



HAL
open science

Coupling chemical reactions with mass transfer around a bubble rising in molten glass

Vincent Sarrot, Marion Perrodin, Eric Climent, Franck Pigeonneau

► **To cite this version:**

Vincent Sarrot, Marion Perrodin, Eric Climent, Franck Pigeonneau. Coupling chemical reactions with mass transfer around a bubble rising in molten glass. CFM 2009 - 19ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2009, Marseille, France. hal-03390849

HAL Id: hal-03390849

<https://hal.science/hal-03390849>

Submitted on 21 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Hydrodynamique, transfert de matière et réactions chimiques autour d'une bulle de gaz en ascension dans du verre fondu

M. PERRODIN^{a,b,d}, V. SARROT^{a,b,c}, E. CLIMENT^{a,b}, F. PIGEONNEAU^d

a. Université de Toulouse ; INPT, UPS ; IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse) ; Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France

b. CNRS ; IMFT, Toulouse, France

c. CNRS ; LGC, Toulouse, France

d. Surface du Verre et Interface, UMR 125 CNRS/SAINT-GOBAIN, 39 Quai Lucien Lefranc - B.P. 135, 93303 Aubervilliers - Cedex

Résumé :

Au cours du procédé de production du verre, l'élimination de bulles de gaz est une étape importante dans le contrôle de la qualité du produit final. Dans cette communication, nous présentons les bases d'un modèle de simulation numérique qui permet de résoudre simultanément les équations qui régissent l'écoulement autour de bulles de gaz dont le contenu peut réagir avec les espèces chimiques présentes en solution dans le verre fondu. Nous présentons quelques cas de validation spécifique du transfert de matière en présence d'une réaction chimique réversible et appliquons cet outil de simulation à la résorption d'une bulle isolée d'oxygène.

Abstract :

During glass production, interfacial mass transfer supplemented by chemical reactions can be used to remove tiny gas bubbles present in the molten glass (this is a keystone of the quality control of the end-product). In this communication, we present the basis of the numerical modeling and simulation which couple the hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in the melt. Numerical simulations of the resorption of a single bubble freely rising in molten glass have been carried out after validating the code on specific test cases involving interfacial mass transfer and reversible reactions.

Mots clés : simulation, transfert interfacial, réaction chimique, bulle, verre fondu

1 Introduction

La production de verre est un procédé très ancien associé à un savoir-faire particulier. Les matières premières fusionnées en début de chaîne sont le sable, ou plus précisément la silice, le calcaire et la soude et quelques additifs spécifiques. Une des observations immédiates lorsque l'on fait fondre ces trois composants à haute température est l'échappement important de gaz (principalement du CO_2). L'étape d'affinage du procédé de fabrication du verre consiste à éliminer de la fonte les micro-bulles de gaz qui y sont restées piégées. Du fait de la forte viscosité du verre liquide, l'élimination de bulles de petites dimensions par le simple effet de la gravité peut s'avérer très long. On essaie alors de tirer partie de réactions chimiques qui peuvent consommer ou produire des gaz dissous afin de favoriser le transfert interfacial soit pour faire grossir les bulles et diminuer le temps d'ascension, soit pour consommer le contenu gazeux des bulles et ainsi les résorber complètement. L'étape d'affinage est soumise à la fois à des mécanismes physiques (hydrodynamique, transfert de matière aux interfaces) et chimiques qui vont contrôler la dynamique des bulles. Nous sommes donc confrontés à un problème où les phénomènes de convection/diffusion et réaction des espèces chimiques interagissent. Dans cette communication, nous présentons une approche numérique permettant de résoudre simultanément ces différents phénomènes autour d'une bulle isolée en ascension libre. Après une brève description du code de simulation et des équations de bilan couplées à résoudre, nous validons notre outil sur des cas spécifiques couplant la diffusion des espèces avec une réaction chimique réversible. Enfin quelques résultats concernant la résorption d'une bulle d'oxygène seront présentés.

