

## TRANSFERT DE MATIÈRE ENTRE UNE GOUTTE ET UN LIQUIDE PULSÉ

J. MOLINIER et H. ANGELINO

Institut du Génie Chimique, Laboratoire Associé C.N.R.S. 192, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex,  
France

(Reçu le 26 mars 76 et le manuscrit révisé le 26 mai 76)

**Résumé** - Les auteurs ont étudié le transfert de matière entre une goutte en mouvement libre et un liquide continu lorsque la résistance au transfert est localisée dans la phase continue.

Lorsque celle-ci est immobile ils proposent un nouveau mode de représentation des résultats en utilisant en particulier le nombre de Galilée.

Lorsque la phase continue est soumise à une pulsation sinusoïdale, ils ont évalué la vitesse moyenne et le coefficient de transfert moyen. Ils ont montré que la pulsation augmente l'efficacité non seulement en augmentant le temps de séjour mais aussi en augmentant le transfert de 20% dans certains cas.

Pour un diamètre donné une variation linéaire de  $k_c u_m$  en fonction du produit  $Af$  a été aussi mise en évidence.

### NOMENCLATURE

$a_c$ , maitre couple de la goutte [cm <sup>2</sup> ];	$\mu_L$ , viscosité dynamique de la phase continue [P];
$A$ , amplitude de la pulsation [cm];	$\mu_g$ , viscosité dynamique de la goutte [P];
$C_T$ , coefficient de trainée instantané [sd];	$\rho_L$ , masse volumique de la phase continue [g · cm <sup>-3</sup> ];
$C_{TS}$ , coefficient de trainée en régime établi [sd];	$\rho_g$ , masse volumique de la goutte [g · cm <sup>-3</sup> ];
$C_g$ , concentration du soluté à l'intérieur de la goutte [mg/l];	$\Delta\rho$ , $\rho_g - \rho_L$ [g · cm <sup>-3</sup> ];
$C_E$ , concentration du soluté dans la phase aqueuse [mg/l];	$\sigma$ , tension interfaciale [dyne cm <sup>-1</sup> ];
$d$ , diamètre de la goutte [cm];	$\omega$ , $2\pi f$ fréquence angulaire de la pulsation [s <sup>-1</sup> ].
$\mathcal{D}_c$ , diffusivité moléculaire de l'iode dans l'eau [cm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ];	
$E$ , efficacité [sd];	
$f$ , fréquence de la pulsation [s <sup>-1</sup> ];	
$g$ , accélération de la pesanteur [cm · s <sup>-2</sup> ];	
$K_D$ , coefficient global de transfert relatif à la phase continue [cm · s <sup>-1</sup> ];	
$k_c$ , coefficient partiel de transfert relatif à la phase continue [cm · s <sup>-1</sup> ];	
$k_d$ , coefficient partiel de transfert relatif à la phase dispersée [cm · s <sup>-1</sup> ];	
$m$ , coefficient de partage [sd];	
$S$ , aire d'échange [cm <sup>2</sup> ];	
$t$ , temps [s];	
$U_L$ , vitesse instantanée de la phase continue [cm · s <sup>-1</sup> ];	
$U_g$ , vitesse instantanée de la goutte [cm · s <sup>-1</sup> ];	
$u_m$ , vitesse moyenne de la goutte [cm · s <sup>-1</sup> ];	
$V$ , volume de la goutte [cm <sup>3</sup> ];	
$x, y$ , exposants numériques dans l'équation (21) [sd];	
$z$ , distance verticale de chute [cm].	
	<b>Nombres sans dimension</b>
	$Eu$ , nombre d'Eötvos $g \Delta\rho d^2/\sigma$ ;
	$Ga$ , nombre de Galilée $d^3\rho_L^2g/\mu_L^2$ ;
	$M_\rho$ , nombre de masse volumique $\Delta\rho/\rho_L$ ;
	$Re$ , nombre de Reynolds $du_m\rho_L/\mu_L$ ;
	$Re_V$ , nombre de Reynolds vibrationnel $Afd\rho_L/\mu_L$ ;
	$P$ , $\rho_L^2\sigma^3g \Delta\rho \mu_L^4$ ;
	$Sc$ , nombre de Schmidt $\mu_L/\rho_L\mathcal{D}_c$ ;
	$Sh$ , nombre de Sherwood $k_c d/\mathcal{D}_c$ ;
	$Sh_V$ , nombre de Sherwood en régime pulsé.
	<b>Indices</b>
	1, relatif au haut de la colonne;
	2, relatif au bas de la colonne;
	*, relatif à l'équilibre.

### Lettres grecques

$\alpha, \beta$ , coefficients numériques dans l'équation (21) [sd];
$\gamma$ , $\pm 1$ dans l'équation (12) [sd];
$\lambda$ , coefficient numérique dans l'équation (22) [sd];

LE CALCUL prévisionnel des appareils d'extraction liquide nécessite la connaissance non seulement des données d'équilibre et des propriétés physiques mais aussi des coefficients de mélange longitudinal dans les deux phases, de l'aire interfaciale et du coefficient d'échange.

Depuis quelques années de très nombreux travaux ont été effectués pour modéliser le fonctionnement des extracteurs mécaniquement agités et en particulier on peut citer en France des travaux conduits à Toulouse [1-9]. Après des études sur le temps de séjour des gouttes dans les colonnes pulsées et le développement

du mélange en retour, des recherches sont actuellement en cours pour déterminer l'aire d'échange (rétention et diamètre des gouttes) [10]. Pour compléter l'ensemble de l'étude il restait à analyser les variations du coefficient de transfert au niveau de la goutte unique: c'est pour combler cette lacune que nous avons entrepris les recherches dont nous fournissons ici les résultats concernant le transfert de la phase continue vers la phase dispersée, la résistance dans cette phase étant négligeable.

## 1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

### Hydrodynamique

On peut caractériser partiellement le comportement d'un globule dans un fluide par le nombre sans dimension:

$$P = \frac{\rho_L^2 \sigma^3}{g |\Delta\rho| \mu_L^4} \quad (1)$$

Dans le cas le plus répandu, ou  $P$  est compris entre  $10^7$  et  $10^{11}$ ; la goutte se comporte comme une sphère solide en régime laminaire et la loi de Stokes est vérifiée. Par contre, en régime intermédiaire, on dispose pour ces mêmes gouttes, de plusieurs relations permettant d'évaluer le coefficient de trainée en régime établi  $C_{Ts}$  [11-14].

Lorsque le déplacement de la particule n'est pas uniforme le problème est plus complexe en raison de l'influence de l'accélération sur le coefficient de trainée [15-18]. De nombreux auteurs ont plus particulièrement étudié le mouvement d'une bille sphérique indéformable soumise aux forces de pesanteur et à une pulsation [19-26]. Houghton [20] a proposé un modèle mathématique destiné à décrire ce mouvement mais, en régime non laminaire, l'effet retardateur de la pulsation calculé avec ce modèle ne correspond pas à celui que l'on observe expérimentalement [19, 24, 25].

