625	0.48	0.5593
0.1875	11	0.0936	0.54	0.6187
0.25	11	0.125	0.76	0.7072
0.3125	11	0.1555	0.93	0.8248
0.125	16.5	0.0416	1.22	1.1752
0.1875	16.5	0.0624	1.27	1.2423
0.25	16.5	0.0833	1.32	1.3385
0.3125	16.5	0.1036	1.41	1.4640
$\epsilon\%$				15.2706
R^2				0.9869

Le polynôme obtenu s'écrit :

$$D_{L_{Pred}} = -0.4438 + 0.0745 \gamma - 0.4653L + 0.0013 \gamma^2 + 3.7333 L^2 + 0.0225 \gamma L \quad (6.4)$$

Ce modèle montre qu'il existe un terme de produit entre γ et L , cela signifie que les effets de γ et L sont également couplés. Cet effet a été aussi montré en traçant la surface de réponse (figure 6.12.a). Cette surface montre que les D_L les plus importants correspondent aux valeurs élevées des deux variables. Cependant, si l'on considère le tableau 6.6, l'on remarque que les valeurs de D_L prédites par le modèle (6.4) présentent un écart par rapport aux valeurs expérimentales (figure 6.12.b). Cela signifie que la considération de deux paramètres, γ et L , n'est pas suffisante pour prédire le coefficient de dispersion axiale pour un adsorbat en milieu hétérogène. Cela signifie par conséquent que la valeur moyenne de la distribution de l'hétérogénéité ne peut représenter à elle seule l'hétérogénéité.

Tableau 6.7 : Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse D_L équation (6.4).

Résidus de somme de carrés	R^2 (COD)	Adj - R^2	Valeur F	Prob>F
0.03811	0.98687	0.98556	751.7988	9.6510^{-11}

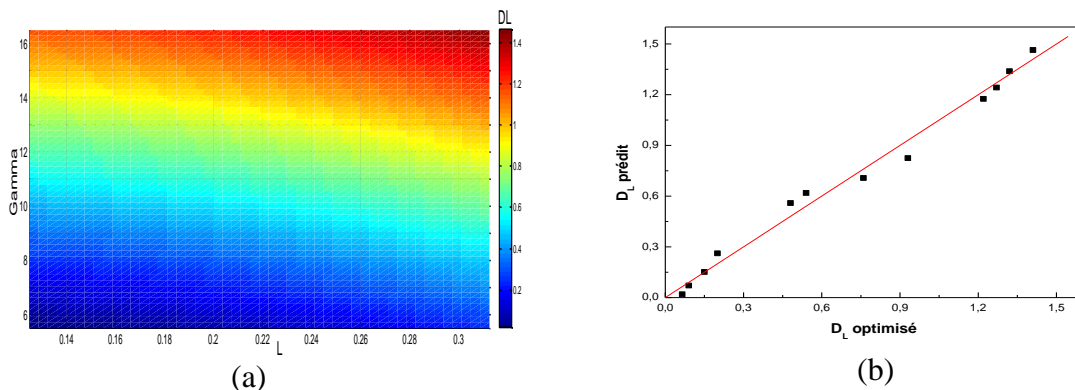


Figure 6.12 : (a): Surface de réponse pour le coefficient de dispersion: couplage entre effet respectifs de la longueur de la colonne et de la capacité (b): Corrélation entre les valeurs optimisées et prédites.

3. Modèle reliant D_L à γ , l_1/L et L .

La considération à la fois de la valeur moyenne de la distribution de l'hétérogénéité, γ qui est aussi la capacité du milieu, de l'épaisseur de la couche active rapportée à la longueur ainsi que la longueur du milieu, dans la modélisation statistique s'avère nécessaire. Pour cela, nous avons réutilisé les données expérimentales présentées dans le

tableau 6.6 pour développer un nouveau modèle reliant la dispersion à ces trois paramètres (γ , l_1/L , L).

Le polynôme s'écrit :

$$D_{L_{Préd}} = 0.0149 - 37.5938 \gamma + 3.6349 \left(\frac{l_1}{L}\right) - 0.0199L - 10.8738 \gamma^2 - 54.7487 \left(\frac{l_1}{L}\right)^2 + 0.0060 L^2 + 69.0632 \gamma \left(\frac{l_1}{L}\right) + 0.1467 \gamma L + 5.9197 \left(\frac{l_1}{L}\right) L \quad (6.5)$$

Ce polynôme montre aussi des effets couplés entre les différentes grandeurs, montrés par des produits des termes correspondant deux à deux : $\gamma \times \left(\frac{l_1}{L}\right)$, $\gamma \times L$ et $\left(\frac{l_1}{L}\right) \times L$.

Tableau 6.8 : Valeurs optimisées et valeurs prédite du D_L à différentes γ , l_1/L et L .

L	γ	$\frac{l_1}{L}$	$D_{L_{Opt}}$	$D_{L_{Préd}}$
5.5	0.125	0.125	0.065	0.0658
5.5	0.1875	0.1872	0.09	0.0873
5.5	0.25	0.25	0.15	0.1529
5.5	0.3125	0.3109	0.2	0.1990
11	0.125	0.0625	0.48	0.4743
11	0.1875	0.0936	0.54	0.5581
11	0.25	0.125	0.76	0.7412
11	0.3125	0.1555	0.93	0.9365
16.5	0.125	0.0416	1.22	1.2256
16.5	0.1875	0.0624	1.27	1.2526
16.5	0.25	0.0833	1.32	1.3379
16.5	0.3125	0.1036	1.41	1.4039
$\epsilon\%$				1.4990
R^2				0.9995

La comparaison entre les D_L prédits par modèle (6.5) et les valeurs optimisées montre un très bon accord confirmé par les résultats du tableau 6.9 et la figure 6.13.d.

Tableau 6.9 : Analyse statistique de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique du facteur de réponse D_L équation (6.5).

Résidus de somme de carrés	R^2 (COD)	Adj - R^2	Valeur F	Prob>F
0.00146	0.9995	0.99945	20073.86	0

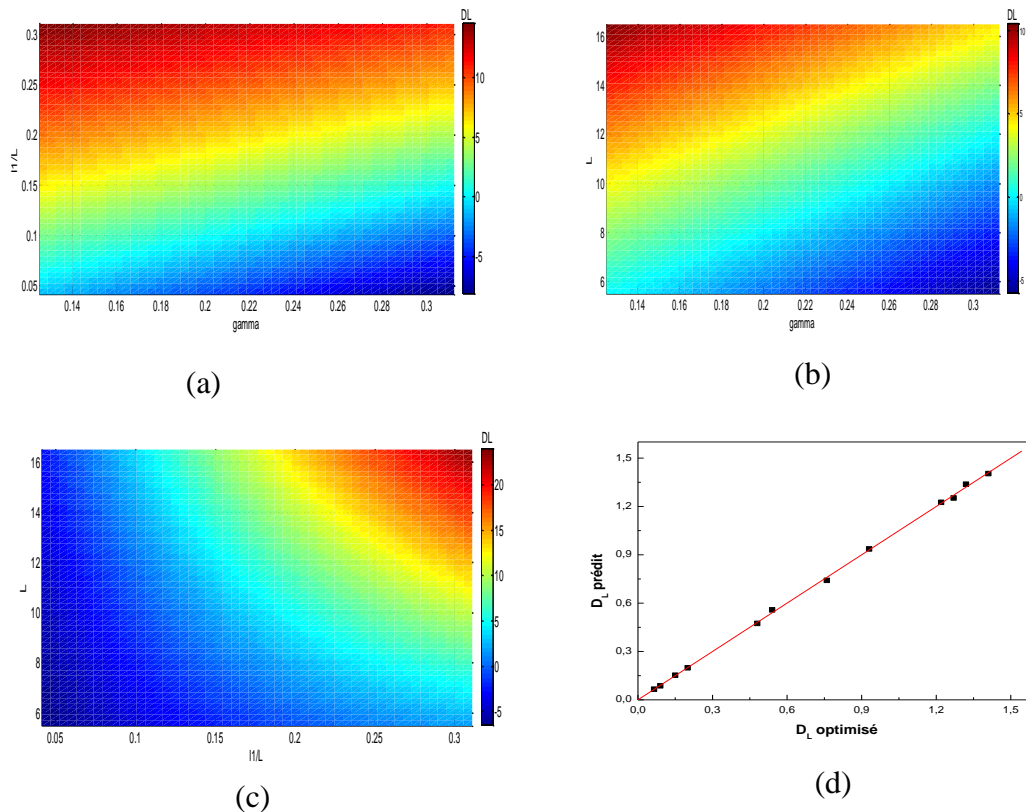


Figure 6.13 : Surfaces de réponse pour le coefficient de dispersion: (a) effet de γ et l_1/L ($L=11\text{cm}$), (b) effet de γ et L ($l_1/L=0.1334$), (c) effet de l_1/L et L ($\gamma=0.2188$), (d) : Corrélation entre les valeurs optimisées et prédites.

Si l'on observe les surfaces de réponse du coefficient de dispersion en fonction des paramètres influençant deux à deux (ce sont également les différents niveaux de couplage des effets), on trouve :

1. Une variation quasi linéaire de pente positive, synonyme d'actions respectives opposées, en ce qui concerne les effets de la capacité et du rapport l_1/L . Il est en effet logique que ces deux paramètres agissent de manière opposée puisque l'augmentation de la capacité dans le cas d'une adsorption favorable s'oppose à la dispersion même en milieux homogènes. Par ailleurs, l'augmentation de l'épaisseur de la couche active engendre des disparités importantes dans la distribution de la concentration engendrant des gradients de concentration importants et donc induisant une augmentation de la dispersion.
2. Une variation quasi linéaire de pente positive aussi pour les effets couplés de la longueur de milieu et de la capacité. Si les grandes longueurs sont censées engendrer une diminution de la dispersion dans les milieux homogènes, l'on

remarque dans la surface de réponse (figure 6.13.b) qu'au contraire, elles ont un moindre effet que la capacité lorsqu'elle est faible. En effet, dans ce dernier cas, γ devient représentative de l'hétérogénéité : celle-ci est d'autant plus forte que γ est faible.

3. Pour le dernier cas, c'est-à-dire l'influence couplée de l_1/L et de L , elle est plutôt parabolique vers les faibles valeurs puis devient quasi-linéaire pour les valeurs élevées. On y retrouve également le même effet dominant de l'hétérogénéité aux plus fortes valeurs que celui de la longueur.

6.3. Conclusion

A l'issue de cette partie, l'on rappelle les principaux résultats et leurs significations :

- Les D_L obtenues à pour l'adsorbat en milieu poreux chimiquement hétérogène sont largement supérieurs à ceux obtenus à partir des DTS du KCl.

Cela signifie que l'introduction de la distribution spatiale de l'hétérogénéité dans l'équation d'advection-dispersion représentant le transport interactif ne peut, à elle-seule, de quantifier l'augmentation de l'étalement de la courbe de percée du phénol.

- Pour la même capacité moyenne, le D_L diminue linéairement avec l'augmentation de l'hétérogénéité chimique, avec l_1/L .
- Pour le même l_1/L , le D_L du phénol augmente lorsque γ augmente.
- Le modèle qui relie le D_L à $(1/\gamma)$ et (l_1/L) , est un bon prédicteur pour les D_L et il peut être utilisé avec succès pour prédire ce coefficient dans la gamme des variables étudiées, γ et l_1/L .
- Le modèle développé entre D_L , γ et L n'est pas suffisant pour prédire les D_L .

Ces points signifient que la valeur moyenne de la distribution ne peut représenter à elle seule l'échelle de l'hétérogénéité et que la distribution spatiale proprement doit être prise en compte. Ils impliquent également des effets interdépendants de ces paramètres sur le comportement d'adsorbat en milieux chimiquement hétérogènes.

- Le modèle reliant le D_L à γ , (l_1/L) et L donne des valeurs de D_L très proche aux D_L expérimentaux.

Cette dernière observation permet de conclure que l'effet de dimension influe directement sur la relation hétérogénéité chimique-dispersion d'adsorbat. Aussi, tous ces modèles développés montrent que il existe des effets couplés la moyenne de la distribution de l'hétérogénéité, $(1/\gamma)$, et l'hétérogénéité chimique du milieu (l_1/L) ainsi que sa longueur L .

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude porte sur l'estimation du coefficient de dispersion effective lors du transport de solutés interactifs en milieux poreux chimiquement hétérogènes. Les expériences de Benmahdi (2019) ont été modélisées afin de déterminer ce paramètre. Différentes méthodes numériques ont été mises en œuvre pour simuler le transport de KCl et du phénol dans le charbon actif. Pour cela des codes de calcul ont été mis en œuvre pour la résolution numérique des équations du transport de solutés inertes et réactifs en milieu poreux chimiquement homogènes et hétérogènes. Une étude comparative des résultats numériques et des résultats expérimentaux a été menée.

➤ Simulation du transport de l'eau

L'estimation du coefficient de dispersion hydrodynamique a été réalisée par trois méthodes différentes : la méthode graphique basée sur les courbes de percée expérimentales, la méthode empirique basée sur des corrélations empiriques et la méthode numérique d'optimisation par la méthode des moindres carrés. Cette dernière a permis grâce à l'ajustement de la solution analytique de l'équation advection-dispersion sur des courbes de percée expérimentales. La comparaison entre les résultats des trois méthodes montre comment le choix de la méthode d'estimation de D_L puisse engendrer un effet important sur la valeur de D_L et comment une légère variation de D_L puisse modifier le comportement du panache.

Pour la résolution numérique de l'équation d'advection-dispersion, les performances de trois méthodes largement appliquées (MDF, MVF et MEF) ont été aussi étudiées en comparant les résultats de simulations numériques aux résultats de la solution analytique. Dans cette partie on peut retenir :

- L'utilisation des corrélations empiriques et de méthode graphique pour estimer le coefficient de dispersion hydrodynamique montrent des degrés de précision variables. Ces méthodes ne reproduisent pas correctement la valeur du coefficient représentatif des résultats expérimentaux dans la solution analytique.