2 Méthode de résolution des équations

Nos simulations numériques ont été réalisées avec le code JADIM, largement décrit dans [1] et [2]. Ce code est particulièrement bien adapté pour l'étude fine de l'hydrodynamique autour de bulles. Il permet de résoudre directement les équations de Navier-Stokes complètes couplées au transport des espèces en solution dans le liquide. Les équations qui régissent l'hydrodynamique sont résolues sous la formulation vitesse-pression pour

un système de coordonnées curvilignes orthogonales. La discrétisation spatiale se base sur un maillage décalé et les équations sont intégrées dans l'espace avec une méthode de type volumes finis (précision au second ordre). L'avancement en temps est réalisé à l'aide d'un algorithme de Runge-Kutta/Crank-Nicolson, précis à l'ordre deux, alors que l'équation de continuité qui assure l'incompressibilité est satisfaite à la fin de chaque pas de temps par la résolution d'une équation de Poisson pour le potentiel auxiliaire.

Ces équations sont couplées aux équations de transport des N_s espèces chimiques χ_j comprenant un terme source Φ_j qui prend en compte la présence de réactions chimiques dans le liquide. Le système d'équations résolu est alors :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \\ \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U} + \nabla \cdot (\mathbf{U}\mathbf{U}) \right) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu (\nabla \mathbf{U} + \nabla \mathbf{U}^t)) + \rho \mathbf{g} \\ \frac{\partial}{\partial t} [\chi_j] + \nabla \cdot ([\chi_j] \mathbf{U}) = \nabla \cdot (D_j \nabla [\chi_j]) + \Phi_j \end{cases} \quad (1)$$

Le terme source Φ_j tient compte de l'ensemble des N_r réactions chimiques. De façon à avoir une formulation unique quel que soit le nombre d'espèces et de réactions, nous faisons intervenir l'ensemble des espèces χ_j dans chaque membre des N_r équations. Le terme source $\Phi_j = d^r \chi_j / dt$ est donné par l'équation 2, avec l'avancement v_i de chaque réaction (équation 3) :

$$d^r [\chi_j] = \sum_{i=1}^{N_r} (\delta_{ij} - \gamma_{ij}) v_i dt \quad (2) \quad v_i = k_i^+ \prod_{j=1}^{N_s} [\chi_j]^{g_{ij}} - k_i^- \prod_{j=1}^{N_s} [\chi_j]^{d_{ij}} \quad (3)$$

γ_{ij} et δ_{ij} sont respectivement les coefficients stœchiométriques dans le membre de gauche et le membre de droite de la réaction r_i pour l'espèce χ_j . Les coefficients stœchiométriques γ_{ij} (respectivement δ_{ij}) prennent alors une valeur nulle lorsque l'espèce χ_j n'intervient pas effectivement comme réactif (respectivement comme produit) dans la réaction r_i . Les coefficients g_{ij} (respectivement d_{ij}) sont les ordres de réaction des espèces χ_j considérées comme réactifs (respectivement comme produit) dans la réaction r_i . Ces coefficients g_{ij} et d_{ij} peuvent alors prendre des valeurs nulles lorsque l'espèce χ_j n'intervient pas effectivement dans la cinétique de la réaction r_i . Cette formulation tout à fait générale des termes source et puits permet de considérer autant d'espèces et de réactions chimiques simultanées que nécessaire.

3 Diffusion et réaction chimique réversible

Nous allons nous intéresser dans cette partie à des cas où seules la diffusion des espèces et une réaction chimique réversible du type $A \rightleftharpoons B$ ont lieu. Les constantes cinétiques dans le sens de la production de B et de production de A sont respectivement notées k^+ et k^- . La réaction atteint son équilibre lorsque les concentrations molaires de A et B vérifient $K_{eq} = k^+ / k^- = C_B / C_A$. Nous avons choisi dans nos cas de validation la situation particulière d'une réaction réversible car le verre fondu est le siège de plusieurs réactions réversibles d'oxydo-réduction. L'étude de l'interaction entre les phénomènes de diffusion de matière et une cinétique chimique a donné lieu à de nombreuses publications (citons par exemple celle d'Olander [3] pour le cas d'une réaction réversible). Un recueil de référence de Danckwerts [4] rassemble un certain nombre de solutions analytiques pour différents types de réactions ayant lieu en phase liquide suite à l'absorption d'un gaz. Sans être exhaustif sur le sujet on peut citer quelques publications complémentaires : absorption simultanée de deux gaz en présence d'une réaction réversible instantanée [5], transfert réactif en régime instationnaire [6], transfert de masse avec réaction chimique en présence d'une interface [7].