Les vitesses de chute déduites du modèle proposé par Houghton n'étant pas en accord avec les mesures effectuées par Chonowski [5] avec le système

eau monochlorobenzène, celui-ci a proposé une autre représentation mathématique, valable pour les gouttes déformables. Établissant comme l'avait fait Houghton, le bilan des forces s'exerçant sur la particule il a utilisé pour coefficient de trainée une expression suggérée par Lunnon [18]. Dans cette expression, le coefficient de trainée  $C_T$  est la somme de deux termes. Le premier  $C_{Ts}$  est le coefficient de trainée en régime établi et il peut être déduit dans son cas de la corrélation de Hu et Kintner [12] qui représente convenablement les résultats expérimentaux en régime non pulsé pour le système eau monochlorobenzène. Le deuxième terme traduit la contribution de l'accélération. L'intégration analytique de l'équation du bilan des forces donne deux expressions de la vitesse instantanée de la goutte. Leur validité dépend du signe de la vitesse et de l'accélération relatives entre le fluide et la particule (Annexe). Les vérifications expérimentales de ce modèle mathématique se sont avérées très satisfaisantes pour le système eau monochlorobenzène [4-5] et Chonowski a ainsi montré que l'effet retardateur de la pulsation n'était pas dû simplement au phénomène d'inversion de la vitesse relative comme l'avait suggéré Saint James et Graham [27] mais résultait aussi de l'inversion des accélérations relatives.

### Transfert de matière

Les petites gouttes se comportant comme des sphères rigides, le transfert de matière peut être traduit par des expressions applicables pour les sphères solides ([6, 28, 29] et Tableau 1). Lorsque le diamètre augmente, il se crée des mouvements convectifs à l'intérieur de la goutte. Les études théoriques, basées sur différentes hypothèses, écoulement à potentiel autour de la goutte, théorie de la pénétration, couche limite conduisent au même résultat final [équation (5), Tableau 1]. Garner et Tayeban [30] ont confirmé expérimentalement la valeur de 1,2 pour les exposants des membres de Reynolds et de Schmidt mais ont évalué à 0,6 le terme constant [équation (6), Tableau 1]. Pour leur part Thorsen et Terjesen [31] proposent deux

Table 1. Transfert de matière

	Auteurs, Références	Relations	Domaine de validité
Sphères Rigides	Rowe <i>et al.</i> [28]	$Sh = 2 + 0.79 Re^{1/2} Sc^{1/3} \ll (2)$	$26 < Re < 1150$
	Garner-Suckling [29]	$Sh = 2 + 0.95 Re^{1/2} Sc^{1/3} \ll (3)$	$100 < Re < 700$
	Gibert [6]	$Sh = 0.882 Re^{0.452} Sc^{1/3} (4)$	$400 < Re < 1250$
	Théorie de la couche limite, Boussinesq, Higbie	$Sh = 1.13 Re^{1/2} Sc^{1/2} (5)$	circulation interne
Gouttes	Garner Tayeban [30]	$Sh = 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/2} (6)$	circulation interne
	Thorsen-Terjesen [31]	$Sh = 178 + 3.62 Re^{1/2} Sc^{1/3} (7)$	$50 < Re < 800$
	Garner <i>et al.</i> [32]	$Sh = 126 + 1.8 Re^{1/2} Sc^{0.42} (8)$	$2 < \sigma < 7$ dyn/cm

équations différentes (Cf. Tableau 1) dont l'une est identique à celle déjà proposée par Garner, Foord et Tayeban [32] pour des systèmes à très faible tension interfaciale.

Pour ces deux relations les valeurs du nombre de Schmidt sont différentes de la valeur 1/2 déduite des analyses théoriques. Dans le cas de la présence d'agents tensio-actifs les résultats de Thorsen et Terjesen [31] sont bien représentés par la relation de Garner et Suckling [29] établie pour des sphères solides.

Bien que plusieurs travaux [6, 33-37] aient été consacrés à l'influence de la pulsation sur les transferts, les articles traitant du transfert entre une particule et un fluide pulsé sont peu nombreux. Par ailleurs il semble que rien n'ait été publié concernant l'échange de matière ou de chaleur au niveau d'une goutte soumise à la fois à l'action de la pesanteur et aux forces induites par le mouvement alternatif de la phase continue. Certes les travaux de Mori [37] concernent des gouttes mais celles-ci ont été maintenues fixes dans un courant d'air ( $Sc = 0,6$  et  $1,6$ ) et d'autre part les amplitudes (1 à 12 mm) et les fréquences (23 à  $70 \text{ s}^{-1}$ ) mises en jeu ne correspondaient pas à celles que l'on utilise couramment dans les colonnes d'extraction.

## 2. ETUDE EXPERIMENTALE

Le système retenu pour entreprendre cette étude est le système eau-iodée-tétrachlorure de carbone qui ne présente pas d'effet Marangoni et dont le coefficient de partage est constant.

D'autre part, ce coefficient de partage étant très élevé, la résistance au transfert est presque uniquement localisée dans la phase continue.

Les propriétés physiques de ce système sont rassemblées dans le Tableau 2. Les paramètres qui ont varié

Table 2. Propriétés physiques des produits utilisés (293°K)

	Eau distillée	Tétrachlorure de carbone
Masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1,000	1,590
Viscosité (poiseilles)	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$
Tension superficielle (N/m)	$72,8 \cdot 10^{-3}$	$26,7 \cdot 10^{-3}$
Solubilité (en poids) (dans $\text{C Cl}_4$ ) (dans l'eau)	0,010	0,080
Diffusivité moléculaire de l'iode ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$0,85 \cdot 10^{-9}$	$1,177 \cdot 10^{-9}$
Tension interfaciale (N/m)		$45 \cdot 10^{-3}$
Coefficient de partage de l'iode		89,6
kg d'iode/ $\text{m}^3$ de $\text{CCl}_4$		89,6
kg d'iode/ $\text{m}^3$ d'eau		$1,57 \cdot 10^{10}$

au cours de ce travail sont l'amplitude et la fréquence de la pulsation ainsi que le diamètre de la goutte.

### 2.1. Appareillage

L'appareillage est représenté sur la Fig. 1. Il est constitué par une colonne cylindrique en verre de

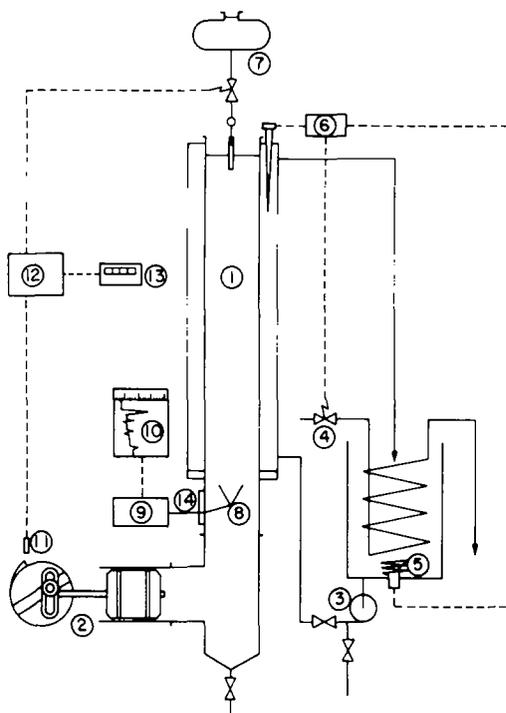


FIG. 1. Schéma de l'appareillage. 1, colonne; 2, dispositif de pulsation; 3, circulateur; 4, entrée eau froide; 5, résistance chauffante; 6, relais; 7, dispositif de génération des gouttes; 8, entonnoir de récupération; 9, colorimètre; 10, enregistreur; 11, palpeur de proximité; 12, sélecteur électronique; 13, compteur de gouttes; 14, fenêtre d'observation.