- L'optimisation numérique par la méthode des moindres carrés du coefficient de dispersion hydrodynamique s'est avérée nécessaire. Elle a donné la meilleure solution reflétant le véritable comportement hydrodynamique.
- La méthode des différences finies est la méthode la plus fiable et la plus précise pour la discrétisation de l'équation d'advection-dispersion linéaire (pour le traceur de l'eau). Ce résultat justifie par la suite son utilisation pour la discrétisation de l'équation non linéaire.

Le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal, D_L , est un paramètre qui dépend largement des conditions de l'expérience pour laquelle il est déterminé. L'utilisation de sa valeur pour d'autres expériences doit être accompagnée de multiples précautions.

➤ **Simulation du transport d'adsorbat en milieux chimiquement homogènes**

Dans cette partie, nous avons testé la performance de deux techniques numériques pour le traitement du terme non linéaire dans l'équation d'advection-dispersion dû à l'adsorption non linéaire : la technique d'approximation et la technique de linéarisation. Pour chaque technique on a utilisé deux méthodes de résolution afin de confirmer la fiabilité de ces techniques. La méthode des différences finies a été utilisée pour discrétiser l'équation différentielle non linéaire et ce choix a été justifié auparavant. Afin de vérifier l'efficacité de ces deux techniques nous avons utilisé les données expérimentales de Benmahdi (2019) obtenues lors du transport de phénol dans le charbon actif homogène. L'on remarque que contrairement aux résultats issus de la technique d'approximation, une cohérence satisfaisante entre les courbes de percée simulées par la technique de linéarisation et celles données par l'expérimentation et cela pour toutes les conditions opératoires. Ce résultat permet de conclure que la forme mixte utilisée par cette technique permet d'assurer une bonne conservation de masse et une grande précision et stabilité numérique et ce quelle que soit la méthode de résolution utilisée, Picard modifiée ou Newton Raphson. Il est intéressant aussi de noter que le code de calcul développé semble adapté pour simuler les percées du traceur réactif. On retient donc la technique de linéarisation pour linéariser l'équation différentielle non linéaire dans le cas hétérogène.

Cette partie démontre l'importance de la validation des modèles et également les méthodes de calcul par la confrontation à des résultats expérimentaux obtenus dans les

mêmes conditions. La méthode des volumes finis est une des méthodes sophistiquées les plus courantes pour la discrétisation des équations différentielles de la forme de l'équation d'advection-dispersion. Cependant, la comparaison avec l'expérience a montré que pour les dimensions étudiées, elle est moins efficace que celle des différences finies, encore plus facile à appliquer. Par ailleurs, la technique d'approximation est aussi très connue et est largement utilisée pour le traitement de termes non linéaires, vue sa simplicité. Cependant, sans la comparaison avec l'expérience, l'on ne pouvait de douter de l'écart important de la réponse par rapport à la réalité.

➤ **Simulation du transport d'adsorbat dans les milieux chimiquement hétérogènes**

L'objectif de cette partie d'étude est d'évaluer, dans le cas d'interaction non linéaire de type Langmuir, les valeurs adéquates du coefficient de dispersion, d'ajuster les courbes de percée expérimentales du phénol obtenues à partir de différents lits fixes hétérogènes, et de proposer une corrélation empirique de D_L qui permettrait de le relier à un certain nombre de paramètres quantifiant l'hétérogénéité chimique. La modélisation statistique a été utilisée justement pour trouver cette corrélation à l'aide de programmes sous Matlab basés sur des modèles polynômiaux. Ces modèles mathématiques ont permis de relier le coefficient de dispersion optimisé à certains paramètres comme l'hétérogénéité moyenne, $(1/\gamma)$, l'hétérogénéité chimique du milieu, l_1/L , la longueur de la colonne. Tous ces modèles ont été ensuite révélés à l'aide de la technique d'analyse statistique des variances des facteurs de réponse (ANOVA). L'ensemble des résultats obtenus permet se résume en ce qui suit :

- Les D_L obtenues pour l'adsorbat en milieu poreux chimiquement hétérogène sont largement supérieurs à ceux obtenus à partir des DTS du KCl.

Ainsi, la conclusion principale qui en découle est que, comme il a été décrit dans la problématique, les résultats vérifient l'hypothèse émise au départ, en l'occurrence que la prise en considération de la distribution spatiale de l'hétérogénéité dans l'équation d'advection-dispersion représentant le transport interactif ne peut, à elle-seule, expliquer l'augmentation de l'étalement de la courbe de percée. Cette distribution spatiale crée des gradients de concentrations en phase fluide qui s'ajouteront aux gradients dus à la dispersion mécanique (et la diffusion moléculaire). L'ensemble des gradients crée un mouvement macroscopique dans le sens de l'écoulement par un processus analogue à la

dispersion hydrodynamique mais dont l'écart par rapport au mouvement moyen est supérieur à celui de l'eau.

- Pour la même capacité moyenne, le D_L diminue linéairement avec l'augmentation de l'hétérogénéité chimique, avec l_1/L .
- Pour le même l_1/L , le D_L du phénol augmente lorsque γ augmente.
- Le modèle qui relie le D_L à $(1/\gamma)$ et (l_1/L) , est un bon prédicteur pour les D_L et il peut être utilisé avec succès pour prédire ce coefficient dans la gamme des variables étudiées, γ et l_1/L .
- Le modèle développé entre D_L , γ et L n'est pas suffisant pour prédire les D_L .

Ces points signifient que la valeur moyenne de la distribution ne peut représenter à elle seule l'échelle de l'hétérogénéité et que la distribution spatiale proprement doit être prise en compte. Que si γ joue le rôle de paramètre représentatif de l'hétérogénéité, il est aussi représentatif de la capacité du milieu. Des effets interdépendants entre ces paramètres influencent les variations du coefficient de dispersion axiale de l'adsorbat.

- Le modèle reliant le D_L à γ , (l_1/L) et L donne des valeurs de D_L très proche aux D_L expérimentaux.

Cette dernière observation permet de conclure que l'effet de dimension influe directement sur la relation hétérogénéité chimique-dispersion d'adsorbat. Aussi, tous ces modèles développés montrent qu'il existe des effets couplés entre la moyenne de la distribution de l'hétérogénéité, $(1/\gamma)$, et l'hétérogénéité chimique du milieu (l_1/L) ainsi que sa longueur L .

Perspectives

Dans le but d'enrichir la littérature dans ce domaine, des perspectives diverses s'ouvrent à la suite de ce travail :

- La résolution numérique de l'ADE non linéaire a été étudiée en utilisant les données expérimentales obtenues lors du transport du phénol dans le charbon actif, les conclusions obtenues peuvent donc être encore difficilement généralisées. Une poursuite du travail sur d'autres adsorbants et adsorbats pourrait alors être envisagée.

- Cette étude ouvre la voie à d'autres travaux et à de nouvelles perspectives de recherche en introduisant les cas de distribution de l'hétérogénéité dans les sens transversaux également.
- Des recherches complémentaires restent également possibles pour des distributions continues et variables de l'hétérogénéité.

Références bibliographiques

REFERENCES

- Abe, K., Higashimori, N., Kubo, M., Fujiwara, H., Iso, Y., 2014. A remark on the Courant-Friedrichs-Lewy Condition in finite difference approach to PDE's. *Advances in Applied Mathematics and Mechanics*, 6(5): 693-698.
- Abulaban, A., Nieber, J., 2000. Modeling the effects of nonlinear equilibrium sorption on the transport of solute plumes in saturated heterogeneous porous media. *Advances in water resources*, 23(8): 893-905.
- Abulaban, A., Nieber, J.L., Misra, D., 1998. Modeling plume behavior for nonlinearly sorbing solutes in saturated homogeneous porous media. *Advances in Water Resources*, 21(6): 487-498.
- Amiri, M.J., Roohi, R., Gil, A., 2018. Numerical simulation of Cd (II) removal by ostrich bone ash supported nanoscale zero-valent iron in a fixed-bed column system: utilization of unsteady advection-dispersion-adsorption equation. *Journal of Water Process Engineering*, 25: 1-14.
- André, C., Sardin, M., Vitorge, P., Fauré, M.-H., 1998. Analysis of breakthrough curves of Np (V) in clayey sand packed column in terms of mass transfer kinetics. *Journal of contaminant hydrology*, 35(1-3): 161-173.
- Aniszewski, A., 2005. Experimental verification of the contaminant transport in the aquifer incorporating advection, dispersion and sorption processes. *Archives of Hydro-Engineering and Environmental Mechanics*, 52(3): 195-212.
- Antonopoulos, V.Z., Georgiou, P.E., Antonopoulos, Z.V., 2015. Dispersion coefficient prediction using empirical models and ANNs. *Environmental Processes*, 2(2): 379-394.
- Appadu, A.R., 2013. Numerical solution of the 1D advection-diffusion equation using standard and nonstandard finite difference schemes. *Journal of Applied Mathematics*, 2013.
- Appert-Collin, J., Dridi-Dhaouadi, S., Simonnot, M., Sardin, M., 1999. Nonlinear sorption of naphthalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 24(6): 543-548.
- Aris, R., 1956. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 235(1200): 67-77.
- Arthur, J.D. et al., 2017. Batch soil adsorption and column transport studies of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) in soils. *Journal of contaminant hydrology*, 199: 14-23.
- Attinger, S., Dentz, M., Kinzelbach, H., Kinzelbach, W., 1999. Temporal behaviour of a solute cloud in a chemically heterogeneous porous medium. *Journal of Fluid Mechanics*, 386: 77-104.
- Ayyoubzadeh, S., Faramarz, M., Mohammadi, K., 2004. Estimating longitudinal dispersion coefficient in rivers, *Proceedings of the 6th international conference on hydroinformatics*, pp. 21-24.
- Banton, O., Bangoy, L.M., 1997. *Hydrogéologie: multiscience environnementale des eaux souterraines*. Montréal.
- Batu, V., 2006. *Applied flow and solute transport modeling in aquifers: Fundamental principles and analytical and numerical methods*, Taylor & Francis Group.

- Bear, J., 1972 Dynamics of fluids in porous media American Elsevier Publishing Company, Inc. .
- Bear, J., Cheng, A.H.-D., 2010. Modeling groundwater flow and contaminant transport, 23. Springer Science & Business Media.
- Belfort, B., 2006. Modélisation des écoulements en milieux poreux non saturés par la méthode des éléments finis mixtes hybrides, Université de Strasbourg, CNRS.
- Belfort, B., Carrayrou, J., Lehmann, F., 2007. Implementation of Richardson extrapolation in an efficient adaptive time stepping method: applications to reactive transport and unsaturated flow in porous media. *Transport in porous media*, 69(1): 123-138.
- Benmahdi, F., 2019. Etude de la dispersion d'adsorbat en milieux chimiquement hétérogènes, UB1.
- Benmahdi, F., Semra, S., Kolli, M., Bouhelassa, M., 2020. An experimental study of dispersion of an interactive tracer in chemically heterogeneous medium at a column scale. *Hydrological Processes*, 34(20): 3932-3940.
- Berlin, M., Nambi, I.M., Kumar, G.S., 2015. Experimental and numerical investigations on nitrogen species transport in unsaturated soil during various irrigation patterns. *Sadhana*, 40(8): 2429-2455.
- Besnard, K., 2003. Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire, Université Rennes 1.
- Besnard, K., de Dreuzy, J.-R., Davy, P., Aquilina, L., 2011. A modified Lagrangian-volumes method to simulate nonlinearly and kinetically sorbing solute transport in heterogeneous porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 120: 89-98.
- Bolster, D., Dentz, M., 2012. Anomalous dispersion in chemically heterogeneous media induced by long-range disorder correlation. *Journal of fluid mechanics*, 695: 366.
- Bosma, W.J.P., van der Zee, S.E., 1993. Transport of reacting solute in a one-dimensional, chemically heterogeneous porous medium. *Water Resources Research*, 29(1): 117-131.
- Burkert, C.A.V., Barbosa, G.N., Mazutti, M.A., Maugeri, F., 2011. Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in a fixed-bed column. *Process Biochemistry*, 46(6): 1270-1277.
- Carta, G., 2003. Adsorption calculations using the film model approximation for intraparticle mass transfer. *Adsorption*, 9(1): 55-65.
- Catchpole, O.J., Bernig, R., King, M.B., 1996. Measurement and correlation of packed-bed axial dispersion coefficients in supercritical carbon dioxide. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(3): 824-828.
- Celia, M.A., Russell, T.F., Herrera, I., Ewing, R.E., 1990. An Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for the advection-diffusion equation. *Advances in water resources*, 13(4): 187-206.
- Che-Galicia, G., Martínez-Vera, C., Ruiz-Martínez, R., Castillo-Araiza, C., 2014. Modelling of a fixed bed adsorber based on an isotherm model or an apparent kinetic model. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13(2): 539-553.
- Chi, a., 1994. Adsorption calculation and modeling.
- Cimorelli, L. et al., 2016. A new semi-Lagrangian routing procedure for constituent transport in steady and unsteady flow velocity fields. *Journal of Hydrology*, 538: 216-230.
- Civan, F., 2011. Porous media transport phenomena John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
- Clement, T., Wise, W.R., Molz, F.J., 1994. A physically based, two-dimensional, finite-difference algorithm for modeling variably saturated flow. *Journal of Hydrology*, 161(1-4): 71-90.