En coordonnées sphériques, les équations de diffusion des espèces A et B sont couplées par le terme source/puits lié à la réaction. En utilisant la symétrie centrale, nous pouvons simplifier les équations de transport des espèces A et B autour d'une bulle sphérique de rayon constant, et en appliquant le changement de variable suivant : $C_A = C_A^* / r$ et $C_B = C_B^* / r$, on obtient les équations suivantes qui sont similaires à celles que l'on obtiendrait dans une géométrie cartésienne :

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t} = D_A \frac{\partial C_A^*}{\partial r^2} + k^- C_B^* - k^+ C_A^* \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_B^*}{\partial t} = D_B \frac{\partial C_B^*}{\partial r^2} - k^- C_B^* + k^+ C_A^* \quad (5)$$

Nous pouvons donc résoudre le problème de diffusion/réaction autour d'une bulle sphérique par une analyse du cas 1D cartésien (on substituera dans les notations la variable radiale r par son homologue y en coordonnées cartésiennes).

3.1 Validation en régime stationnaire

Diffusion et Réaction chimique de cinétique finie Dans tous les cas présentés, nous considérerons que les deux espèces A et B sont à l'équilibre chimique en $y = L$. Nous cherchons à déterminer le flux de matière de l'espèce A à l'interface en $y = 0$. La figure 1 représente trois configurations différentes de conditions aux limites associées aux différentes solutions présentées. Nous cherchons à résoudre le problème de la diffusion d'un gaz dissous A réagissant avec une espèce en solution non-volatile (espèce ionique dans le cas du verre).

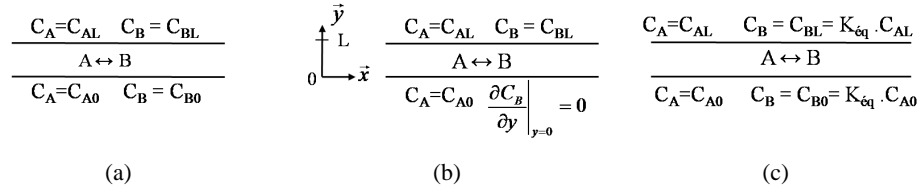
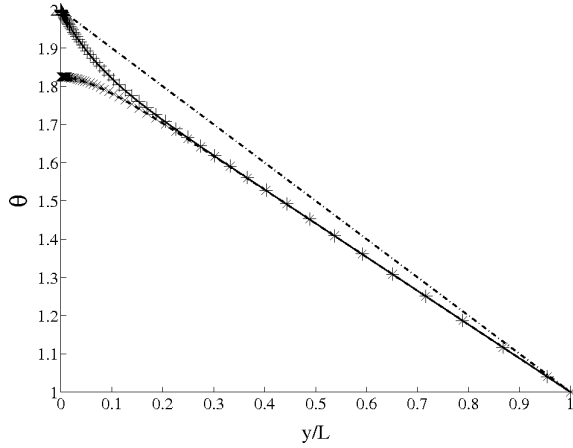
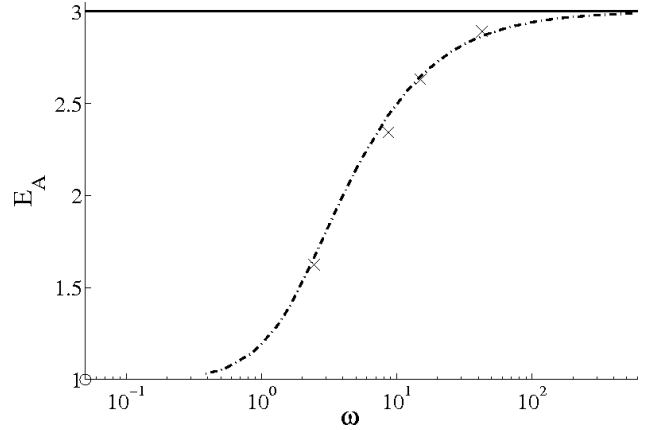


FIGURE 1 – Définition des conditions limites pour les différents cas de validation.

FIGURE 2 – Evolution spatiale des concentrations adimensionnées en régime stationnaire : + : θ_A JADIM ; × : θ_B JADIM ; - - : θ_A analytique en cinétique chimique finie ; — : θ_B analytique en cinétique chimique finie ; - · - : $\theta_A = \theta_B$ analytiques en cinétique chimique infinie.FIGURE 3 – Evolution du facteur d'accélération en fonction de ω : o : diffusion pure ; × : JADIM ; - - : solution analytique cinétique chimique finie en régime stationnaire ; — : solution analytique cinétique chimique infinie en régime stationnaire.