10 cm de diamètre et de 2 m de longueur placée au centre d'une cuve à section carrée. Cette colonne est remplie d'eau iodée à 150 mg/l environ. Dans l'espace compris entre la colonne et la cuve circule de l'eau à température constante. On peut ainsi travailler dans des conditions isothermes et éliminer l'effet de dioptrisme lors des prises de vues nécessaires à l'établissement des courbes de mouvement de la particule. La vitesse moyenne est déduite de ces courbes.

Le dispositif de pulsation est constitué d'un piston indéformable coulissant dans un tube de verre de même diamètre que celui de la colonne et animé d'un mouvement rigoureusement sinusoïdal.

Les gouttes de tétrachlorure de carbone sont produites à l'extrémité d'une aiguille hypodermique fixée à la partie supérieure d'un tube à essais renversé, de 1 cm de diamètre et 10 cm de longueur. Ce tube est rempli d'eau distillée et son extrémité inférieure plonge dans la solution en tête de colonne. Ce dispositif évite le transfert de matière au moment de la formation de la goutte, et il n'est mis en place qu'au début de l'expérience.

On supprime l'effet de sillage en produisant des gouttes à la fréquence de 30 par minute quelle que soit la fréquence de la pulsation. Le volume d'une goutte est déduit de la connaissance du volume et du nombre total de gouttes formées.

Au bas de la colonne les gouttes sont récupérées dans un entonnoir de 60 mm de diamètre et la phase dispersée est évacuée en continue vers la microcuve

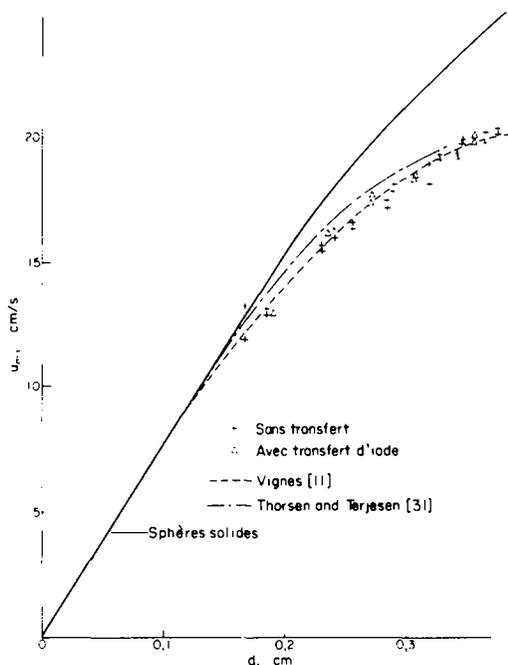


FIG. 2. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques en milieu immobile.

(trajet optique: 3 mm) d'un colorimètre à double faisceau (longueur d'onde: 520 nm). Pour réduire le temps de purge de la microcuve, les volumes-morts ont été minimisés en plaçant le colorimètre le plus près possible de la colonne et en utilisant des tubes de liaison de 1/16 de pouces de diamètre. De plus l'interface est maintenue manuellement dans une section de  $0,03 \text{ cm}^2$ . Le pourcentage de lumière transmise à travers le tétrachlorure de carbone chargé d'iode est enregistré. Le régime permanent est atteint lorsque le pourcentage transmis ne varie plus en fonction du temps, et la concentration de l'iode est lue sur la courbe d'étalonnage.

La concentration de l'iode dans la phase aqueuse est contrôlée en début et en fin d'expérience par dosage avec le thiosulfate, elle reste pratiquement constante car la quantité d'iode transférée est faible par rapport au volume total de la phase continue.

## 2.2. Présentation des résultats

Sur la Fig. 2 les valeurs expérimentales de la vitesse terminale de chute des gouttes de tétrachlorure de carbone dans l'eau distillée et dans une solution aqueuse d'iode ont été reportées en fonction du diamètre. Sur ce même graphique, sont tracées à titre de comparaison les courbes théoriques valables en régime intermédiaire pour une sphère solide ou pour un goutte. Dans le cas d'une goutte la courbe théorique a été déduite de la relation de Vignes [11]

$$u_m = 4.2 \left( \frac{g\Delta\rho}{\rho_L} \right)^{2.3} \left( \frac{\rho_L}{\mu_L} \right)^{1.3} \left( 1 - \frac{Eo}{6} \right) \quad (9)$$

Cette relation représente bien nos résultats expérimentaux et à la précision de nos mesures près (environ 3%) il n'y a pas de différence entre les vitesses de chute dans l'eau iodée ou dans l'eau distillée. Dans ce cas, le transfert de matière n'aurait donc pas d'effet décelable sur le comportement hydrodynamique du globule. Notons que les résultats paraissent en bon accord avec ceux de Thorsen et Terjesen [31] obtenus à la température de 25 C avec le couple eau-tétrachlorure de carbone mais en présence d'agents tensio-actifs; les vitesses mesurées avec des produits particulièrement purifiés sont en général plus élevées.

Les mesures effectuées pour une pulsation de 4 cm d'amplitude et des fréquences de 1, 1,5 et 2 Hz sont représentées à titre d'exemple sur la Fig. 3. Des expériences similaires ont été réalisées avec des amplitudes de 1, 2 et 3 cm. Il s'agit ici de l'amplitude totale du mouvement du liquide et non de l'amplitude définie au sens mathématique. On constate que la pulsation

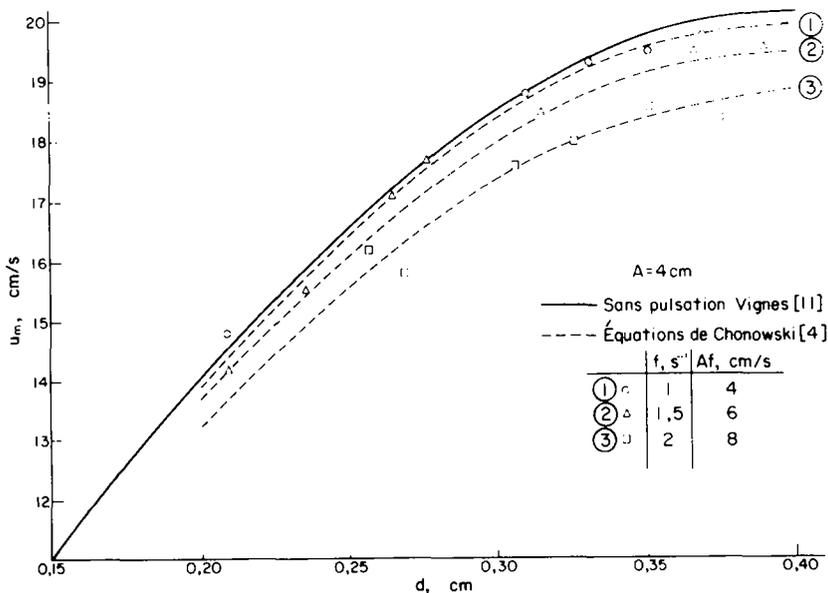


FIG. 3. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques en milieu pulsé.

retarde le mouvement des gouttes et que l'effet retardateur croit lorsque le produit  $Af$  augmente; ce sont les grosses gouttes qui sont le plus affectées. A intensité de pulsation fixée il existe une valeur du diamètre en dessous de laquelle l'effet de la pulsation sur la vitesse de chute devient négligeable. Enfin, le retard observé expérimentalement est toujours inférieur à 10% alors que Chonowski [4, 5] avait obtenu une diminution de vitesse de 20% avec le couple eau monochlorobenzène c'est-à-dire, avec un  $\Delta\rho$  beaucoup plus faible 0,108 g/cm<sup>3</sup>, au lieu de 0,59 g/cm<sup>3</sup>, mais un nombre  $P$  du même ordre de grandeur  $3,91 \cdot 10^{10}$ , au lieu de  $1,57 \cdot 10^{10}$ .