- Coutelieiris, F.A., Delgado, J.M.P.Q., 2012. *Transport Processes in Porous Media*, 20. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Dahle, H.K., Ewing, R.E., Russell, T.F., 1995. Eulerian-Lagrangian localized adjoint methods for a nonlinear advection-diffusion equation. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 122(3-4): 223-250.
- Daus, A., Frind, E., Sudicky, E., 1985. Comparative error analysis in finite element formulations of the advection-dispersion equation. *Advances in Water Resources*, 8(2): 86-95.
- Dawood, S., Sen, T.K., 2012. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*, 46(6): 1933-1946.
- Delgado, J., 2006. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat and mass transfer*, 42(4): 279-310.
- Do, D.D., 1998. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (With CD Containing Computer Matlab Programs)*, 2. World Scientific.
- Dridi-Dhaouadi, S., 1997. Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polyaromatiques en milieux poreux naturels saturés. pH-D Dissertation, INPL-Nancy, France.
- Ebrazi, B., Banihabib, M.E., 2015. Simulation of Ca²⁺ and Mg²⁺ removal process in fixed-bed column of natural zeolite. *Desalination and Water Treatment*, 55(4): 1116-1124.
- Espinoza, C., Valocchi, A.J., 1997. Stochastic analysis of one-dimensional transport of kinetically adsorbing solutes in chemically heterogeneous aquifers. *Water resources research*, 33(11): 2429-2445.
- Etemad-Shahidi, A., Taghipour, M., 2012. Predicting longitudinal dispersion coefficient in natural streams using M5' model tree. *Journal of hydraulic engineering*, 138(6): 542-554.
- Ewing, R.E., Wang, H., 2001. A summary of numerical methods for time-dependent advection-dominated partial differential equations. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 128(1-2): 423-445.
- Fallico, C., Chidichimo, F., Straface, S., 2012. Solute dispersion in porous media at different transport velocities and distances. *International Water Technology Journal*, 2(2): 100-109.
- Farthing, M.W., Miller, C.T., 2000. A comparison of high-resolution, finite-volume, adaptive-stencil schemes for simulating advective-dispersive transport. *Advances in Water Resources*, 24(1): 29-48.
- Fesch, C., Simon, W., Haderlein, S.B., Reichert, P., Schwarzenbach, R.P., 1998. Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling. *Journal of contaminant hydrology*, 31(3-4): 373-407.
- Fetter, C.W., 2001. *Applied hydrogeology*/C.W Fetter. Library of congress cataloging-in-PublicationData&Prentice-Hall, Inc.
- Fetter, C.W., Boving, T., Kreamer, D., 2018. *Contaminant hydrogeology*. United States of America.
- Gaonkar, O.D., Suresh Kumar, G., Nambi, I.M., 2016. Numerical modelling on fate and transport of coupled adsorption and biodegradation of pesticides in an unsaturated porous medium. *ISH Journal of Hydraulic Engineering*, 22(3): 236-246.
- Foumeny, E.A., Chowdhury, M.A., McGreavy, C., Castro, J.A., 1992. Estimation of dispersion coefficients in packed beds. *Chemical Engineering & Technology*:

- Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 15(3): 168-181.
- Fried, J., Combarous, M., 1971. Dispersion in porous media, *Advances in hydroscience*. Elsevier, pp. 169-282.
- Gholami, M., Talaie, M., 2010. Investigation of simplifying assumptions in mathematical modeling of natural gas dehydration using adsorption process and introduction of a new accurate LDF model. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(2): 838-846.
- Gray, W.G., Pinder, G.F., 1976. An analysis of the numerical solution of the transport equation. *Water Resources Research*, 12(3): 547-555.
- Grolimund, D., Borkovec, M., 2005. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: Mathematical modeling and laboratory column experiments. *Environmental science & technology*, 39(17): 6378-6386.
- Gupta, S., Babu, B., 2005. Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: effect of operating variables, *Proceedings of International Congress Chemistry and Environment (ICCE-2005)*, Indore. Citeseer, pp. 391-394.
- Gurarslan, G., Karahan, H., Alkaya, D., Sari, M., Yasar, M., 2013. Numerical solution of advection-diffusion equation using a sixth-order compact finite difference method. *Mathematical Problems in Engineering*, 2013.
- Han, N.W., Bhakta, J., Carbonell, R., 1985. Longitudinal and lateral dispersion in packed beds: Effect of column length and particle size distribution. *AIChE Journal*, 31(2): 277-288.
- Hayot, C., 1992. Transfert de solutes en milieu poreux agrege. Experimentation et tentative de validation d'un modele mecaniste, Université Louis Pasteur (Strasbourg 1); Ecole Nationale des Ingenieurs des
- Hekmatzadeh, A., Karimi-Jashani, A., Talebbeydokhti, N., Kløve, B., 2012. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. *Desalination*, 284: 22-31.
- Huang, K., van Genuchten, M.T., 1995. An analytical solution for predicting solute transport during ponded infiltration. *Soil science*, 159(4): 217-223.
- Huang, K., Mohanty, B., Van Genuchten, M.T., 1996. A new convergence criterion for the modified Picard iteration method to solve the variably saturated flow equation. *Journal of Hydrology*, 178(1-4): 69-91.
- Huang, K., Mohanty, B.P., Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 1998. Solution of the nonlinear transport equation using modified Picard iteration. *Advances in water resources*, 21(3): 237-249.
- Huyakorn, P.S., Lester, B.H., Mercer, J.W., 1983. An efficient finite element technique for modeling transport in fractured porous media: 1. Single species transport. *Water Resources Research*, 19(3): 841-854.
- Jaiswal, D.K., 2010. Advective–Dispersive Solute Transport in Inhomogeneous Porous Media. *J Adv Theo App Mech*, 3: 479-84.
- Jin, X., Malek, A., Farooq, S., 2006. Production of argon from an oxygen– argon mixture by pressure swing adsorption. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(16): 5775-5787.
- Karahan, H., 2006. Implicit finite difference techniques for the advection–diffusion equation using spreadsheets. *Advances in Engineering Software*, 37(9): 601-608.
- Kehinde, A., Hudgins, R., Silveston, P., 1983. Measurement of axial dispersion in packed beds at low Reynolds numbers by imperfect pulse chromatography. *Journal of chemical engineering of Japan*, 16(6): 476-482.

- Kopsidas, O.N., 2016. Scale up of adsorption in fixed-bed column systems. Research Gate, pp1-109 <http://researchgate.net/publication/322223640>.
- Laffite, P., 1980. Contribution à l'étude des transferts d'eau et de solutés dans la zone non saturée par traçage isotopique et cationique en régime de pluviosité naturelle, Bureau de recherches géologiques et minières.
- Lafrance, P., Banton, O., Campbell, P.G., Villeneuve, J.-P., 1989. Modeling solute transport in soils in the presence of dissolved humic substances. *Science of the total environment*, 86(3): 207-221.
- Latrille, C., Wissocq, A., Beaucaire, C., Siroux, B., 2017. Simulation of Sr transport in soil column. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 476-479.
- Lefèvre, F., Sardin, M., Vitorge, P., 1996. Migration of ⁴⁵Ca and ⁹⁰Sr in a clayey and calcareous sand: calculation of distribution coefficients by ion exchange theory and validation by column experiments. *Journal of contaminant hydrology*, 21(1-4): 175-188.
- Lehmann, F., Ackerer, P., 1998. Comparison of iterative methods for improved solutions of the fluid flow equation in partially saturated porous media. *Transport in porous media*, 31(3): 275-292.
- LeVan, M.D., Carta, G., Yon, C.M., 1997. Adsorption and ion exchange. *Energy*, 16: 17.
- Li, G., Yao, D., Wang, Y., Jia, X., 2011. A nonlinear solute transport model and data reconstruction with parameter determination in an undisturbed soil-column experiment. *Mathematical Problems in Engineering*, 2011.
- Li, G., Yao, D., Wang, Y., Jia, X., 2011. A nonlinear solute transport model and data reconstruction with parameter determination in an undisturbed soil-column experiment. *Mathematical Problems in Engineering*, 2011.
- Logan, B.E., 2012. *Environmental Transport Processes*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Logan, J.D., 2001. *Transport modeling in hydrogeochemical systems*, 15. Springer Science & Business Media.
- Maier, R.S. et al., 2003. Hydrodynamic dispersion in confined packed beds. *Physics of Fluids*, 15(12): 3795-3815.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., Dundar, M., 2006. Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1): 142-151.
- MAOUI, R., MANSOURI, K., 2005. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DISPERSION D'UNE MATRICE DE SOL. *Sciences & Technologie. A, sciences exactes*: 17-21.
- Metzger, D., Kinzelbach, H., Kinzelbach, W., 1996. Effective dispersion of a solute cloud in a chemically heterogeneous porous medium: Comparison of two ensemble-averaging procedures. *Water resources research*, 32(11): 3311-3319.
- Miguel, A., 1974. Numerical and Analytical Solutions of Dispersion in a Finite Adsorbing Porous Medium. *Water Resour. Bull*, 10(1): 80-90.
- Miyauchi, T., Kikuchi, T., 1975. Axial dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 30(3): 343-348.
- Natarajan, N., Suresh Kumar, G., 2015. Numerical modelling and spatial moment analysis of solute transport with Langmuir sorption in a fracture matrix-coupled system. *ISH journal of hydraulic engineering*, 21(1): 28-41.
- Nishigaki, M., Sudinda, T., Hishiya, T., Kohno, I., 1992. Advection Dispersion by Eulerian Lagrangian Finite Element Method. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Okayama University*, 27(1): 93-105.

- Ogata, A., Banks, R.B., 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media: fluid movement in earth materials. US Government Printing Office.
- Owabor, C., Ekwonu, C., 2009. Use of finite element method as a simulation technique for bioremediation of naphthalene, anthracene and pyrene contaminated soil in a fixed bed reactor. *International Journal of Physical Sciences*, 4(5): 321-326.
- Özdural, A.R., Alkan, A., Kerkhof, P.J., 2004. Modeling chromatographic columns: Non-equilibrium packed-bed adsorption with non-linear adsorption isotherms. *Journal of Chromatography A*, 1041(1-2): 77-85.
- Palancar, M.C., Aragón, J.M., Sánchez, F., Gil, R., 2003. The determination of longitudinal dispersion coefficients in rivers. *Water environment research*, 75(4): 324-335.
- Paniconi, C., Aldama, A.A., Wood, E.F., 1991. Numerical evaluation of iterative and noniterative methods for the solution of the nonlinear Richards equation. *Water Resources Research*, 27(6): 1147-1163.
- Paniconi, C., Putti, M., 1994. A comparison of Picard and Newton iteration in the numerical solution of multidimensional variably saturated flow problems. *Water Resources Research*, 30(12): 3357-3374.
- Pickens, J.F., Gillham, R.W., Cameron, D.R., 1979. Finite-element analysis of the transport of water and solutes in tile-drained soils. *Journal of Hydrology*, 40(3-4): 243-264.
- Ramasomanana, F.H., 2012. Modélisation du transport réactif dans les eaux souterraines: généralisation des méthodes ELLAM:(Eulerian-Lagrangian Localized Adjoint Method), Strasbourg.
- Rastegar, S.O., Gu, T., 2017. Empirical correlations for axial dispersion coefficient and Peclet number in fixed-bed columns. *Journal of Chromatography A*, 1490: 133-137.
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons.
- Sardin, M., 1998. Modélisation des interactions solide-liquide en milieu poreux naturel. Application au transport transitoire de solutés. Stage CPIC" méthodologie de la réhabilitation des sites pollués.
- Sahimi, M., 2011. Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: From Classical Methods to Modern Approaches. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.
- Sahin, S., 2014. An empirical approach for determining longitudinal dispersion coefficients in rivers. *Environmental Processes*, 1(3): 277-285.
- Salandin, P., Fiorotto, V., 1998. Solute transport in highly heterogeneous aquifers. *Water resources research*, 34(5): 949-961.
- Sardin, M., Schweich, D., Leij, F., Van Genuchten, M.T., 1991. Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: A review. *Water Resources Research*, 27(9): 2287-2307.
- Semra, S., 2003. Dispersion de solutés réactifs en milieux poreux chimiquement hétérogènes, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Semra, S., Sardin, M., Simonnot, M.O., 2008. Effect of chemical heterogeneity on adsorbed solute dispersion at column scale. *AIChE journal*, 54(4): 950-956.
- Semra, S., Sardin, M., Simonnot, M.-O., 2009. A New Mixing-Cell-in-Series Model to Predict Breakthrough Curve in Chemically Heterogeneous Media at Column Scale. *Chemical Product and Process Modeling*, 4(1): article 31.

- Shafeeyan, M.S., Daud, W.M.A.W., Shamiri, A., 2014. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical engineering research and design*, 92(5): 961-988.
- Shamir, U.Y., Harleman, D.R., 1967. Numerical solutions for dispersion in porous mediums. *Water Resources Research*, 3(2): 557-581.
- Sharma, P., Sawant, V., Shukla, S.K., Khan, Z., 2014. Experimental and numerical simulation of contaminant transport through layered soil. *International Journal of Geotechnical Engineering*, 8(4): 345-351.
- Sharma, P.K., Joshi, N., Ojha, C., 2011. Reactive transport through porous media using finite difference and finite volume methods. *ISH Journal of Hydraulic Engineering*, 17(2): 77-86.
- Silavwe, D.D., Brink, I.C., Wallis, S.G., 2019. Assessment of some numerical methods for estimating the parameters of the one-dimensional advection–dispersion model. *Acta Geophysica*, 67(3): 999-1016.
- Simonnot, M., JC, A.C., Sardin, M., 2001. Systemic modelling of PAH transport in natural porous media: from monocomponent model systems to multicomponent systems. *Etude et Gestion des Sols*.
- Singh, A., Das, S., Ong, S.H., Jafari, H., 2019. Numerical solution of nonlinear reaction–advection–diffusion equation. *Journal of Computational and Nonlinear Dynamics*, 14(4).
- Sorek, S., 1988. Eulerian-Lagrangian method for solving transport in aquifers. *Advances in water resources*, 11(2): 67-73.
- Sotelo, J., Uguina, M., Delgado, J., Celemin, L., 2004. Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto activated carbon fixed-bed adsorbers. *Separation and Purification Technology*, 37(2): 149-160.
- Srivastava, R., Brusseau, M., 1996. Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 1. Numerical model development and moments analysis. *Journal of contaminant hydrology*, 24(2): 117-143.
- Sun, N.-Z., 1996. *Mathematical Modeling of Groundwater Pollution*. Springer-Verlag New York Inc. & Geological Publishing House, Beijing, PRC.
- Szymkiewicz, R., 1993. Solution of the advection–diffusion equation using the spline function and finite elements. *Communications in Numerical Methods in Engineering*, 9(3): 197-206.
- Taylor, G.I., 1954. The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 223(1155): 446-468.
- Tevisse, E., 1993. *Méthodologie d'étude et modélisation du transport de solutes en milieux poreux naturels: application à la migration du chrome dans la nappe alluviale du Drac (Isère)*, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Thongmoon, M., McKibbin, R., Tangmanee, S., 2012. Numerical solution of a 3-D advection-dispersion model for pollutant transport. *Thai Journal of Mathematics*, 5(1): 91-108.
- Turuban, R., 2017. *Études numérique et expérimentales du mélange en milieux poreux 2D et 3D*, Université Rennes 1.
- UJFALUDI, L., 1986. Longitudinal dispersion tests in non-uniform porous media. *Hydrological sciences journal*, 31(4): 467-474.
- Urban, J.C., Gomezplata, A., 1969. Axial dispersion coefficients in packed beds at low Reynolds numbers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 47(4): 353-359.