Ainsi, la condition à la limite C_{A0} est connue par l'équilibre thermodynamique à l'interface (loi de Henry) qui est fonction de la solubilité du gaz dans la fonte verrière. Ceci correspond donc au jeu de conditions aux limites du schéma (b) de la figure 1. Les équations sont résolues sous forme adimensionnelle en posant $\theta_A = C_A/C_{AL}$, $\theta_B = \frac{C_B}{K_{\text{éq}} C_{AL}}$, $\eta = y/L$. On a donc $\theta_A = \theta_B$ lorsque l'équilibre chimique est atteint. Pour obtenir une solution exacte de ce cas en régime stationnaire, nous avons tout d'abord résolu analytiquement la situation plus simple où les quatre conditions aux limites sont de type Dirichlet (schéma (a) de la figure 1). La solution analytique de cette configuration est synthétisée par les équations 6 et 7. Le nombre adimensionnel ω^2 est appelé nombre de Damköhler et représente le rapport entre les temps caractéristiques de la cinétique chimique et de la diffusion pure des espèces. Ensuite, il faut résoudre numériquement une équation non-linéaire (8), afin d'astreindre la valeur de C_{B0} de telle sorte que la condition de flux nul en $y = 0$ pour l'espèce B soit bien respectée. En remplaçant cette valeur de la condition à la limite dans l'expression analytique de θ_A et θ_B , on obtient la solution exacte du problème de diffusion réaction qui peut être comparée aux résultats de simulation (Figure 2). On en déduit finalement la valeur du flux de A à l'interface en calculant la valeur de $\frac{\partial \theta_A}{\partial \eta}$ en $\eta = 0$. Les constantes E, F, G, H, I, J , et les coefficients de la fonction $f(\eta)$ sont déterminés grâce aux conditions limites.

$$\theta_A = G \cosh(\omega \eta) + H \sinh(\omega \eta) + \frac{f(\eta)}{\omega^2} \quad (6)$$

$$\theta_B = I \cosh(\omega \eta) + J \sinh(\omega \eta) + \frac{f(\eta)}{\omega^2} \quad (7)$$

$$J \omega + \frac{k^- L^3 E}{D_A D_B \omega^2 C_{AL}} = 0 \quad (8)$$

$$\text{avec : } \omega^2 = \frac{k^+ L^2}{D_A} + \frac{k^- L^2}{D_B}$$

On observe dans la figure 2 que le déséquilibre chimique est confiné dans une couche limite très proche de l'interface alors qu'une grande partie du liquide reste à l'équilibre $\theta_A = \theta_B$. L'épaisseur de cette couche limite massique diminue lorsque l'on augmente les constantes cinétiques k^+ et k^- et varie comme ω^{-1} .

Diffusion et Réaction chimique de cinétique infiniment rapide Si l'on fait tendre ω vers l'infini (réaction infiniment rapide), on obtient alors les conditions aux limites représentées sur le schéma (c) de la figure 1. En effet, la couche limite qui contient le déséquilibre chimique tend vers une épaisseur nulle et les concentrations C_A et C_B sont telles que $K_{\text{éq}} = k^+/k^- = C_B/C_A$ jusqu'à la condition à la limite en $y = 0$. En se plaçant en

régime stationnaire et en utilisant l'hypothèse de cinétique infiniment rapide ($\forall y, K_{eq} = k^+/k^- = C_B/C_A$), nous en déduisons les solutions analytiques des concentrations adimensionnées θ_A et θ_B :

$$\theta_A = \left(1 - \frac{C_{A0}}{C_{AL}}\right) \eta + \frac{C_{A0}}{C_{AL}} = \theta_B \quad (9)$$

Le flux total de l'espèce A en $\eta = 0$ est alors obtenu en faisant la somme du flux par diffusion de A auquel on ajoute le flux de l'espèce B. En effet, avec l'hypothèse de couche limite de déséquilibre chimique d'épaisseur nulle, les moles de l'espèce A sont transférées soit sous forme A soit sous forme B, c'est-à-dire transformées par la réaction chimique. C'est la valeur asymptotique du flux à l'interface de gaz dissous lorsque la cinétique est infiniment rapide.