Du point de vue du transfert de matière nous avons défini l'efficacité du transfert comme le rapport de la quantité de matière effectivement transférée à celle qui aurait dû l'être si l'équilibre avait été atteint:

$$E = \frac{C_{g2} - C_{g1}}{mC_E - C_{g1}} \quad (10)$$

La goutte étant formée dans une zone où ne se produit aucun échange  $C_{g1} = 0$ .

Les variations de l'efficacité du transfert en fonction du diamètre de la goutte sont portées sur la Fig. 4. Sur

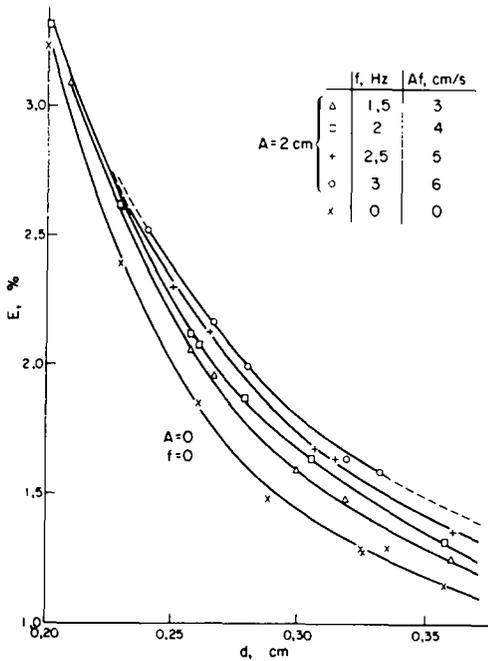


FIG. 4. Résultats de mesures d'efficacité.

cette figure sont représentés les résultats relatifs à une phase continue immobile et à une phase continue soumise à des oscillations sinusoïdales de 2 cm d'amplitude et des fréquences de 1,5-2-2,5 et 3 Hz.

L'efficacité décroît lorsque le diamètre augmente car l'aire interfaciale spécifique et le temps de séjour diminuent. Notons que pour un même diamètre la pulsation améliore l'efficacité et ce d'autant plus que la fréquence est élevée. L'augmentation d'efficacité est plus sensible pour les grosses gouttes que pour les petites. De plus pour des diamètres inférieurs à 2 mm

l'influence de la pulsation n'est plus perceptible. Compte tenu de l'étude hydrodynamique cette amélioration des transferts peut être en partie attribuée à l'augmentation du temps de séjour.

### 3. ANALYSE DES RESULTATS

#### 3.1. Hydrodynamique

L'utilisation des relations de Chonowski conduit à des résultats discordants. Celui-ci avait en effet pris pour coefficient de trainée en régime établi  $C_{Ts}$  une expression déduite de la corrélation de Hu et Kintner qui représentait avec une bonne précision ses résultats expérimentaux. Dans le cas du système eau tétrachlorure de carbone la relation de Vignes (équation 9) est préférable et le coefficient de trainée s'écrit:

$$C_{Ts} = 5,6 \frac{\sigma}{\mu_L} P^{-1/3} \left(1 - \frac{Eo}{6}\right)^{-1} \frac{1}{|U_g - U_L|} \quad (11)$$

En comparant cette équation et celle utilisée par Chonowski on retrouve les mêmes paramètres, l'exposant du critère adimensionnel ayant sensiblement varié ainsi que le terme constant tandis qu'apparaît un nouveau terme  $(1 - Eo/6)$ .

Le bilan des forces s'écrit désormais:

$$V\rho_g \frac{dU_g}{dt} = V(\rho_L - \rho_g)g + V\rho_L \frac{dU_L}{dt} - 2,8a_c \frac{\sigma\rho_L}{\mu_L} \frac{P^{-1/3}}{\left(1 - \frac{Eo}{6}\right)} (U_g - U_L) - \gamma V\rho_L \left| \frac{dU_g}{dt} - \frac{dU_L}{dt} \right| \quad (12)$$

Le traitement sur calculateur numérique des solutions de cette équation (annexe) a permis d'obtenir la vitesse moyenne de chute en fonction du diamètre et les courbes correspondantes ont été tracées sur la Fig. 3. L'accord avec les résultats expérimentaux est tout à fait satisfaisant.

#### 3.2. Calcul du coefficient de transfert de matière

Les solutions utilisées étant diluées on peut considérer le volume  $V$  comme constant. La quantité de phase continue étant très importante devant le volume total des gouttes la concentration dans la phase aqueuse ne varie pas et donc  $C_g = mC_E$  est aussi une constante. En admettant que le coefficient de transfert est indépendant du trajet parcouru, l'intégration du bilan de matière donne:

$$\log \frac{C_g^* - C_{g2}}{C_g^* - C_{g1}} = \log(1 - E) = \frac{K_D S}{V} (t_2 - t_1) \quad (13)$$

$t_2 - t_1$  représente le temps de séjour dans la colonne, donc si  $u_m$  est la vitesse moyenne  $t_2 - t_1 = z/u_m$ .

$S/V$  est l'aire spécifique de la goutte qui est égale à  $6/d$  si celle-ci est sphérique. Nous avons vérifié que dans le cas où les gouttes sont le plus déformées le rapport entre le grand axe et le petit axe de l'ellipsoïde aplati est toujours inférieur à 1,35 ce qui entraîne une

erreur sur la détermination de l'aire interfaciale inférieure à 2%.

Enfin  $C_{q1} = 0$  et il a été vérifié en faisant varier l'aire de l'interface que le transfert au moment de la coalescence était négligeable vis à vis de celui qui se produit au cours d'une chute de 2 m dans la colonne. L'erreur ainsi commise (3%) est toujours inférieure à l'erreur de dosage.

Dans ces conditions l'expression donnant  $K_D$  peut s'écrire :

$$K_D = \frac{du_m}{6z} \log \left( 1 - \frac{C_{q2}}{mC_{Fe}} \right) \quad (14)$$

avec

$$\frac{1}{K_D} = \frac{1}{k_d} + \frac{m}{k_c} \quad (15)$$

Dans le cas du système eau-tétrachlorure de Carbone  $m$  est égal à 89,6 et il a été établi ailleurs [38] que  $k_d$  était du même ordre de grandeur que  $k_c$ , on peut donc négliger  $1/k_d$  devant  $m/k_c$  et  $k_c \approx mk_D$  avec une erreur de 6% dans le cas le plus défavorable.