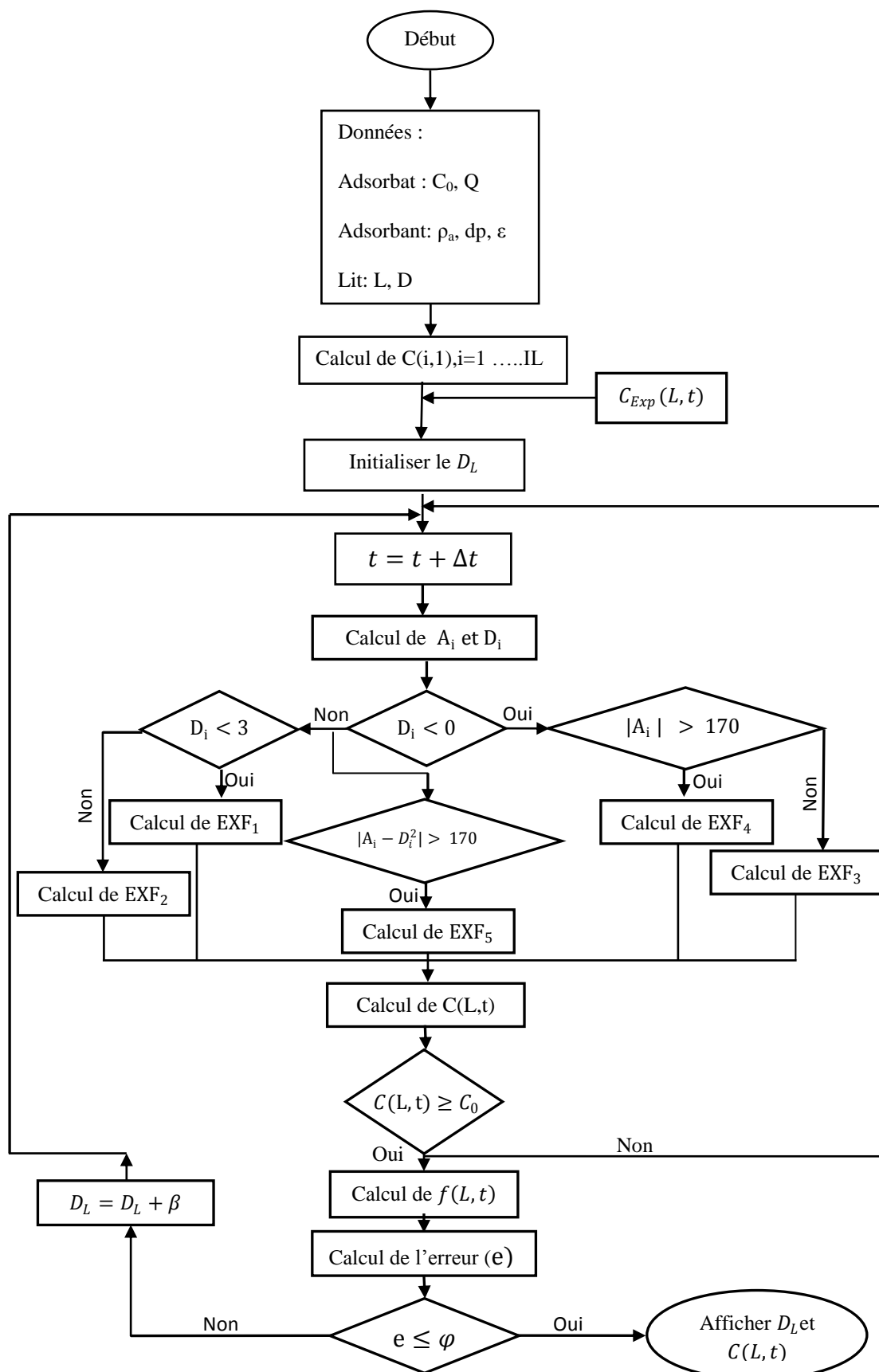
- Valliappan, S., Zhao, C., 1992. Numerical simulation of contaminant transport in porous fractured media, Proc. ILT Seminar on Problems of Lowland Development. Saga University, pp. 107-119.
- van der Zee, S.E., Gjaltema, A., van Riemsdijk, W.H., de Haan, F.A., 1992. Simulation of phosphate transport in soil columns. II. Simulation results. *Geoderma*, 52(1-2): 111-132.
- Van Genuchten, M.T., 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay. *Journal of hydrology*, 49(3-4): 213-233.
- Van Genuchten, M.T., 1982. Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. US Department of Agriculture, Agricultural Research Service.
- Vervoort, R., Cattle, S., 2003. Linking hydraulic conductivity and tortuosity parameters to pore space geometry and pore-size distribution. *Journal of Hydrology*, 272(1-4): 36-49.
- Villiermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique: Conception et fonctionnement des réacteurs. Tec & Doc-Lavoisier, Paris, France, 2.
- Villiermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique: Conception et fonctionnement des réacteurs. Tec & Doc-Lavoisier, Paris, France, 2.
- WAKAO, N., IIDA, Y., TANISHO, S., 1975. Determination of fluid dispersion coefficients in packed beds. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 7(6): 438-440.
- Wallis, S., 2007. The numerical solution of the advection-dispersion equation: a review of some basic principles. *Acta Geophysica*, 55(1): 85-94.
- Wang, H., Lacroix, M., 1997. Interpolation techniques applied to the Eulerian-Lagrangian solution of the convection-dispersion equation in natural coordinates. *Computers & Geosciences*, 23(6): 677-688.
- Weber Jr, W.J., McGinley, P.M., Katz, L.E., 1991. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water research*, 25(5): 499-528.
- Wexler, E.J., 1992. Analytical solutions for one-, two-, and three-dimensional solute transport in ground-water systems with uniform flow. US Government Printing Office.
- White, W., Milli, H., Crabbe, A., 1973. Sediment transport: an appraisal methods, Vol. 2: Performance of theoretical methods when applied to flume and field data. Hydraulic Research Station Report No. IT119, Wallingford, UK.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Huang, S.-C., Juang, R.-S., 2009. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3): 1-9.
- Yao Bi, J.-L., 1995. Methode des elements finis mixtes et conditions aux limites absorbantes pour la modelisation des phenomenes electromagnetiques hyperfréquences, Ecully, Ecole centrale de Lyon.
- Yeh, T.C.J., Srivastava, R., Guzman, A., Harter, T., 1993. A numerical model for water flow and chemical transport in variably saturated porous media. *Groundwater*, 31(4): 634-644.
- Zakari, S., Liu, H., Tong, L., Wang, Y., Liu, J., 2016. Transport of bisphenol-A in sandy aquifer sediment: column experiment. *Chemosphere*, 144: 1807-1814.

Zavala-Sanchez, V., Dentz, M., Sanchez-Vila, X., 2007. Effective dispersion in a chemically heterogeneous medium under temporally fluctuating flow conditions. *Advances in water resources*, 30(5): 1342-1354.

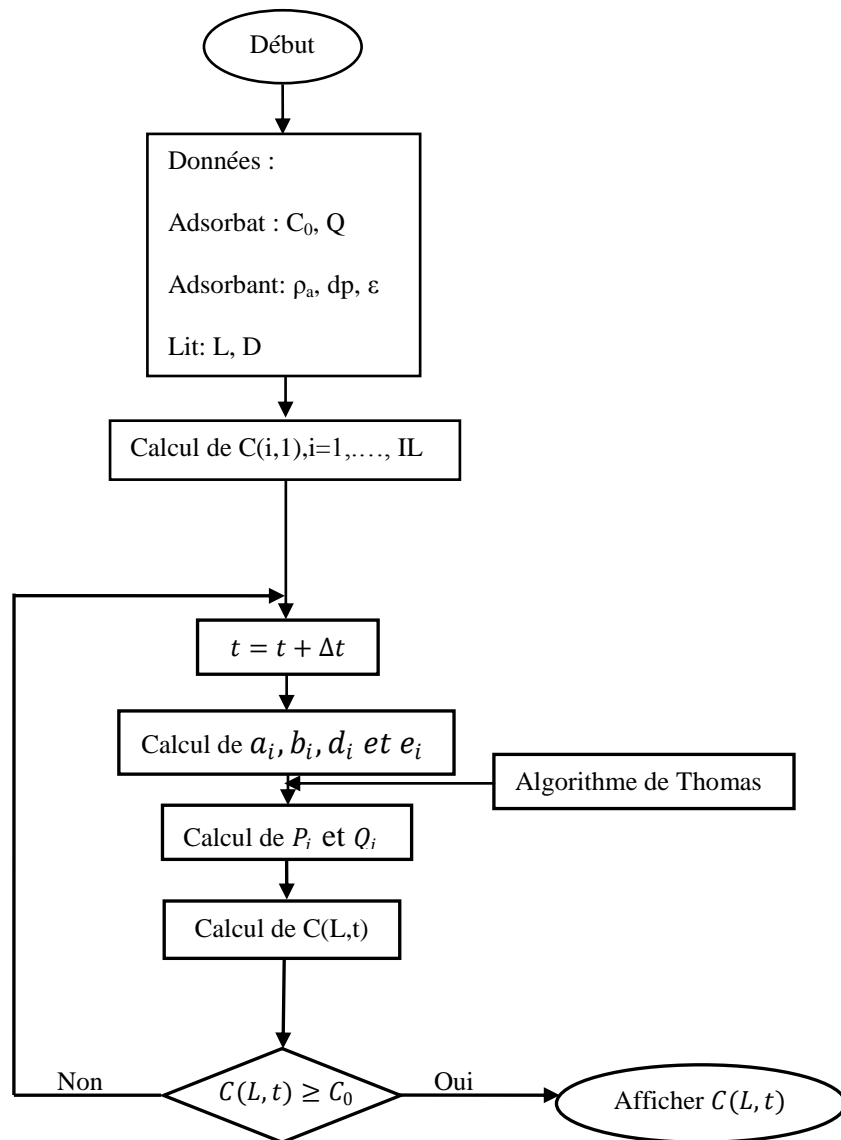
Zhao, C., Xu, T., Valliappan, S., 1994. Numerical modelling of mass transport problems in porous media: A review. *Computers & structures*, 53(4): 849-860.

Annexes

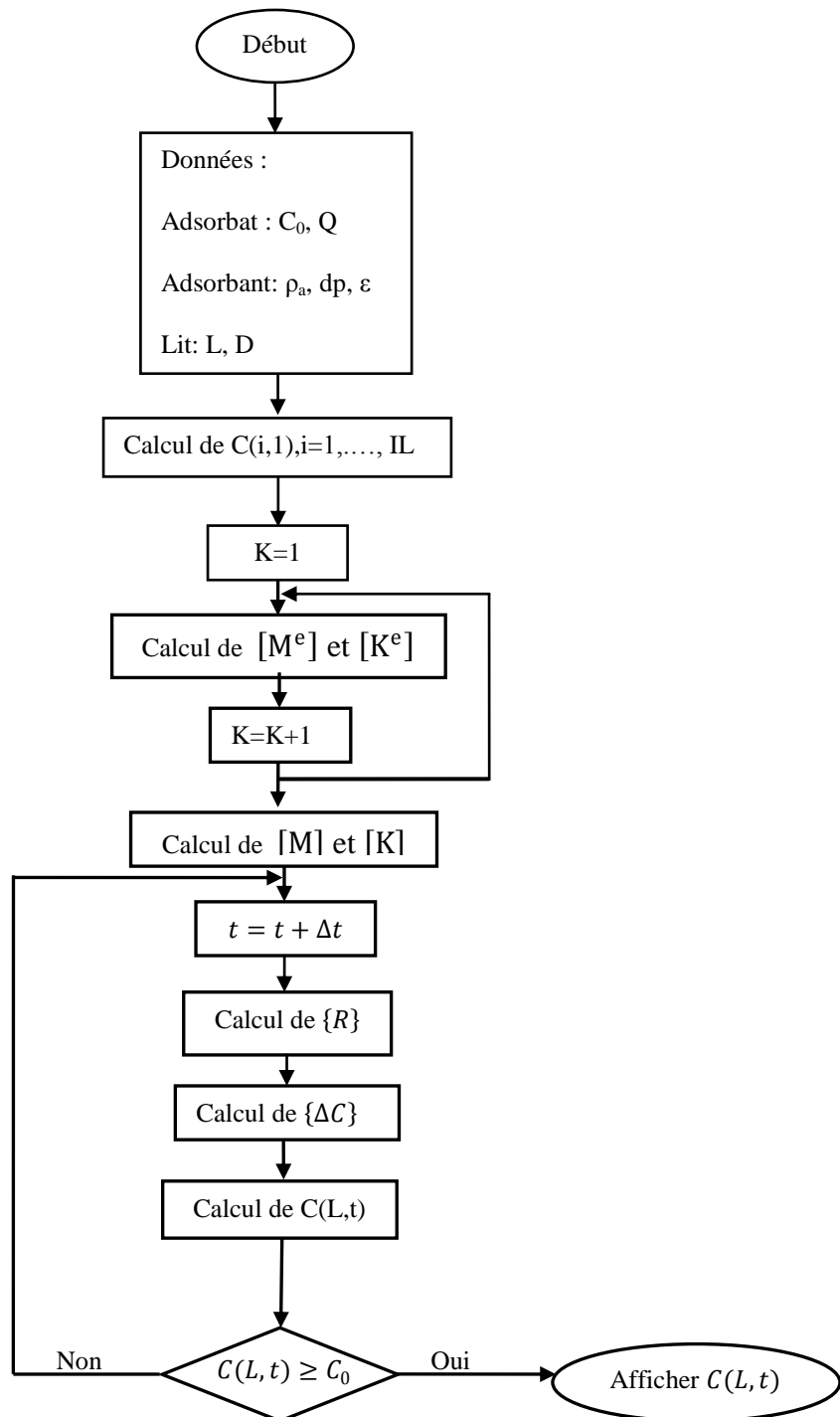
ANNEXE A : Les organigrammes de résolution