Comparaison des résultats L'augmentation du transfert de A par la présence d'une réaction chimique peut être caractérisée par un facteur d'accélération E_A en comparant le flux interfacial au flux de diffusion pur (équation 10, voir par exemple [3] et [4]). Nous présentons des résultats pour le cas $K_{eq} = 10$ et $D = D_B/D_A = 0.2$. En faisant l'hypothèse de cinétique infinie, on obtient une relation analytique pour le facteur d'accélération. Ainsi, on connaît les deux limites asymptotiques du facteur d'accélération pour ω tendant vers zéro $E_A = 1$ (problème de diffusion sans réaction) et pour ω tendant vers l'infini $E_A = 1 + DK_{eq}$.

$$E_A = \frac{1}{1 - C_{A0}/C_{AL}} \left. \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} \quad (10)$$

Sur la figure 3, on voit clairement l'évolution monotone du facteur d'accélération issue de la solution exacte du problème stationnaire. De plus, les simulations numériques avec le code JADIM sont en excellent accord avec ces prédictions théoriques. On peut alors identifier les valeurs caractéristiques de ω qui permettent soit de négliger la réaction chimique ou au contraire de considérer que sa cinétique est infinie. Ces informations sont importantes quand on veut construire un modèle macroscopique simplifié de transfert réactif.

3.2 Validation en régime instationnaire

Ces derniers cas de validation correspondent au transfert réactif en régime instationnaire à partir d'une condition initiale tel que le déséquilibre chimique se situe uniquement à l'interface. On considère alors que les concentrations C_A et C_B sont à l'équilibre chimique dans tout le domaine à $t = 0$. L'adimensionnement utilisé pour ce cas diffère de celui de la section précédente. On pose $\gamma_A = \frac{C_A(y,t) - C_{A\infty}}{C_{A0} - C_{A\infty}}$, $\gamma_B = \frac{C_B(y,t) - C_{B\infty}}{C_{B0} - C_{B\infty}}$. Dans le cas d'un milieu infini (jeu de conditions aux limites du schéma (c) de la figure 1 avec $L \rightarrow \infty$), on peut trouver une solution analytique auto-similaire en faisant l'hypothèse de réaction infiniment rapide. En faisant le changement de variable $\eta^* = \frac{y}{\sqrt{4D_A t}}$, nous obtenons ainsi la solution analytique suivante :

$$\gamma_A = 1 - \operatorname{erf}(\eta \sqrt{\alpha}) = \gamma_B \quad (11)$$

avec : $D = \frac{D_B}{D_A}$ et $\alpha = \frac{1+K_{eq}}{1+D K_{eq}}$. Si la réaction chimique est absente, on retrouve la solution de diffusion pure en milieu semi-infini qui est aussi une solution auto-similaire. Le cas général d'une cinétique finie a été abordé dans [8]. Nous avons comparé les évolutions spatio-temporelles de concentration en espèce A dans la figure 4 avec les deux cas limite correspondant à la diffusion pure et la diffusion réactive pour une cinétique infiniment rapide. Les conditions limites de la solution exacte se situent en $y = 0$ et en $y = \infty$ alors que les simulations numériques ont été effectuées sur un domaine de taille finie, à savoir $y = 0$ et $y = L$. Il faut donc comparer les résultats pour des temps suffisamment courts, tant que la condition limite en $y = L$ n'influence pas le résultat. Pour chaque cas, on a changé les constantes cinétiques k^+ et k^- en conservant K_{eq} constante. Les résultats sont présentés dans la figure 4, où l'on a tracé l'évolution de la concentration adimensionnée γ_A en fonction de η^* . On remarque que pour des cinétiques très lentes, la solution de diffusion pure est très satisfaisante alors que pour des cinétiques rapides ($\omega > 50$), les résultats obtenus avec JADIM sont très proches de la solution analytique en cinétique infinie. Pour des cinétiques intermédiaires, nous obtenons des résultats qui se répartissent entre ces deux comportements limites. Dans ces cas, la solution n'est pas auto-similaire à tous les instants : aux temps courts, la solution est proche du régime de diffusion pure puis la réaction chimique déplace les profils vers une courbe maîtresse qui dépend des différents paramètres physiques.