Les variations du coefficient  $k_c$  en fonction du diamètre sont représentées sur la Fig. 5. En l'absence de pulsation ce coefficient de transfert décroît avec le diamètre puis passe par un minimum avant de croître légèrement. Ce changement d'allure est dû certainement à une modification du comportement hydrodynamique de la goutte.

Sur la Fig. 5 ont été reportés également les points expérimentaux relatifs à une amplitude de 3 cm et des fréquences de 1-1,5-2 et 2,5 Hz. Lorsque le liquide est soumis à des pulsations le coefficient de transfert varie peu avec le diamètre surtout pour les valeurs élevées de  $Af$  mais il augmente avec la fréquence.

Cette augmentation jointe à l'accroissement de l'aire d'échange et du temps de séjour contribue à améliorer les efficacités des extracteurs pulsés. Pour des produits  $Af$  supérieurs ou égaux à 6 cm/s ordre de grandeur

utilisé dans les colonnes pilotes ou industrielles cette contribution est au plus égale à 20%.

### 3.3. Présentation sous forme adimensionnelle

Pour les expériences sans pulsation les variations de  $Sh \cdot Sc^{1/3}$  ont été portées en fonction de  $Re^{1/2}$  sur la Fig. 6(a). Les valeurs expérimentales se situent entre les

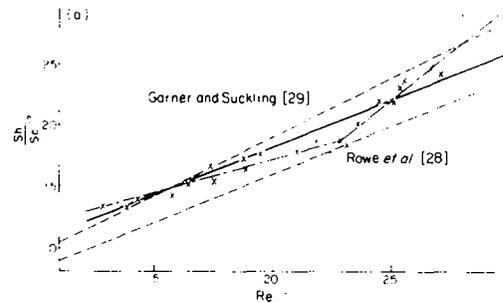


FIG. 6(a). Corrélation de Garner et Suckling [29] et de Rowe et al. [28].

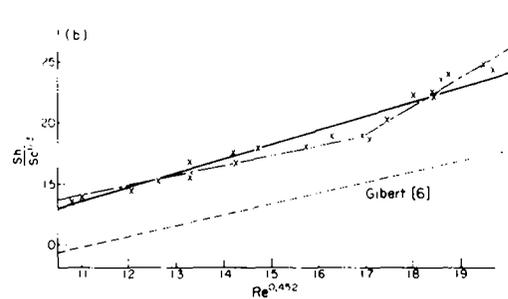


FIG. 6(b). Corrélation de Gibert [6].

droites déduites de l'équation de Rowe et de ses collaborateurs [28] et de celle de Garner et Suckling [29]. Conformément aux observations de Thorsen et Terjesen [31] le transfert de matière entre une goutte et un liquide est identique au transfert de matière entre une sphère solide et un liquide pour des produits non parfaitement purifiés ou en présence d'agents tensio-

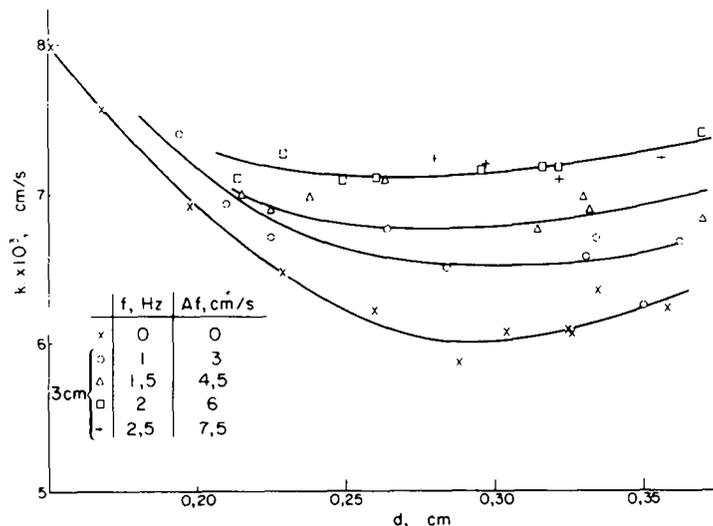


FIG. 5. Valeurs expérimentales du coefficient de transfert.

actifs. La Fig. 6(b) prouve d'autre part que nos résultats sont nettement supérieurs à ceux obtenus par l'équation (4) de Gibert [6].

Sur les Figs. 6(a) et (b) apparaît une cassure qui correspond à la valeur du diamètre pour laquelle le coefficient de transfert est minimum. Sur la figure de Thorsen et Terjesen [31] deux points correspondant au système eau-tétrachlorure de carbone semblent aussi s'écarter de la relation de Garner et Suckling pour les mêmes valeurs de  $Re^{1/2}$ .

Les résultats n'étant pas convenablement représentés par des équations de ce type, nous avons analysé la validité de cette représentation. Celle-ci est en effet applicable pour le transfert au niveau de particules autour desquelles une variation de la vitesse relative fluide particule est possible; ceci est vérifié quand le diamètre et la vitesse sont des paramètres rigoureusement indépendants. Dans le cas d'une particule soumise à l'action des forces de pesanteur, la vitesse relative par rapport au fluide n'est autre que la vitesse terminale de chute qui dépend du diamètre. Dans ces conditions diamètre et vitesse ne sont plus des paramètres indépendants et cette constatation nous a conduit à reprendre l'analyse dimensionnelle aussi bien en milieu immobile qu'en milieu pulsé.

*Milieu immobile*

Le point de départ de cette analyse est une liste de neuf paramètres qui doivent être pris en considération lors de l'étude du phénomène de transfert de matière entre un liquide et une goutte, l'étape diffusionnelle limitante étant localisée dans la phase continue.

$$k_c = f(d, \mathcal{L}_c, \mu_L, \rho_L, g, \mu_g, \rho_g - \rho_L, \sigma). \quad (16)$$

Dans le système à trois grandeurs fondamentales utilisé, l'analyse dimensionnelle permet de les regrouper sous la forme de six critères adimensionnels et d'écrire:

$$Sh = f\left(Sc, M_\rho, \frac{\mu_L}{\mu_g}, P, Ga\right). \quad (17)$$

Le nombre de Sherwood dépend de cinq groupes adimensionnels dont seul le nombre de Galilée  $Ga = d^3 \rho_L^2 g / \mu_L^2$  fait intervenir les propriétés physiques et géométriques du système; les quatre autres ne font

intervenir que les propriétés physiques des deux phases.

Seul un important travail expérimental portant sur plusieurs systèmes pourra confirmer si une relation du type (17) est susceptible de représenter correctement le phénomène ou bien si le type classique est préférable

Au cours de nos expériences seul le nombre de Galilée a varié. Les variations du nombre de Sherwood en fonction de ce critère sont reportées sur la Fig. 7. Si l'on considère que les points s'alignent sur deux droites, leur point d'intersection correspond au minimum de la courbe  $k_c = f(d)$ .

$$3 \cdot 10^4 < Ga < 23,4 \cdot 10^4 \quad Sh = 23Ga^{0,174} \quad (18)$$

$$23,4 \cdot 10^4 < Ga < 50 \cdot 10^4 \quad Sh = 0,76Ga^{0,451} \quad (19)$$

Les coefficients numériques 23 et 0,76 ne sont pas de vraies constantes, ils dépendent des groupes adimensionnels  $M_\rho, Sc, P$  et  $\mu_L/\mu_g$ . Ils sont calculés ici pour un système ternaire donné.