1. Organigramme de Résolution de l'ADE par la méthode analytique et d'évaluation de D_L par la méthode des moindres carrés:

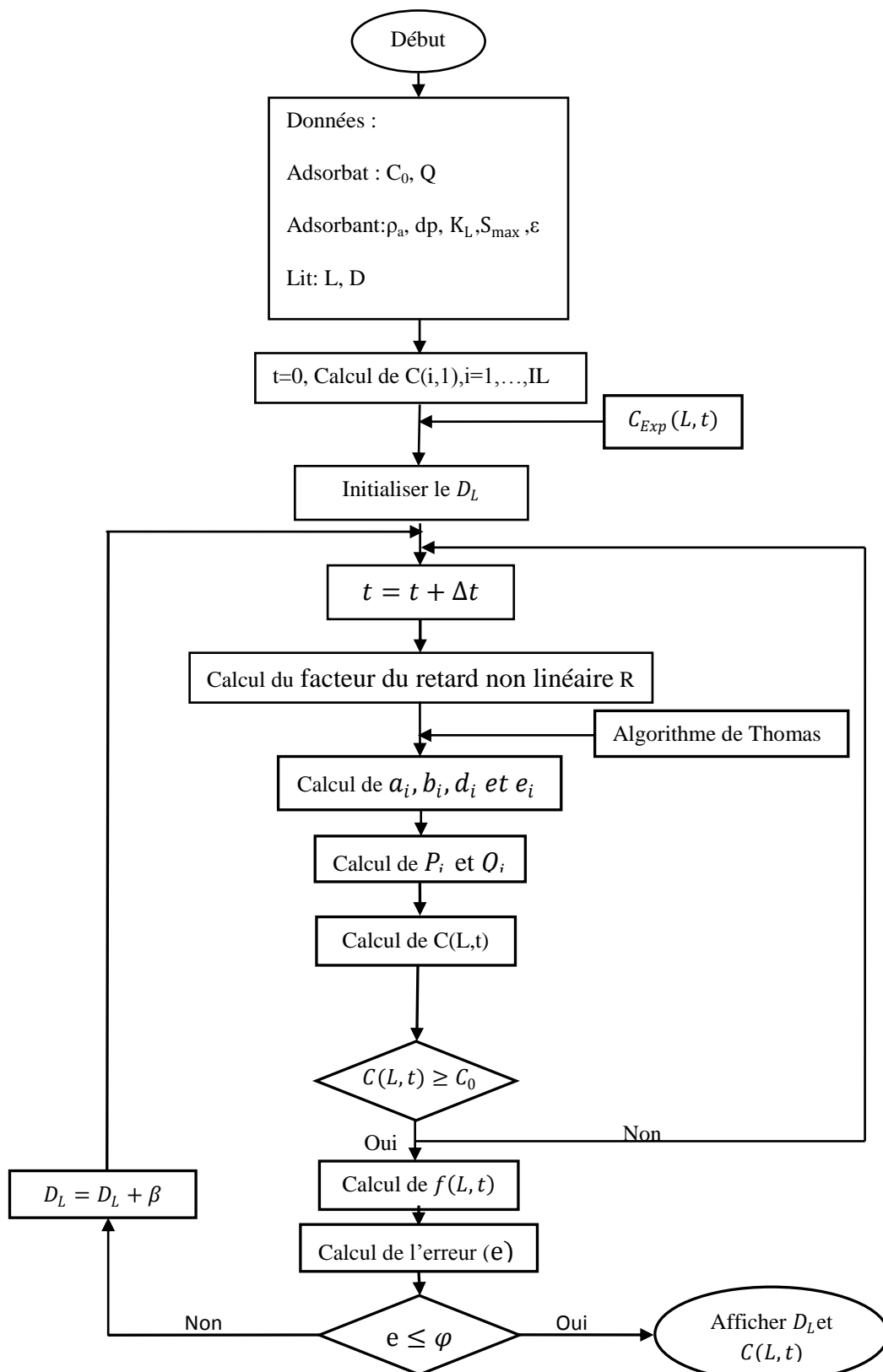
2. Organigramme de Résolution de l'ADE par la MDF et la MVF:



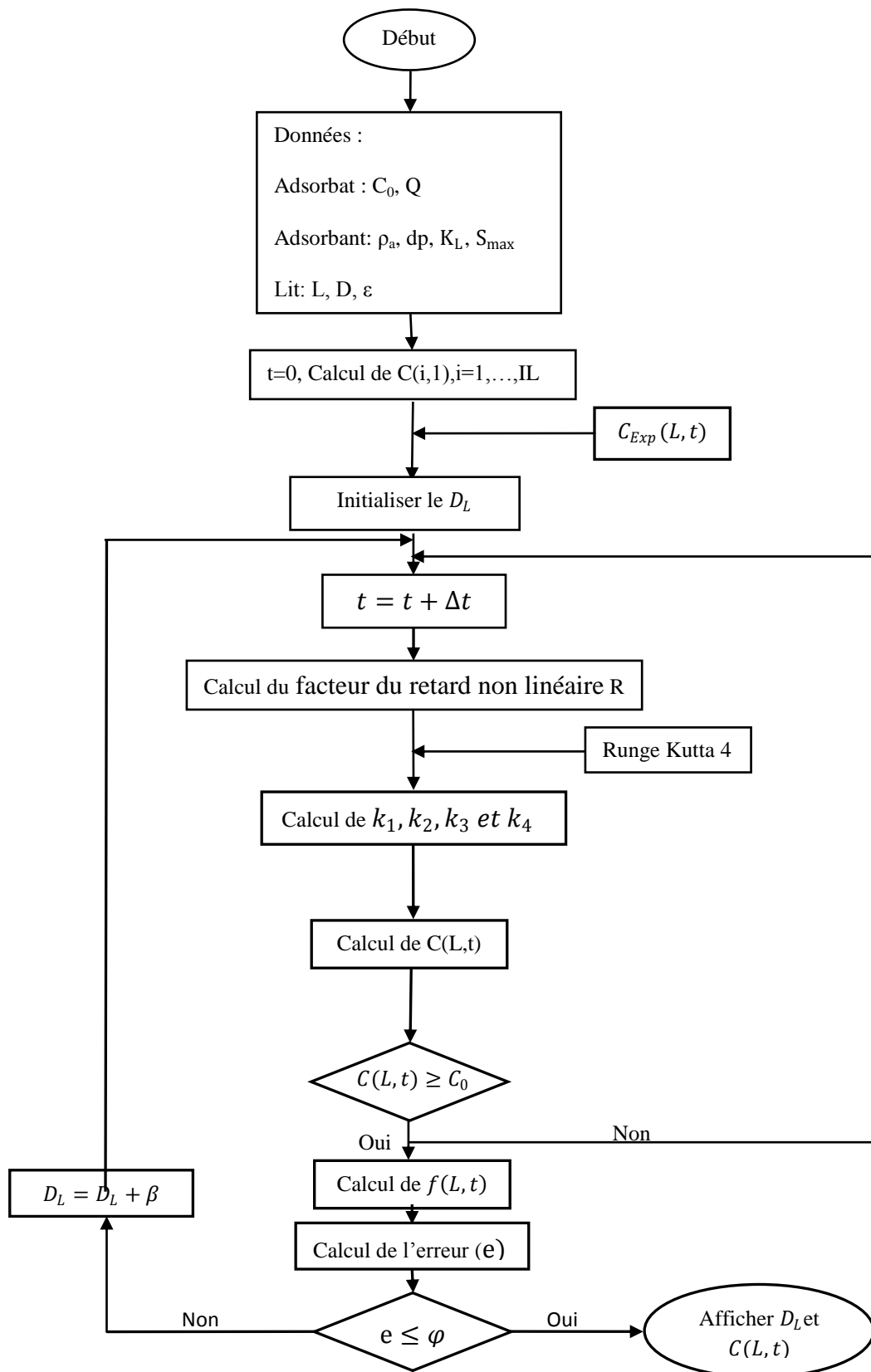
3. Organigramme de Résolution de l'ADE par la MEF:



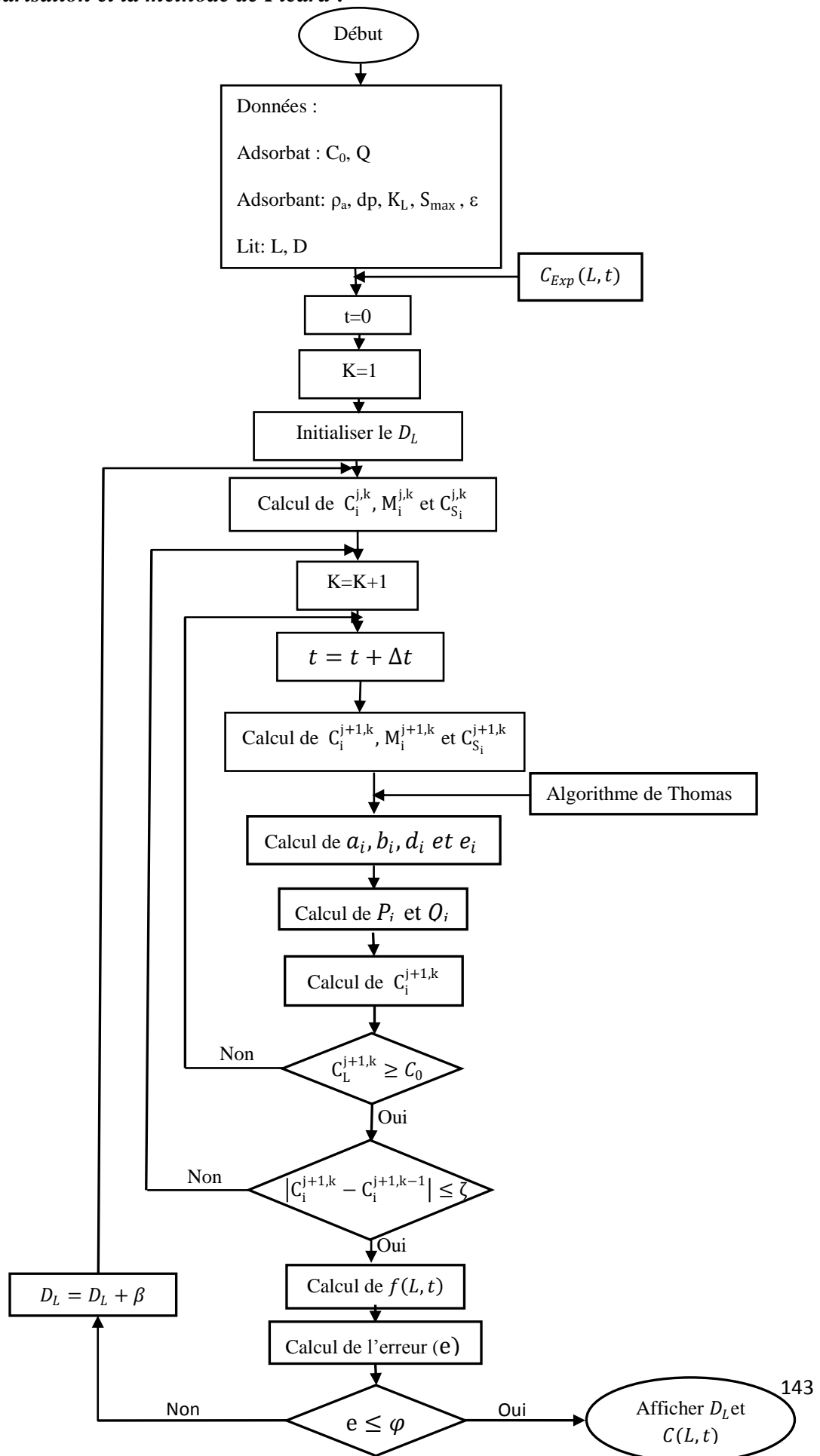
4. Organigramme de Résolution de l'ADE non linéaire avec la technique d'approximation et le schéma implicite:



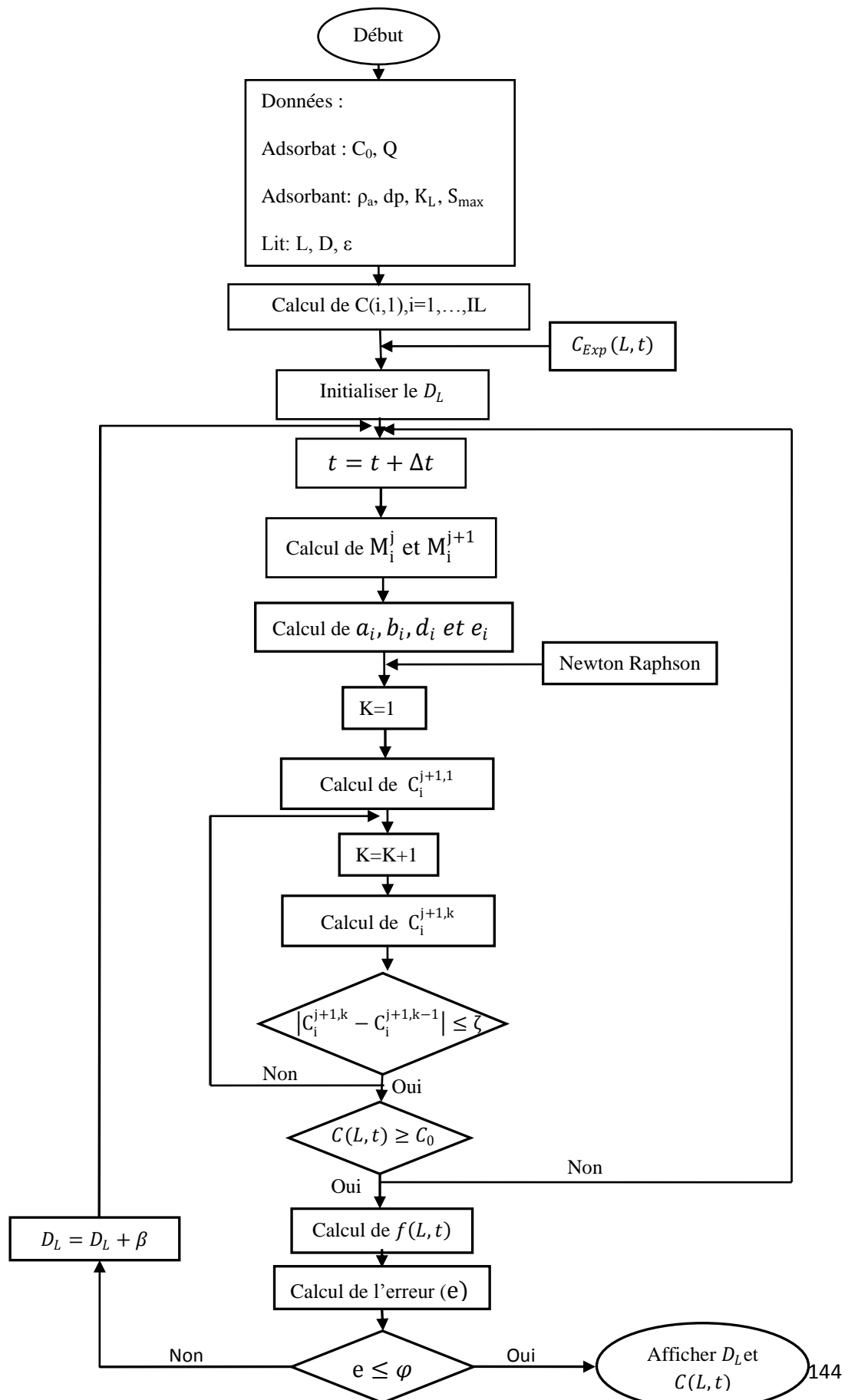
5. Organigramme de Résolution de l'ADE non linéaire avec la technique d'approximation et la méthode de Runge Kutta 4:



6. Organigramme de Résolution de l'ADE non linéaire avec la technique de linéarisation et la méthode de Picard :



7. Organigramme de Résolution de l'ADE non linéaire avec la technique de linéarisation et la méthode de Newton Raphson :



ANNEXE B : évaluation du coefficient de dispersion hydrodynamique pour une colonne de longueur 22 cm et pour un débit égal à 1.5 ml/min

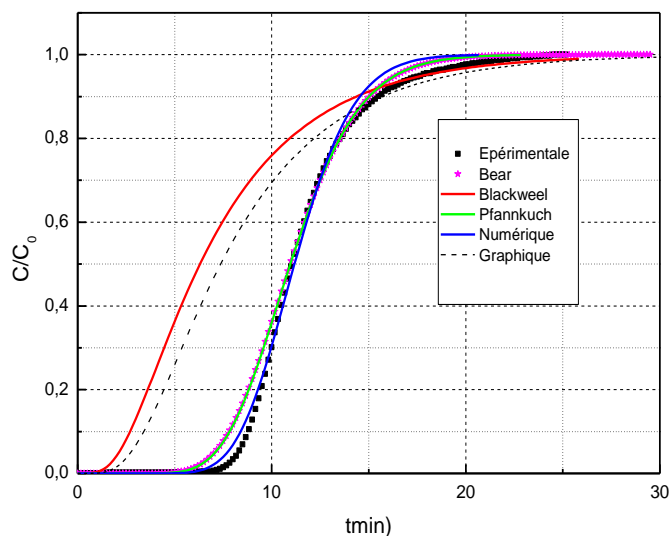


Figure B.1 : Comparaison entre les courbes de percée simulées avec les différentes valeurs de D_L et la courbe de percée expérimentale pour $L=22\text{cm}$.

Tableau B.1 : Les D_L estimés via la méthode graphique et les équations empiriques pour $L=22\text{cm}$.

Méthodes	Corrélations empiriques			Méthode graphique
	Bear	Blackweel	Pfannkuch	
$D_L(\text{cm}^2/\text{s})$	1.82×10^{-2}	2.52×10^{-1}	1.78×10^{-2}	1.76×10^{-1}

Tableau B.2 : Les DR calculés pour chaque méthode.

Méthode	Bear	Blackweel	Pfannkuch	Méthode graphique
DR	0.219	1.36	0.209	1.20

Mounira Kolli¹ / Safia Semra² / Fatiha Benmahdi³ / Mohamed Bouhelassa⁴ / Michel Sardin⁵

Numerical Modeling of Phenol Adsorption on Granular Activated Carbon Fixed Bed: Comparison of Two Numerical Methods to Solve the Advection-dispersion Equation

¹ Environmental Engineering, University of Constantine 3, nouvelle ville Ain El Bay, Constantine, Algeria, E-mail: kollimounira@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-0863-2729>.

² Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Constantine, Constantine, Algeria, E-mail: safia.semra@yahoo.fr

³ Chemistry, University of Hadj Lakhdar Batna, batna 1 university. Algeria, Batna 05000, Algeria, E-mail: fatiha.benmahdi@univ-batna.dz

⁴ University Mentouri of Constantine, Constantine, Algeria, E-mail: mbouhela@hotmail.com

⁵ CNRS – Nancy-Université, Villers-lès-Nancy, France, E-mail: Michel.Sardin@ensic.inpl-nancy.fr

Abstract:

This paper presents a comparison between some numerical methods and techniques for solving the nonlinear advection-dispersion equation, which may be used to describe the adsorption of phenol into a granular activated carbon fixed bed under local equilibrium conditions. The adsorption is described by the Langmuir isotherm, which makes the advection-dispersion equation nonlinear. This equation is solved successively by using the approximation and linearization techniques. For each technique, two types of numerical algorithms are used. Concerning the first one, the Implicit and the Runge Kutta schemes are used. As for the second one, the Modified Picard iteration and the Newton Raphson scheme are applied. Simulation results have been compared to each other and to the experimental data as well. Both of the Implicit and the Runge Kutta algorithms have led to superimposed simulated breakthrough curves. Both of the modified Picard and Newton Raphson schemes have given identical results too. However, comparing to the experimental data, the obtained solution, using the approximation technique, has underestimated the retardation of solute and failed in fitting the experimental breakthrough. The Obtained solution, using the linearization technique, has correctly fitted the experimental results under all the conditions of: feed flow rate, activated carbon bed height and the inlet phenol concentration.

Keywords: phenol adsorption, granular activated carbon, fixed bed, advection-dispersion equation

DOI: 10.1515/cppm-2019-0130

Received: November 23, 2019; **Revised:** March 4, 2020; **Accepted:** March 5, 2020

1 Introduction

Phenol and its derivatives are present in many industrial wastewater effluents such as: coking, pulp mills, paint and dyes, wine distilleries, oil and gasoline, synthetic rubber, textiles, pharmaceuticals, solvent, manufacture of pesticides, paper, and wood, etc [1]. There are different methods to remove it from water; adsorption is one of the most effective and frequently used processes. The activated carbon is widely used as an adsorbent, because of its large surface area, microporous nature, high adsorption capacity, high purity, and availability [2–4]. The fixed bed operations are the typical process for that purpose [5, 6].

Modelling of fixed bed operations usually considers the Advection-Dispersion Equation (ADE) [7–15]. This equation describes the adsorbate behavior into the porous media, adsorbent, and can be linear or nonlinear according to the adsorption isotherm and the kinetic phenomena. Under the nonlinear adsorption, the analytical solution is exposed to some difficulties and could be impossible in some cases, which requires numerical approximation.

Different numerical approaches are considered to solve the ADE depending on the media, flow and or interaction complexity. Hence, very numerous papers provide Eulerian, Lagrangian [16, 17] or Eulerian-Lagrangian

Mounira Kolli is the corresponding author.

© 2020 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.

solutions [18–22]. Generally, the column adsorption systems do not require Lagrangian complex methods. Nevertheless, the Eulerian methods are not so easy, especially for the nonlinear equations.

Technically, the Eulerian approach is based on equation discretization. Different schemes are used such as: finite volume methods, finite element methods, and finite difference methods. This latter has been widely used to solve either the linear or the nonlinear problems. Whatever the discretization scheme may be, solving the nonlinear differential equations is possible, either by linearization or without it. Various methods provide solutions through converting the nonlinear partial differential equations into ordinary partial ones. Some studies [23–25] have chosen to solve the nonlinear ADE simply by using an explicit scheme, which means the calculation of the nonlinear term in the previous instant. However, other studies [9, 26, 27] have used special methods to solve the nonlinear ADE by rewriting this equation in a mixed form. In general, there are numerous schemes used to solve this type of equations such as: Picard and Newton schemes. In recent works, the most used scheme is the modified Picard method [27]. At first, this method was mostly used to solve the Richards equations [28–30]. Later, it has increasingly been used to solve the nonlinear ADE. Thanks to its particular advantages for instance: the numerical stability solution, error reduction, and no mass-balance errors. This method consists on converting the nonlinear term using a first-order Taylor expansion to a linear expression. The problem of modeling is that simulation results are rarely confronted with experimental ones, although we cannot be certain that even if they are plausible, they reflect the real behaviour. Thus, the question is: do all of the numerical methods give the same results? Hence, this paper tempts to give an answer to this question.

Dealing with the phenol fixed bed adsorption on a granular activated carbon, the objective of this paper is to show the best numerical method for solving the nonlinear ADE, which gives the best fit for the experimental phenol breakthrough curves. Firstly, this study consists on determining the experimentally phenol adsorption isotherms on a granular activated carbon from a batch experiment. Next, the isotherm parameters are used in solving the fixed bed adsorption equation. Finally, the simulated obtained breakthrough curves, through implementing linearization and approximation techniques, are compared to the experimental ones.

2 Experimental

2.1 Media and reactants

The granular activated carbons (GAC) used in this study was supplied from PICAHYDRO F20-W. It was partially ground and sieved to get an average particle size of 1.425 mm. First, the sieved carbon was washed repeatedly with distilled water to remove any attached fines. Then, it was plunged into double distilled water, for 4 hours, in order to eliminate the adsorbed organics as possible. After that, the activated carbon was dried in an oven at 105 °C for 48 h. Finally, it was stored in a desiccator until use.

The phenol was purchased from RECTAPUR (98 %). The stock solution was prepared with double distilled water (1 g/L). The stock solution was diluted with double distilled water to obtain the desired concentration. Phenol was analyzed by a UV–Vis spectrophotometer (Shimatzu 1700, Japan) at 270 nm.

2.2 Batch mode equilibrium experiments

The phenol adsorption into a granular activated carbon was studied. 100 mL samples of variable initial solutions, with phenol concentrations, were added to 0.5 g of GAC into Pyrex vessels with double envelope. For maintaining the constant temperature, water was recycled through the double envelope from a Lauda RC6 thermostatic bath using a pump. The liquid/solid mixtures were shaken using a mechanical shaker at 200 rpm and at 25 °C for equilibrium adsorption time. The adsorbed amount per mass unit of adsorbent at equilibrium conditions, s , is calculated through the eq. (1):

$$s = \frac{C_0 - C}{m} V \quad (1)$$

Where C_0 and C are the initial and the equilibrium solution adsorbate concentrations, V is the solution volume, and m is the adsorbent mass.

The equilibrium phenol amount on GAC was plotted vs the equilibrium phenol solution concentration variation. Langmuir and Freundlich models were tested to investigate the equilibrium behavior of phenol adsorption on the GAC (Figure 1). The comparison of the R^2 values suggests a best fit through the Langmuir model ($R^2 = 0.996$). The isotherm constants, for Langmuir model, were calculated, and they are shown in Table 1.

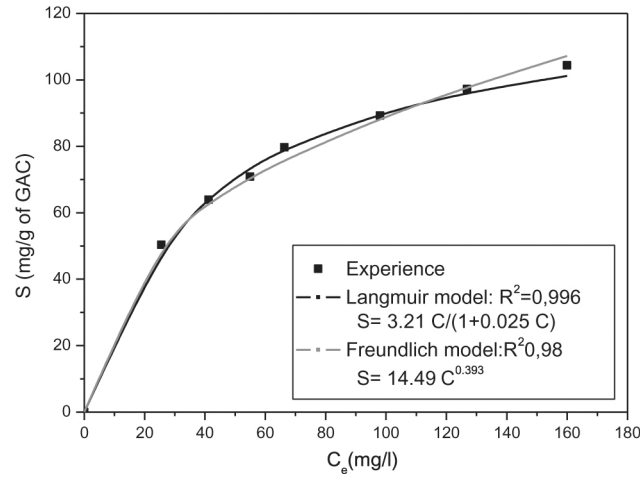


Figure 1: Freundlich and Langmuir isotherm models for phenol adsorption on activated carbon obtained at 25 °C.

Table 1: Data for the activated carbon column used in simulation.

Properties	Notations	Values
Column length (cm)	L	5.5
Initial concentration (g/ cm ³)	C ₀	180 × 10 ⁻⁶
Total concentration of available sorption sites (g/g)	S _{max}	125.94 × 10 ⁻³
Langmuir constant (cm ³ /g)	K _L	2.55 × 10 ⁴
Flow rate (cm ² /s)	Q	3.33 × 10 ⁻²

2.3 Column adsorption experiments

An Omnifit precision glass columns with an adjustable height of 1 cm, and the internal diameter were incrementally filled with GAC in thin layers. The filling was followed by a gentle tapping on the column to reduce space between the particles. Thus, the column bulk density was uniform. GAC was initially saturated with a permanent flow of 0.01 M KCl solution. Then, a continuous flow of phenol solution was injected and maintained until a full cumulative breakthrough curve was obtained. The column outlet liquid was collected at regular time intervals, and phenol concentration was determined through using the UV-Vis spectrophotometer. The breakthrough curves, for different initial phenol solution concentrations, were measured.