4 Transfert réactif autour d'une bulle isolée

Le cas de transfert de matière autour de bulles en mouvement a fait l'objet de nombreuses études théoriques, expérimentales et numériques (Ponoth and Mclaughlin [13]). Une revue des principaux résultats ainsi qu'une étude numérique peuvent être trouvées dans la thèse de Dani [14] et [9]. Le transfert de matière est caractérisé par le nombre de Sherwood qui compare le flux transféré en écoulement au cas de la diffusion. Une expression très classique pour le cas d'une bulle sphérique en écoulement de Stokes est celle de Clift et al. [11] : $Sh =$

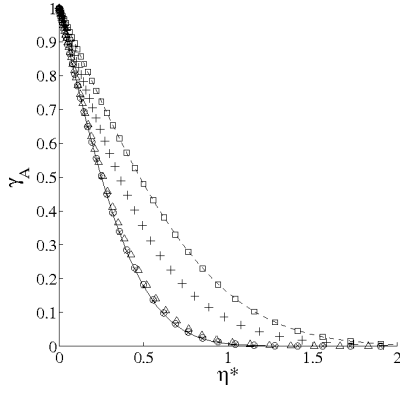


FIGURE 4 – Profils adimensionnels de concentration :
 \times : $\omega = 670.82$; \circ : $\omega = 474.34$; \triangle : $\omega = 54.77$;
 $+$: $\omega = 17.32$; \square : $\omega = 0$; - - - : solution analytique
diffusion pure ; — : solution analytique (11).

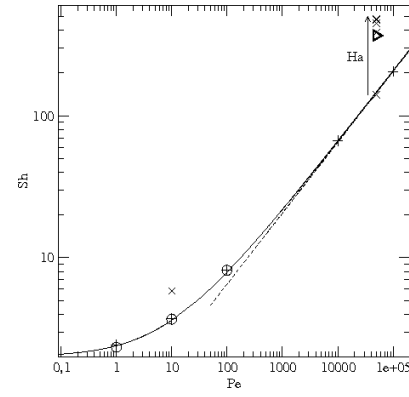


FIGURE 5 – Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Péclet pour différents nombres de Hatta. \times : $Ha > 0$;
 $+$: $Ha = 0$; \circ : [9] ; \triangleright : [10] ; - - - : [11] ; — : [12].

TABLE 1 – Propriétés physiques du verre et Paramètres de la simulation

Grandeur Physique	Verre Fondu	Paramètre Adimensionnel	Expérimental	Numérique
T	1450 °C			
ρ	2340 kg.m ⁻³			
C_{Fe}	0.1 %	$Sc_{[O_2]}$	6.7 10 ⁶	5 10 ⁶
R^v	0.5	$Sc_{[Fe^{2+}]} = Sc_{[Fe^{3+}]}$	12.9 10 ⁶	10 10 ⁶
R^{Fe}	0.33	Re	<< 1	10 ⁻²
$[Fe]$	29.3 mol.m ⁻³	$Pe_{[O_2]}$	6.7 10 ⁴	5 10 ⁴
$[Fe^{2+}]$	9.75 mol.m ⁻³	$Pe_{Fe^{2+}} = Pe_{Fe^{3+}}$	12.9 10 ⁴	10 10 ⁴
$[Fe^{3+}]$	19.55 mol.m ⁻³	$R_{[Fe^{2+}]}$	4.4 10 ⁻⁴	4 10 ⁻⁴
K_{Fe}	0.1275	$R_{[Fe^{3+}]}$	2.2 10 ⁻⁴	2 10 ⁻⁴
$[O_2]$	0.0043 mol.m ⁻³	$Sa = \frac{[O_2]_{\infty}}{[O_2]_S}$	1.5 10 ⁻²	1.23 10 ⁻²
μ	8.033 Pa.s	$S^* = Sa^{1/4} \left(\frac{1}{Sa} - 1 \right)$	23.5	26.666
$D_{[O_2]}$	5.116 10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹	Ha	?	αPe_A
$D_{[Fe^{2+}]}$	2.6637 10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹			
$D_{[Fe^{3+}]}$	2.6637 10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹			