Il conviendrait d'autre part de confirmer les valeurs des exposants du nombre de Galilée avec un plus grand nombre de résultats expérimentaux obtenus avec des systèmes de propriétés physicochimiques différentes.

*Milieu pulsé*

Quand le liquide est animé d'un mouvement oscillant un nouveau paramètre, le produit  $Af$ , intervient dans la relation (16). Il n'a pas été possible en effet de mettre en évidence l'influence séparée de "A" ou de "f" sur le transfert. L'analyse dimensionnelle introduit donc un invariant supplémentaire dans l'équation (17) qui devient dans notre cas:

$$Sh = f\left(Sc, M_\rho, \frac{\mu_L}{\mu_g}, P, Ga, \frac{Afd \rho_L}{\mu_L}\right). \quad (20)$$

Le groupe  $Afd \rho_L / \mu_L$  est appelé nombre de Reynolds vibrationnel.

Toutefois l'analyse dimensionnelle ne fournit aucun renseignement sur la forme de la relation (20) et nos résultats n'ont pu être représentés par une relation du type:

$$Sh_v = \alpha + \beta Ga^\alpha Re_v^\beta. \quad (21)$$

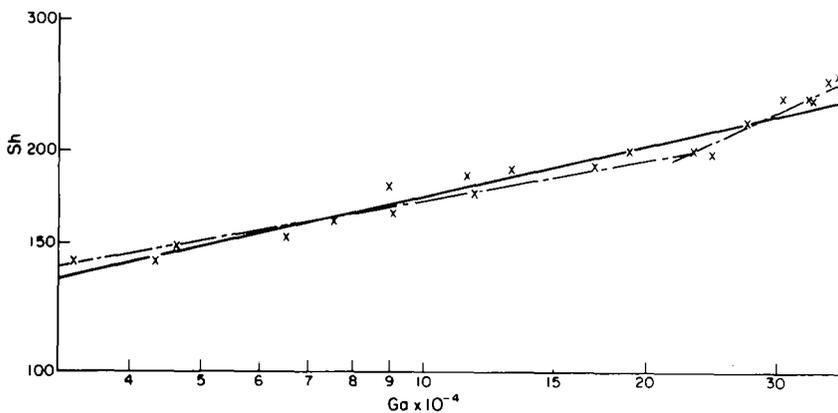


FIG. 7. Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Galilée — résultats expérimentaux.

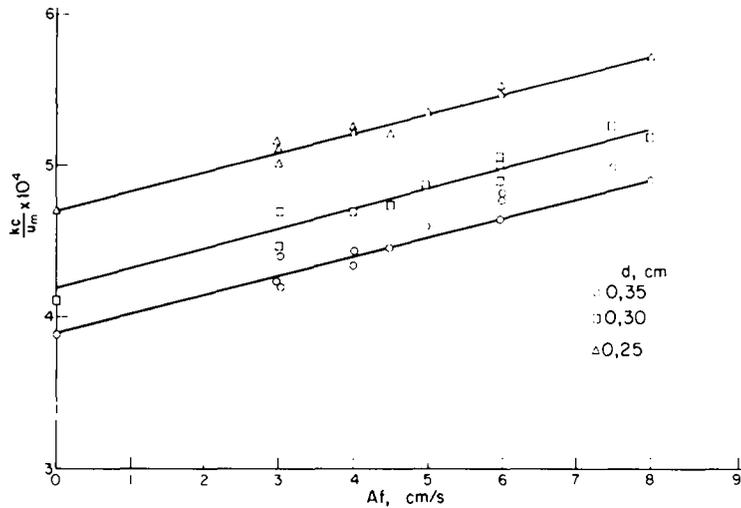
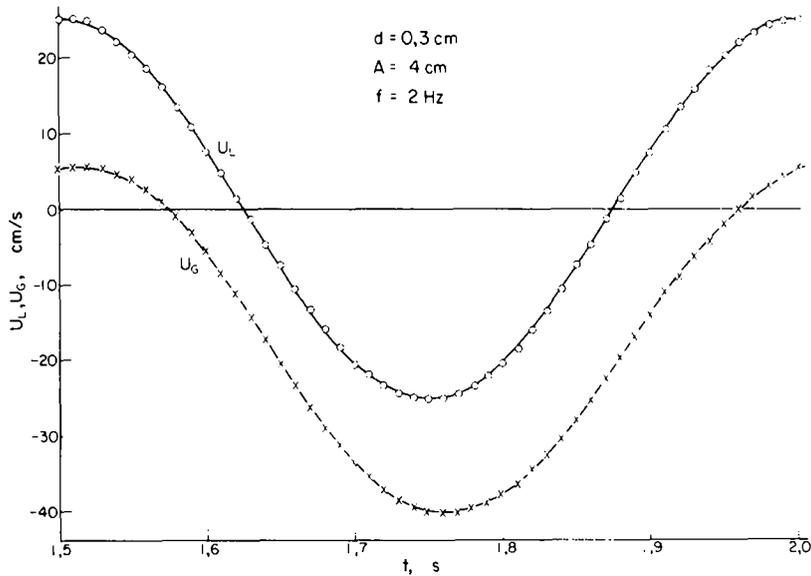
FIG. 8. Influences du produit  $Af$ .

FIG. 9. Vitesses théoriques du liquide et de la goutte en fonction du temps.

### 3.4. Discussion

Il a déjà été souligné que la pulsation améliorait les efficacités en augmentant non seulement le temps de séjour dans les colonnes (vitesses plus faibles) mais aussi le coefficient de transfert. Le produit de ces deux termes est proportionnel à  $k_c/u_m$ .

Dans un fluide immobile  $u_m$  représente la vitesse terminale de chute, c'est-à-dire la vitesse relative fluide-particule et le nombre adimensionnel  $k_c/u_m$  est appelé critère de Margoulis. C'est le rapport de la quantité de matière transférée transversalement par celle qui aurait pu l'être, c'est donc une évaluation de l'efficacité locale de l'extracteur et il est utilisé par certains auteurs [39, 40].

En régime pulsé,  $k_c/u_m$  n'est plus un tout à fait rigoureux critère de Margoulis car  $u_m$  est la vitesse moyenne de la particule par rapport à un repère fixé et non la vitesse relative fluide-particule,  $u_m$  est seulement proportionnel à l'inverse du temps de séjour. La Fig. 8

montre toutefois que  $k_c \cdot u_m$  croît linéairement avec le produit " $Af$ " et suggère une équation de la forme:

$$\frac{k_c}{u_m} = \lambda Af + \left( \frac{k_c}{u_m} \right)_{Af=0} \quad (22)$$

$\lambda$  étant indépendant du diamètre de la goutte.