We have mentioned that a 2 mL/min flow rate was chosen, for all the experiments, to avoid extraparticle kinetic effects. This has been checked by determining an inert tracer residence time distribution. Indeed, the breakthrough curves have already been obtained by the continuous injection of 0.02 M KCl solution at different flow rates. The results have shown that the 2 mL/min flow rate is the optimal one. The KCl concentrations, in the column outlet flow, have been measured by the continuous flow conductometer (Inolabcond 720).

3 Mathematical modelling

For a steady state flow, the one dimensional equation of sorbing solute transport, through a homogeneous porous media, is:

$$U \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial C_p(x,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

Where U is the linear flow velocity, C_p(x, t) is a solute concentration into stationary phase, ε is the volumetric water content, D_L is the hydrodynamic dispersion coefficient, t and x are time and space variables respectively.

As the experiments have been done under local and thermodynamic equilibrium conditions, C_p(x, t) has been replaced with:

$$C_p(x, t) = \rho s(x, t) \quad (3)$$

Where ρ is the bulk density.

For phenol-granular activated system, the isotherm is subject to the Langmuir law:

$$s(x, t) = \frac{S_{max} K_l C(x, t)}{1 + K_l C(x, t)} \quad (4)$$

Where S_{max} is the total concentration of available sorption sites, K_l is the Langmuir constant.

The combination of eqs. (2), (3), and (4) leads to:

$$U \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho S_{max} K_l C(x, t)}{1 + K_l C(x, t)} \right) = D_L \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (5)$$

This eq. (5) is a nonlinear differential equation with no analytical solution.

The used initial and boundary conditions are as follows:

$$t = 0, C(x, 0) = 0, x \geq 0 \quad (6)$$

$$x = 0, C(0, t) = C_0, t > 0 \quad (7)$$

$$x = L, \frac{\partial C(L, t)}{\partial x} = 0, t > 0 \quad (8)$$

L is the column length.

4 Numerical procedure

The study consists on solving the nonlinear ADE, eqs. (5, 6, 7, 8), using two sets of paths. The first path is illustrated by the approximation technique. It uses an explicit solution of concentrations C_i^n , to calculate the nonlinear term. In this case, Runge Kutta scheme and the implicit scheme are used to solve the discretized equation.

The second one is illustrated by the linearization technique. It uses An implicit solution concentrations, C_i^{n+1} , is used in this case to calculate the nonlinear term. For this technique, we have used the modified Picard iteration and Newton Raphson scheme to solve the discretized equation.

For the two techniques, the discretization of the nonlinear advection-dispersion equation is done through the finite differences method.

In this paper, the superscripts n and n + 1 are respectively considered as previous and current times.

4.1 Resolution with approximation technique

This technique is widely used to solve this type of equations (Hekmatzadeh et al [31], [32]), and it is known by its high accuracy and being simple in its implementation. It allows solving the nonlinear ADE through calculating the nonlinear term using the concentration at the previous time step.

The eq. (5) becomes as follows:

$$U \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \left[1 + \rho S_{max} K_l \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{1}{(1 + K_l C(x, t))^2} \right] \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (9)$$

One puts:

$$R(C) = 1 + \rho S_{max} K_l \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{1}{(1 + K_l C(x, t))^2} \quad (10)$$

$R(C)$ is the nonlinear retardation factor.

The substitution of the eq. (10) into the eq. (9) leads to:

$$U \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + R(C) \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (11)$$

Based on this technique, the retardation factor, $R(C)$, is calculated using the concentration at the previous time step. To solve the eq. (11), two different schemes have been tested: implicit and Runge Kutta.

4.1.1 Implicit scheme

At a particular position i , the eq. (11) can be rewritten as follows:

$$(R(C))_i^n \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_i + U \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_i^{n+1} = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_i^{n+1} \quad (12)$$

The discretization of this equation is based on the centered difference in space, which leads to a linear equation. The resulting system is solved using the tri-diagonal matrix algorithm.

4.1.2 Runge Kutta scheme

This method uses an explicit solution to calculate the concentrations at the current time step. On this method basis, the eq. (12) can be rewritten as follows:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_L}{(R(C))_i^n} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_i^n - \frac{U}{(R(C))_i^n} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_i^n \quad (13)$$

The discretization of the eq. (13) is also based on the centered difference in space. To calculate the new concentrations, C_i^{n+1} , the Runge Kutta method has been applied.

4.2 Resolution with linearization technique

According to this approach, the nonlinear term in eq. (5) necessitates an implicit solution for the concentrations: C_i^{n+1} . It consists on rewriting the nonlinear ADE in a mixed form such as:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[C(x,t) + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho S_{max} K_l \frac{C(x,t)}{(1+K_l C(x,t))} \right] + U \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (14)$$

One puts:

$$M(C(x,t)) = C(x,t) + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho S_{max} K_l \frac{C(x,t)}{(1+K_l C(x,t))} \quad (15)$$

The substitution of the eq. (15) into the eq. (14) leads to:

$$\frac{\partial M(C(x,t))}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - U \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (16)$$

Where $M(C)$ is the new dependent variable or nonlinear function of C .

Because of the nonlinear dependency of M on C , a linearization and an iterative calculation are required. Two procedures could be applied:

4.2.1 Modified Picard iteration

In many problems, this scheme is one of the most widely used schemes to solve the Richards, Navier Stokes [33, 34], and the advection-dispersion equations, because of its good performance [9, 26, 27]. According to it eq. (16) it is solved by using the implicit backward time scheme. This method estimates the unknown concentrations, C_i^{n+1} , using the latest estimated values of M_i^{n+1} . The eq. (16) can be rewritten as follows:

$$\frac{M_i^{n+1} - M_i^n}{\Delta t} = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_i^{n+1} - U \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_i^{n+1} \quad (17)$$

Using the modified Picard iteration, the term M_i^{n+1} can be linearized and rewritten as follows:

$$M_i^{n+1,k+1} = M_i^{n+1,k} + \left(\frac{\partial M}{\partial C} \right)_i^{n+1,k} (C_i^{n+1,k+1} - C_i^{n+1,k}) \quad (18)$$

Where the superscript k indicates the iteration level, $\left(\frac{\partial M}{\partial C} \right)_i^{n+1,k}$ is equivalent to the retardation factor:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial C} \right)_i^{n+1,k} = 1 + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho \left(\frac{\partial f(C)}{\partial C} \right)_i^{n+1,k} = R_i^{n+1,k}(C) \quad (19)$$

Where $f(C)$ is the Langmuir equation.

The Discretization of eq. (17) is subject to the finite differences scheme centered in space, and fully implicit in time. The resulting linear equation system is solved using the tri-diagonal matrix algorithm.

4.2.2 Newton-Raphson method

This method considers the same approximation as the Range-Kutta method. It is based on the simple idea of the linear approximation to find the zeros of an arbitrary equation. According to the Newton-Raphson method, the eq. (16) becomes as follows:

$$\left(\frac{\partial M(C)}{\partial t} \right)_i = D_L \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right)_i^n - U \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_i^n \quad (20)$$

The first and the second derivatives of this equation are substituted using the finite difference scheme centered in space and fully explicit in time.

The solution of this equation is gotten through the following procedure:

1. The calculation of M_i at last time using the previous concentrations.
2. The calculation of the non-linear term, M^{n+1} , using the eq. (18).
3. The calculation of the new concentrations, C^{n+1} , using the Newton Raphson iteration.

The four numerical algorithms used to solve the eqs. (5, 6, 7, 8) are developed and implemented through a computer program using FORTRAN 90. The numerical results have been compared to the experimental breakthrough curves of the phenol adsorption into a granular activated carbon fixed bed. The used experimental data are shown in the following table:

5 Results and discussion

5.1 Modeling of the breakthrough curves

The numerical results have been examined as follows: first, the obtained results using the Runge Kutta scheme and the implicit one based on approximation technique have been compared to each other. The simulated breakthrough curves (BTCs) have been illustrated in Figure 2. It can be observed that the obtained simulated breakthrough curve, using implicit scheme, is an excellent agreement with the obtained one using the Runge Kutta scheme.

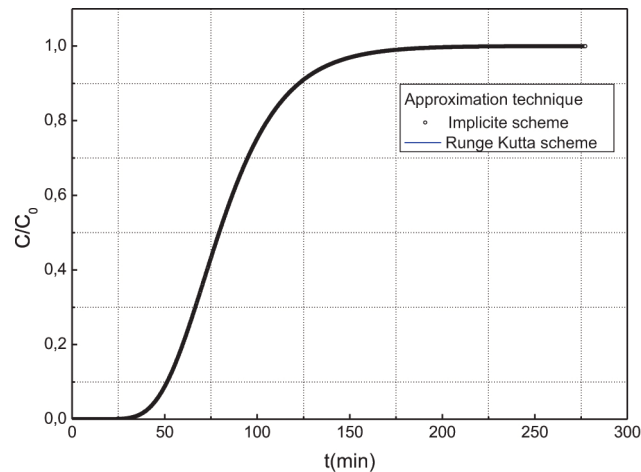


Figure 2: Comparison between Runge Kutta scheme and Implicit scheme using the approximation technique.

In the same way, the simulated breakthrough curves, from the numerical methods, the Modified Picard iteration and Newton Raphson scheme, based on linearization technique are also compared to each other (see Figure 3). This figure shows a good agreement between the numerical solutions.

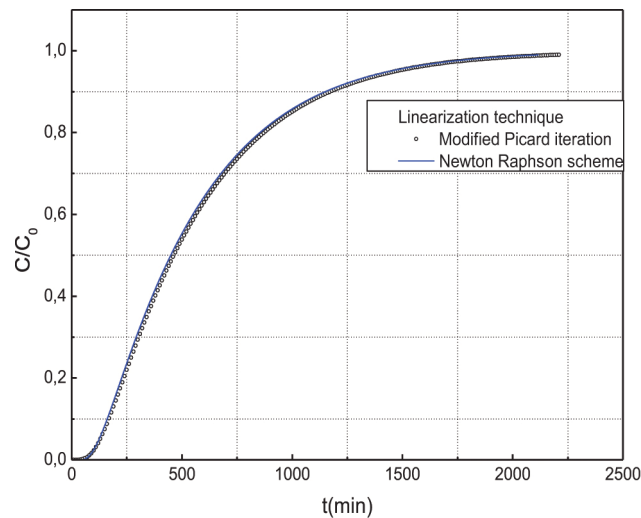


Figure 3: Comparison between Modified Picard iteration and Newton Raphson scheme using linearization technique.

In order to demonstrate the effectiveness of these techniques, the obtained simulated breakthrough curves using the linearization and approximation techniques have been compared to the experimental data obtained from the adsorption of phenol on a granular activated carbon fixed bed. The comparison between these curves has been presented in Figure 4. There is a significant difference between the experimental and the simulated results obtained by using the approximation technique and the Runge Kutta scheme. The simulated curve shows a smaller retardation than the experimental one. In general, the difference given by this technique is practically not acceptable. One reason for the inaccurate results is closely related to calculating the nonlinear term using the concentration at the previous time step. Therefore, another technique for treating the non-linear term has been proposed to minimize these differences. In this case, the linearization technique has been tested. The simulation result has shown that the simulated values of C/C_0 obtained by using linearization technique and Modified Picard scheme is in a good accord to the observed set data. The results have clearly demonstrated that the linearization technique is generally more accurate than the approximation technique.

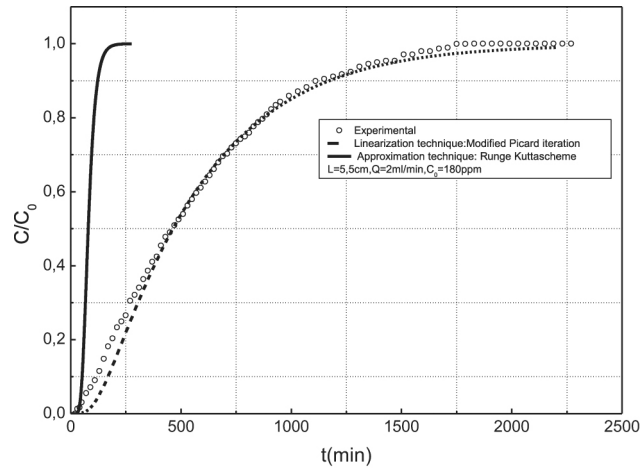


Figure 4: Comparison between linearization and approximation techniques with experimental breakthrough curve.

The linearization technique gives a very satisfying fit to the experimental breakthrough curve, while the approximation technique fails to match it.

5.2 Simulation results for different operating conditions

In order to show the capability and assess the accuracy of the linearization and the approximation techniques, to simulate adsorption of phenol on a granular activated carbon fixed bed, a quantitative comparison has been made between the simulated and the experimental data of different operating conditions. The examined operational parameters, in this study, are the feed flow rate, the inlet phenol concentration, and the activated carbon bed height. The results are shown in Figure 5–Figure 7.

Figure 5 compares the experimental and the simulated breakthrough curves of phenol adsorption on activated carbon fixed bed for two flow rates (2 and 4 mL/min) at a constant inlet phenol concentration ($C_0 = 180 \text{ mg/l}$), and a constant bed height ($L = 4.2 \text{ cm}$). For the two flow rates, the simulated concentrations, obtained by using the approximation technique and the Runge Kutta scheme, are always much lower than the experimental ones. Close accords are also observed between the experimental and the simulated BTCs, obtained through using the linearization technique and the Modified Picard scheme, for the two flow rates.

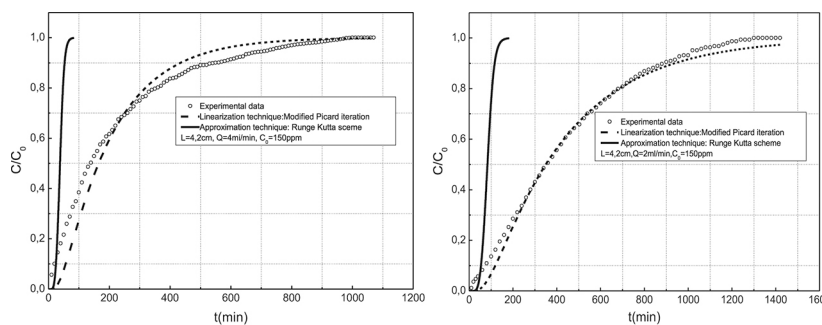


Figure 5: Comparison between measured and modeled phenol breakthrough curves for different flow rate.