$1 + (1 + 0.564 Pe^{2/3})^{3/4}$, valable quelle que soit la valeur du nombre de Péclet Pe ($Pe = V_{bulle} \times d_{bulle} / D$). Lochiel and Calderbank [12] ont proposé $Sh = 0.651 Pe^{1/2}$ qui est la limite asymptotique pour les très grands nombres de Péclet. Cette expression du Sh est valable pour un petit nombre de Reynolds et un grand nombre de Schmidt. Ceci correspond bien au régime que nous souhaitons étudier dans le cas du verre, puisque les bulles sont de petite taille et le verre fondu très visqueux ($Re_b \ll 1$). De plus les coefficients de diffusion des gaz dissous dans le verre fondu sont faibles, nous avons alors $Pe \gg 1$. Le code de simulation a été validé dans le cas du transfert sans réaction sur une large gamme de nombres de Péclet (Figure 5). Les premiers résultats de notre étude concernent le transfert réactif entre une bulle d'oxygène pur et du verre fondu à la température de 1450 °C. Le gaz dissous issu de la bulle est consommé par la réaction d'oxydation du fer (Fe^{2+}/Fe^{3+}) dont la concentration massique est C_{Fe} . Les différentes grandeurs physiques caractéristiques du problème réel sont rappelées dans le tableau 1. Les différents paramètres adimensionnels qui permettent de mettre en place la simulation sont également rappelés dans le tableau 1. Il faut noter que le nombre de Reynolds Re est fixé à 10⁻² ce qui est tout à fait représentatif des écoulements de Stokes $Re \ll 1$. Les constantes cinétiques de la réaction d'oxydo-réduction du Fer dans le verre sont très mal connues (on trouve dans la bibliographie des données uniquement sur la constante d'équilibre K_{Fe}). C'est pour cela que le nombre de Hatta $Ha = \frac{k^+[O_2]_S^{1/4}[Fe^{2+}]_{\infty}d_b^2}{D_A([O_2]_S - [O_2]_{\infty})}$ réel qui caractérise l'intensité de la réaction chimique reste indéterminé dans le tableau. Nous avons alors choisi de faire différentes simulations avec des nombres de Hatta croissants en fixant à chaque fois $Ha = \alpha Pe_A$. Les simulations ont été réalisées autour d'une bulle d'oxygène pur isolée dans un domaine correspondant à 120 rayons de bulle (toutes les grandeurs seront adimensionnées par le rayon d_b et la vitesse d'ascension de la bulle V_t). Un maillage 2D-axisymétrique polaire a été utilisé. Les mailles ont été raffinées près de l'interface pour capter la couche limite massique de toutes les espèces (environ 7 à 8 points dans la couche la plus fine rencontrée, c'est à dire pour le plus grand Ha). Le champ de concentration de $[O_2]$ est initialisé en utilisant la répartition spatiale issue d'un calcul diffusion-advection (sans réaction) convergé pour $Pe_{[O_2]} = 5.10^4$ et les concentrations $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$ sont initialisées aux concentrations d'équilibre loin de la bulle dans tout le domaine. A l'instant initial $t^* = 0$ le système est donc déséquilibré chimiquement dans le sillage de la bulle.

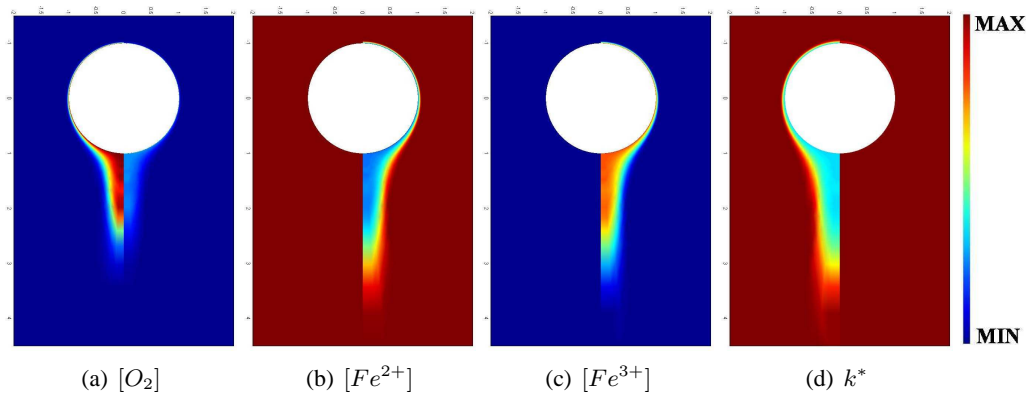


FIGURE 6 – Champs de concentrations adimensionnées des différentes espèces et de la constante de réaction à $t^* = 0$ (à gauche de l'axe de symétrie) et à $t^* = 0.5$ (à droite de l'axe de symétrie). Les valeurs s'échelonnent sur les intervalles suivants : $[O_2] \in [1; 81]$, $[Fe^{2+}] \in [0; 1]$, $[Fe^{3+}] \in [1; 1.5]$, $k^* \in [0; 1]$.