Saint-James et Graham [27] ont prouvé que l'efficacité était augmentée de façon importante lorsque la vitesse relative entre le fluide et la particule s'inversait au cours d'une période, c'est-à-dire quand la goutte remonte par rapport au liquide. Cette vitesse relative est en effet le paramètre prépondérant qui conditionne les transferts. Sur la Fig. 9 les variations respectives de  $U_L$  et  $U_G$  au cours d'une période ont été tracées en fonction du temps dans les conditions suivantes:  $d = 0,30$  cm,  $f = 2$  Hz,  $A = 4$  cm soit  $Af = 8$  cm/s. Ces variations de  $U_G - U_L$  en fonction du temps ne sont pas strictement sinusoïdales car au cours d'une période l'expression de  $U_G$  change en fonction du

signe de la vitesse et de l'accélération relative. La Fig. 9 montre que la vitesse relative ne s'inverse pas, or le coefficient de transfert  $k_c$  a augmenté d'environ 20%. On doit en conclure que la condition de Saint-James et Graham est peut-être suffisante mais non pas nécessaire. Il faut souligner toutefois que ces chercheurs avaient travaillé avec un système solide-gaz donc un nombre de Schmidt relativement petit ( $Sc = 2,50$ ).

#### CONCLUSION

Du point de vue hydrodynamique ce travail a confirmé avec un autre système la validité du traitement mathématique proposé par Chonowski. Cependant, les équations prendront des formes différentes suivant le couple liquide mis en oeuvre. Il faut en effet utiliser dans de bilan des forces l'expression du coefficient de traînée  $C_T$ , qui permet de représenter les résultats en régime établi; on dispose pour cela de plusieurs relations dans la bibliographie et la généralité des équations obtenues s'en trouve réduite.

Du point de vue du transfert de matière, il a été établi que la pulsation améliore l'efficacité du transfert dans les colonnes pulsées non seulement en augmentant le temps de séjour, mais en augmentant le coefficient de transfert de l'ordre de 20% dans certains cas.

Partant de la constatation que la vitesse terminale et le diamètre ne sont pas des paramètres indépendants si la particule est soumise à l'action des forces de pesanteur, une analyse dimensionnelle a été proposée. Celle-ci suggère de présenter les résultats sous la forme:

$$Sh = f\left(Sc, M_p, P, \frac{\mu_L}{\mu_g}, Ga\right). \quad (17)$$

Il convient désormais de mettre au point des techniques expérimentales pour faire varier chaque critère adimensionnel indépendamment des autres et déterminer l'allure de l'équation.

En régime pulse un nouveau paramètre apparaît, le nombre de Reynolds vibrationnel mais la forme de la relation n'a pu être précisée. A diamètre de goutte donné une variation linéaire de  $k_c/u_m$  en fonction du produit  $Af$  a néanmoins été mise en évidence.

**Remerciements**—Les auteurs remercient M. C. Faure pour son assistance technique et M. L. Mekasut pour sa collaboration.

#### REFERENCES

- H. Angelino, C. Alran, L. Boyadzhiev and S. P. Mukherjee, Efficiency of a pulsed extraction column with rotary agitators, *Br. Chem. Engng* **12**, 1893-1895 (1967).
- S. Subhasavasdikul, Contribution à l'étude comparative d'un nouveau type d'extracteur à fonctionnement mécanique, Thèse de Doctorat d'Université, Toulouse (1969).
- J. Molinier, Contribution à l'étude du fonctionnement des extracteurs liquide-liquide à écoulements pulsés, Thèse de Docteur-Ingénieur, Toulouse (1970).
- A. Chonowski, Contribution à l'étude du mouvement d'une goutte dans un liquide pulsé, Thèse de Doctorat d'Université, Université Paul-Sabatier, Toulouse (1970).
- A. Chonowski et H. Angelino, Etude en régime non laminaire du mouvement d'une goutte dans un milieu pulsé, *Can. J. Chem. Engng* **50**, 23-30 (1972).
- H. Gibert, Transfert de matière entre une sphère solide et un liquide, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paul-Sabatier, Toulouse (1972).
- S. Barame, Contribution à l'étude du transfert de matière dans des extracteurs à écoulements pulsés, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Paul-Sabatier, Toulouse (1972).
- A. Borrell, Contribution à l'étude des transferts dans une colonne d'extraction à disques rotatifs, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Paul-Sabatier, Toulouse (1974).
- W. Arthayukti, Contribution à l'étude du comportement de la phase dispersée d'une colonne pulsée et d'une colonne mixte en extraction liquide-liquide, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Paul-Sabatier, Toulouse (1975).
- V. Khemangkorn, Evolution de l'aire d'échange dans une colonne pulsée, Thèse de Docteur-Ingénieur en préparation.
- A. Vignes, Hydrodynamique des dispersions, *Chim. Ind. Gén. Chim.* **93**, 129-142 (1965).
- S. Hu et R. C. Kintner, The fall of single liquid drops through water, *A.I.Ch.E. JI* **1**, 42-48 (1955).
- A. J. Klee et R. E. Treybal, Rate of rise or fall of liquid drops, *A.I.Ch.E. JI* **2**, 444-447 (1956).
- R. R. Hughes et E. R. Gilliland, The Mechanics of drops, *Chem. Engng Prog.* **48**, 497-504 (1952).
- L. B. Torobin et W. H. Gauvin, The drag coefficients of single spheres moving in steady and accelerated motion in a turbulent fluid, *A.I.Ch.E. JI* **7**, 615-619 (1961).
- J. L. Blizzard et R. M. Nedderman, The drag coefficients of liquid droplets accelerating through air, *Chem. Engng Sci.* **22**, 1577-1586 (1967).
- A. B. Basset, *Hydrodynamics*, Vol. II, chapter 22, University Press, Cambridge (1888).
- R. G. Lunnion, Fluid resistance to moving spheres, **110A**, 302-326 (1926).
- M. H. I. Baird, M. G. Senior et R. J. Thompson, Terminal velocities of spherical particles in a vertically oscillating liquid, *Chem. Engng Sci.* **22**, 551-557 (1967).
- G. Houghton, The behaviour of particles in a sinusoidal velocity field, *Proc. R. Soc.* **272A**, 33-43 (1963).
- G. Houghton, Particle trajectories and terminal velocities in vertically oscillating fluids, *Can. J. Chem. Engng* **44**, 90-95 (1966).
- G. Houghton, Velocity retardation of particles in oscillating fluids, *Chem. Engng Sci.* **23**, 287-288 (1968).
- G. Houghton, Particle retardation in vertically oscillating fluids, *Can. J. Chem. Engng* **46**, 79-81 (1968).
- E. B. Tunstall et G. Houghton, Retardation of falling spheres by hydrodynamic oscillation, *Chem. Engng Sci.* **23**, 1067-1081 (1968).
- J. Molinier, G. Kuychoukov et H. Angelino, Etude du mouvement d'une sphère dans un liquide pulsé, *Chem. Engng Sci.* **26**, 1401, 1401-1412 (1971).
- C. Guiglion, H. Angelino et L. Boyadzhiev, On the Stokes movement of a solid sphere in a vertically pulsating liquid, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **22(7)**, 735-738 (1969).
- R. Saint-James et G. P. Graham, La colonne pulsée, Comportement hydrodynamique et transfert de masse d'une sphère solide dans un milieu continu pulsé, *Chim. Ind. Gén. Chim.* **86**, 1-16 (1961).
- P. N. Rowe, K. T. Claxton et J. B. Lewis, Heat and mass transfer from a single sphere in an extensive flowing fluid, *Trans. Instn Chem. Engrs* **43**, 14-31 (1965).
- F. H. Garner et R. D. Suckling, Mass transfer from a soluble solid sphere, *A.I.Ch.E. JI* **4**, 114-124 (1958).
- F. H. Garner et M. Tayeban, The importance of the wake in mass transfer from both continuous and dispersed phase systems, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* **56B**, 479-490 (1960).
- G. Thorsen et S. G. Terjesen, On the mechanism of mass transfer in liquid-liquid extraction, *Chem. Engng Sci.* **18**, 137-148 (1962).
- F. H. Garner, A. Foord et M. Tayeban, Mass transfer

from circulating liquid drops, *J. Appl. Chem. Lond.* **9**, 315-323 (1959).