Figure 6 demonstrates the comparison between the simulated curves and the experimental data of various concentrations of phenol (60, 80 and 180 mg/l). The flow rate and the adsorbent bed height have been kept constant ($Q = 2 \text{ mL/min}$, $L = 4.2 \text{ cm}$). For the different concentrations, it clearly appears that there is a good accord between the experimental data and the simulated curves from the linearization technique, while there is a vast difference between the simulated curves from the approximation technique, and the experimental ones.

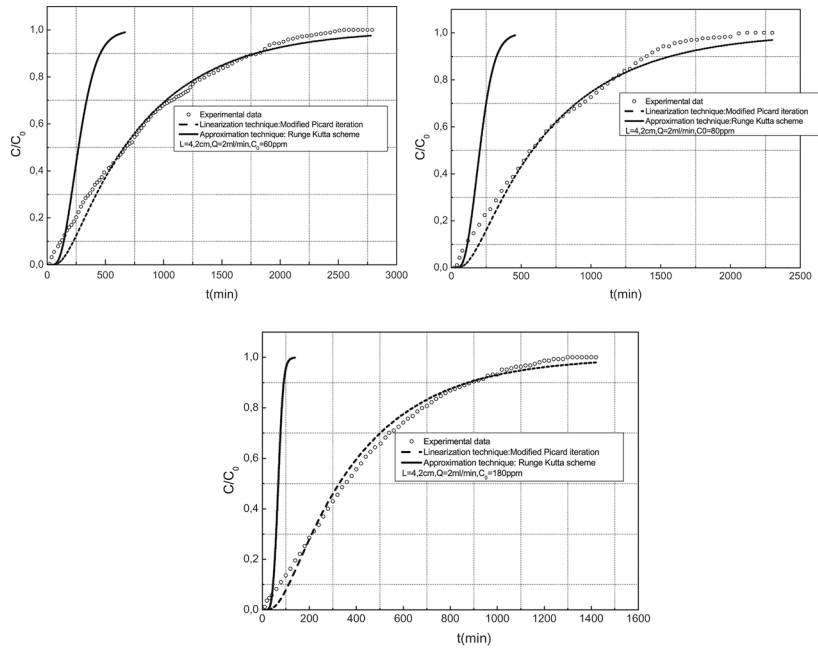


Figure 6: Comparison between measured and modeled phenol breakthrough curves for different inlet concentration.

In Figure 7 the simulated and experimental results have been presented for two bed heights (4.2 cm and 5.5 cm). The flow rate and the inlet concentration have been kept constant ($Q = 2 \text{ mL/min}$, $C_0 = 180 \text{ mg/l}$). For the two bed heights, the comparison between the experimental data and the simulated curves shows the good agreement with the linearization technique, and vast differences with the approximation technique. It may be noted that the linearization technique has appeared to fit the experimental curves for all bed lengths. However these discrepancies are arising from the uncertainty in the evaluation of the non linear term.

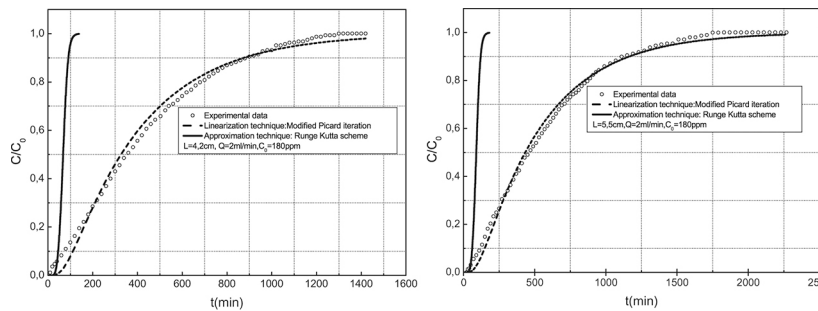


Figure 7: Comparison between measured and modeled phenol breakthrough curves for different bed height.

According to these results, the simulated breakthrough curves obtained by using the linearization technique, to solve the nonlinear advection-dispersion eq. (5), are consistent with those experimentally found in various operating conditions. The results indicate that the linearization technique is able to describe correctly the adsorption dynamics of phenol in a granular activated carbon fixed bed, while the approximation technique fails to match it.

6 Conclusion

In this paper, two techniques have been used to solve the nonlinear Advection-Dispersion Equation, and to simulate phenol adsorption into a granular activated fixed bed. In addition to that, the use of approximation and linearization techniques has been examined by comparing the simulated results to the experiments. The study has led to the following conclusions:

- Both of the Implicit and Runge Kutta algorithms lead to superimposed simulated breakthrough curves. Besides, both of the modified Picard and Newton Raphson schemes give identical results too.
- The plausible shape of simulated breakthrough curves cannot justify the use of approximation technique, unless they are confronted to the experimental ones.

- Although the approximation technique is known by its performance and easiness for linear problems, it seems that it is not efficient for phenol nonlinear adsorption into granular activated bed, whose resolution requires a linearization technique of the nonlinear term at current time.
- The comparison of the experimental breakthrough curves to the numerical ones, in all operating conditions (the flow rate, inlet concentration and bed height), has indicated that the linearization technique provides a satisfactory representation of the adsorption of phenol on a granular activated carbon fixed bed.
- The linearization technique has been successfully used to solve the nonlinear advection-dispersion equation of an adsorption column, while the approximation technique fails in solving it.

NOTATION

Symbols used

U	Linear flow velocity	(m/s)
C	Solute concentration into liquid phase	(mg/m ³)
C_p	Solute concentration into stationary phase	(mg/m ³)
C_0	Initial concentration of source fluid	(mg/m ³)
D_L	Hydrodynamic dispersion coefficient	(m ² /s)
K_1	Langmuir constant	(m ³ /mg)
L	Length of column	(m)
s	Solid phase solute concentration	(mg/g)
S_{max}	Total concentration of available sorption sites	(mg/g)
t	Time	(s)
M	Adsorbent mass	(mg)
V	Solution volume	(m ³)
x	Space variable	(m)

Greek letters

ρ	bulk density	(mg/m ³)
ϵ	volumetric water content	dimensionless

References

- [1] Rengaraj S, Moon SH, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Manage.* 2002;22:543–8.
- [2] Nakagawa K, Namba A, Mukai SR, Tamon H, Ariyadejwanich P, Tanthapanichakoon W. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Res.* 2004;38:1791–8.
- [3] Stavropoulos G, Samaras P, Sakellaropoulos G. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption. *Hazard J Mater.* 2008;151:414–21.
- [4] Hameed B, Rahman A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Hazard J Mater.* 2008;160:576–81.
- [5] Lua AC, Jia Q. Adsorption of phenol by oil–palm-shell activated carbons in a fixed bed. *Chem Eng J.* 2009;150:455–61.
- [6] Benmahdi F, Semra S, Haddad D, Mandin P, Kolli M, Bouhelassa M. Breakthrough curves analysis and statistical design of phenol adsorption on activated carbon. *Chem Eng Technol.* 2019;42:355–69.
- [7] Lafrance P, Banton O, Campbell PG, Villeneuve JP. Modeling solute transport in soils in the presence of dissolved humic substances. *Sci Total Environ.* 1989;86:207–21.
- [8] Van Der Zee SE, Gjaltema A, Van Riemsdijk WH, de Haan FA. Simulation of phosphate transport in soil columns. II. Simulation results. *Geoderma.* 1992;52:111–32.
- [9] Yeh TC, Srivastava R, Guzman A, Harter T. A numerical model for water flow and chemical transport in variably saturated porous media. *Groundwater.* 1993;31:634–44.
- [10] Bosma WJ, Van Der Zee SE. Transport of reacting solute in a one dimensional chemically heterogeneous porous medium. *Water Resour Res.* 1993;29:117–31.

- [11] Srivastava R, Brusseau M. Nonideal transport of reactivexolutes in heterogeneousporous media: 1. Numerical model development and moments analysis. *J Contam Hydrol.* 1996;24:117–43.
- [12] Abulaban A, Nieber J, Misra D. Modeling plume behavior for nonlinearly sorbingsolutes in saturatedhomogeneousporous media. *Adv Water Resour.* 1998;21:487–98.
- [13] Abulaban A, Nieber J. Modeling the effects of nonlinear equilibrium sorption on the transport of solute plumes in saturatedheterogeneousporous media. *Adv Water Resour.* 2000;23:893–905.
- [14] Thongmoon M, McKibbin R, Tangmanee S. Numerical solution of a 3-D advection-dispersion model for pollutant transport. *Thai J Math.* 2007;5:91–108.
- [15] Jaiswal DK. Advective-dispersive solute transport in inhomogeneous porous media. *J Adv Theo App Mech.* 2010;3:479–84.
- [16] Nishigaki M, Sudinda T, Hishiya T, Kohono I. Advection dispersion by Eulerian Lagrangian finite element method. *Memory Facul Eng Okayama.* 1992;27:93–105.
- [17] Besnard K, Dreuzy JR, Davy P, Aquilina L. A modified Lagrangian-volumes method to simulate nonlinearly and kinetically sorbing solute transport in heterogeneous porous media. *J Contam Hydrol.* 2011;120:89–98.
- [18] Cimorelli L, Cozzolino L, Aniello AD, Morlando F, Pianese D, Singh VP. A new semi-Lagrangian routing procedure for constituent transport in steady and unsteady flow velocity fields. *J Hydrol.* 2016;538:216–30.
- [19] Sorek S. Eulerian-Lagrangian method for solving transport in aquifers. *Adv Water Resour.* 1988;3:67–73.
- [20] Celia MA, Russell TF, Herrera J, Ewing RE. An Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for the advection-diffusion equation. *Adv Water Resour.* 1990a;13:187–206.
- [21] Dahle HK, Ewing RE, Russell TF. Eulerian-Lagrangian localized adjoint methods for a nonlinear advection-diffusion equation. *Comput Meth Applied Mech Eng.* 1995;122:223–50.
- [22] Wango H, Lacroix M. Interpolation techniques applied to the Eulerian-Lagrangian solution of the convection dispersion equation in natural coordinates. *Compu Geosci.* 1997;23:677–88.
- [23] Gupta S, Babu B. Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: effect of operating variables. Home Page: <http://discovery.bits-pilani.ac.in/discipline/chemical/BVb/index.html>
- [24] Aniszewski A. Experimental verification of the contaminant transport in the aquifer incorporating advection, dispersion and sorption processes. *Hydro-Engin Environ Mech.* 2005;52:195–212.
- [25] Li G, Yao D, Wang Y, Jia X. A nonlinear solute transport model and data reconstruction with parameter determination in an undisturbed soil-column experiment. *Math Pro Eng.* 2011:1–14.
- [26] Huang K, Mohanty B, Van Genuchten MT. A new convergence criterion for the modified Picard iteration method to solve the variably saturated flow equation. *J Hydrolog.* 1996;178:69–91.
- [27] Belfort B, Carrayrou J, Lehmann F. Implementation of Richardson extrapolation in an efficient adaptive time stepping method: applications to reactive transport and unsaturated flow in porous media. *Transp Porous Media.* 2007;69:123–38.
- [28] Huang K, Mohanty BP, Leij FJ, Van Genuchten MT. Solution of the nonlinear transport equation using modified Picard iteration. *Adv Water Resour.* 1998;21:237–49.
- [29] Celia MA, Bouloutas ET, Zarba RL. A general mass conservative numerical solution for the unsaturated. *Water Resour Res.* 1990b;26:1483–96.
- [30] Clement T, Wise WR, Molz FJ. A physically based two-dimensional, finite-difference algorithm for modeling variably saturated flow. *J Hydrol.* 1994;161:71–90.
- [31] Hekmatzadeh AA, Karimi-Jashani A, Talebbeydokhti N, Kløve B. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. *Desalination.* 2012;284:22–31.
- [32] Ebrazi B, Banihabib ME. Simulation of Ca²⁺ and Mg²⁺ removal process in fixed-bed column of natural zeolite. *Desalination Water Treatment.* 2014;55:1116–24.
- [33] Layton W, Lenferink W. Two-Level Picard and modified Picard methods for the Navier-Stokes equations. *App Math Comput.* 1995;69:263–74.
- [34] DeBlois BM. Linearizing convection terms in the Navier-Stokes equations. *Comput Methods App Mech Eng.* 1997;143:289–97.



Nom et Prénom : Mounira KOLLI

Titre : *Évaluation du Coefficient de Dispersion Effective lors du
Transport de Solutés Interactifs en Milieux Poreux Chimiquement Hétérogènes*

Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en
Sciences Génie des procédés

Résumé

Le coefficient de dispersion axiale pour un adsorbat en milieux poreux chimiquement hétérogène est estimé, et comparé à celui d'un traceur de l'eau, en résolvant l'équation d'advection-dispersion tenant compte d'une distribution spatiale de l'activité. La distribution de l'hétérogénéité suit la loi de Bernoulli. L'interaction de l'adsorbat avec le milieu consiste en un équilibre d'adsorption de Langmuir. La résolution de l'équation d'advection-dispersion non linéaire par la méthode des différences finies est basée sur la technique de linéarisation de Picard modifiée. La validation résultats de simulation est réalisée par la comparaison aux résultats expérimentaux de Benmahdi (2019). L'optimisation du coefficient de dispersion axiale de l'adsorbat par la méthode des moindres carrés montre que sa valeur est nettement supérieure à celle du coefficient de dispersion hydrodynamique. La modélisation statistique du coefficient de dispersion axiale pour l'adsorbat a mis en évidence des effets interagissant de la distribution spatiale de l'hétérogénéité proprement dite, du paramètre représentatif de l'échelle de l'hétérogénéité, de la capacité et de la longueur du milieu.

Mots clés : Adsorption, lit fixe, hétérogénéité chimique, dispersion, différences finies, Méthode de Picard modifiée

Directrice de thèse : Safia SEMRA - Ecole Supérieure Maritime

Année Universitaire : 2020-2021