Sur la figure 6 sont représentés les différents champs de concentration des espèces $[O_2]$, $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$ et la constante de réaction k^* définie par :

$$k^* = \frac{[Fe^{3+}]^*}{[O_2]^{*1/4}[Fe^{2+}]^*} = \frac{[Fe^{3+}]}{[O_2]^{1/4}[Fe^{2+}]} \times \frac{1}{K_{Fe}} \quad (12)$$

pour $Ha = 160Pe_A$ à différents instants de la simulation. Lorsque $k^* < 1$, cela signifie que l'espèce $[O_2]$ (ou $[Fe^{2+}]$) est en excès par rapport à l'équilibre chimique, la réaction a donc tendance à consommer l'excès de $[O_2]$, en consommant $[Fe^{2+}]$ et produisant $[Fe^{3+}]$ pour amener le système vers l'équilibre chimique. En observant le système au cours du temps on peut voir que l'excès de $[O_2]$ est consommé et que l'épaisseur de la couche limite massique diminue au cours du temps. En conséquence, la diminution de la taille caractéristique de la couche limite augmente les gradients de $[O_2]$ autour de la bulle et le transfert interfacial est augmenté (augmentation du nombre de Sherwood pour différentes valeurs du nombre de Hatta). Les valeurs correspondantes du nombre de Sherwood pour les différentes simulations sont reportées sur la figure 5. Dès que l'on active la réaction chimique, on observe bien un accroissement du transfert caractérisé par une augmentation du nombre de Sherwood en accord avec les récents résultats de Pigeonneau [10].

Références

- [1] Magnaudet J., Rivero M., and Fabre J. Accelerated flows past a rigid sphere or a spherical bubble. part1. steady straining flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 284, 97–135, 1995.
- [2] Legendre D. and Magnaudet J. The lift force on a spherical bubble in a viscous linear shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 368, 81–126, 1998.
- [3] Olander D. Simultaneous mass transfer and equilibrium chemical reaction. *AIChE J.*, 6(2), 233, 1960.
- [4] Danckwerts P. and Lannus A. Gas-liquid reactions. *J. of The Electrochemical Soc.*, 117, 369C, 1970.
- [5] Ramachandran P. and Sharma M. Simultaneous absorption of two gases accompanied by reversible instantaneous reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 26, 349–360, 1971.
- [6] Ruckenstein E., Dang V., and Gill W. Mass transfer with chemical reaction from spherical one or two component bubbles or drops. *Chem. Eng. Sci.*, 26(5), 1971.
- [7] Subramanian R. and Chi B. Bubble dissolution with chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 35(10), 2185–94, 1980.
- [8] Sherwood T. and Pigford R. Absorption and Extraction. *Chemical Engineering Series*. 2nd edition, 1952.
- [9] Dani A., Guiraud P., and Cockx A. Local measurement of oxygen transfer around a single bubble by planar laser-induced fluorescence. *Chem. Eng. Sc.*, 62(24), 7245–7252, 2007. 8th Int. Conf. on G-L and G-L-S React. Eng.
- [10] Pigeonneau F. Mass transfer of rising bubble in molten glass with instantaneous oxidation-reduction reaction. *Chem. Eng. Sci.*, doi : 10.1016/j.ces.2009.03.045, 2009.
- [11] Clift R., Grace J. R., and Weber M. E. Bubbles, drops and particles. Academic Press, New York, 1978.
- [12] Lochiel A. and Calderbank P. Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution. *Chem. Eng. Sci.*, (19), 471–484, 1964.
- [13] McLaughlin J. Numerical simulation of bubble motion in water. *J. Coll. Int. Sci.*, 184(2), 614, 1996.
- [14] Dani A. Transfert de masse entre une bulle et un liquide : simulations numériques directes et fluorescence induite par nappe LASER. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2007.