33. J. H. Krasuk et J. M. Smith, Mass transfer in a pulsed column. *Chem. Engng Sci.* **18**, 591-598 (1963).
34. G. J. Jameson, Mass (or heat) transfer from an oscillating cylinder, *Chem. Engng Sci.* **19**, 793-800 (1964).
35. P. Noordsij et J. W. Rotte, Mass transfer coefficients to a rotating and to a vibrating sphere, *Chem. Engng Sci.* **22**, 1475-1481 (1967).
36. R. Lemlich et M. R. Levy, The effect of vibration on natural convective mass transfer, *A.I.Ch.E.Jl* **7**, 240-242 (1961).
37. Y. Mori, M. Imabayashi, K. Misikata et Y. Yoshida, Unsteady heat and mass transfer from spheres, *Int. J. Heat Mass Transfer* **12**, 571-585 (1969).
38. J. Molinier, Fonctionnement des colonnes pulsées en extraction liquide-liquide. Transfert de matière entre une goutte et un liquide. Thèse de Doctorat d'Etat (soutenance prévue le 29 septembre 1976), I.N.P.T. Toulouse.
39. P. Le Goff, Signification physique des critères adimensionnels utilisés pour représenter les transferts de matière de chaleur et de quantité de mouvement, *Chim. Ind. Gén. Chim.* **103**, 1805-1812 (1970).
40. D. N. Miller, Liquid film controlled mass transfer in agitated vessels, *Ind. Engng Chem.* **56**, 18-27 (1964).

ANNEXE I

L'intégration analytique de l'équation du bilan des forces permet d'obtenir deux solutions:

Cas 1

$$U_q - U_L > 0 \quad \text{et} \quad \frac{dU_q}{dt} - \frac{dU_L}{dt} > 0$$

ou

$$U_q - U_L < 0 \quad \text{et} \quad \frac{dU_q}{dt} - \frac{dU_L}{dt} < 0$$

$$U_q = \frac{C_2}{C_3} \cdot K_i e^{\frac{C_3 t}{C_3}} + \frac{1}{C_3^2 + \omega^2 C_3^2} \times \left[ C_3 \frac{A}{2} \omega (C_3 \cos \omega t + C_5 \omega \sin \omega t) - 2C_4 \frac{A}{2} \omega^2 (C_3 \sin \omega t - C_5 \omega \cos \omega t) \right]$$

Cas 2

$$U_q - U_L < 0 \quad \text{et} \quad \frac{dU_q}{dt} - \frac{dU_L}{dt} > 0$$

$$U_q - U_L > 0 \quad \text{et} \quad \frac{dU_q}{dt} - \frac{dU_L}{dt} < 0.$$

$$U_q = \frac{C_2}{C_3} + K_i e^{\frac{C_3 t}{C_3}} + \frac{C_3 A \omega}{2(C_3^2 + \omega^2 C_3^2)} \times [C_3 \cos \omega t + C_1 \omega \sin \omega t]$$

avec

- $C_1 = V(\rho_q - \rho_L)$
- $C_2 = V(\rho_L - \rho_q)g$
- $C_3 = 1,25 a_c \frac{\rho_L}{\mu_L} P^{-0,3}$  dans le cas de Chonowski
- $C_3 = 2,8 a_c \frac{\rho_L}{\mu_L} P^{-1,3} \left(1 - \frac{E\omega}{6}\right)^2$  dans notre cas
- $C_4 = V\rho_L$
- $C_5 = V(\rho_q + \rho_L)$

$K_i$  et  $K_j$  étant les constantes d'intégrations.

MASS TRANSFER BETWEEN DROPS AND PULSATING LIQUID

**Abstract** - Mass transfer between a free moving drop and a continuous liquid has been studied for the case when the resistance to mass transfer lies in the continuous phase.

A new representation of results using Galilei number is suggested when the liquid is stationary. The authors have measured the average rate of fall and mean mass transfer coefficient when the continuous phase is subjected to sinusoidal pulsations. It has been shown that pulsation increase efficiency not only by increasing the residence time but also by increasing the mass transfer (roughly 20% for some values of amplitude and frequency). At constant diameter of droplet, the product of mass-transfer coefficient and average velocity vary linearly with the product of amplitude and frequency of pulsation.

STOFFAUSTAUSCH ZWISCHEN EINEM TROPFEN UND EINER PULSIERENDEN FLÜSSIGKEIT

**Zusammenfassung** - Es wurde der Stoffaustausch zwischen einem Tropfen in freier Bewegung und einer kontinuierlichen Flüssigkeitsphase für den Fall untersucht, daß der Stoffübergangswiderstand auf Seite der kontinuierlichen Phase liegt. Für den Fall einer unbeweglichen kontinuierlichen Phase wird eine neue Art der Darstellung der Ergebnisse unter spezieller Verwendung der Galilei-Zahl vorgeschlagen. Für den Fall, daß die kontinuierliche Phase einer sinusförmigen Pulsation unterworfen ist, haben die Autoren die mittlere Fallgeschwindigkeit und den mittleren Stoffübergangskoeffizienten ermittelt. Es konnte gezeigt werden, daß durch die Pulsation die Wirksamkeit des Stoffaustausches erhöht wird und zwar nicht nur durch eine höhere Verweildauer, sondern auch durch einen bis zu 20% höheren Stoffübergangskoeffizienten. Für einen gegebenen Tropfendurchmesser ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Quotienten aus Stoffübergangskoeffizienten und mittlerer Geschwindigkeit vom Produkt aus Amplitude und Frequenz der Pulsation.

**МАССООБМЕН МЕЖДУ КАПЛЯМИ И ПУЛЬСИРУЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ**

**Аннотация** — Исследуется массообмен между свободно движущейся каплей и жидкостью при наличии сопротивления переносу массы в однородной фазе. Используя критерий Галилея, по-новому объясняются результаты для стационарной жидкости. Авторами измерялась осредненная скорость падения и средний коэффициент массообмена, когда однородная фаза подвергается синусоидальным пульсациям. Показано, что пульсации возрастают не только за счет увеличения времени пребывания, но также и за счет усиления массообмена (примерно на 20% при некоторых значениях амплитуды и частоты). При постоянном диаметре капли произведение коэффициента массообмена на среднюю скорость изменяется линейно с изменением произведения амплитуды на частоту пульсации.