



HAL
open science

**TRANSPORT MARITIME DE PRODUITS
CHIMIQUES LIQUIDES ET FLOTTANTS : ETUDE
EXPERIMENTALE DU REJET ACCIDENTEL
SOUS-MARIN SUITE A UN NAUFRAGE**

Mélanie Fuhrer

► **To cite this version:**

Mélanie Fuhrer. TRANSPORT MARITIME DE PRODUITS CHIMIQUES LIQUIDES ET FLOTTANTS : ETUDE EXPERIMENTALE DU REJET ACCIDENTEL SOUS-MARIN SUITE A UN NAUFRAGE. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012EMSE0678 . tel-00849580

HAL Id: tel-00849580

<https://theses.hal.science/tel-00849580v1>

Submitted on 31 Jul 2013

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.

NNT : 2012 EMSE 0678

THÈSE

présentée par

Mélanie FUHRER

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie de l'environnement

**TRANSPORT MARITIME DE PRODUITS CHIMIQUES LIQUIDES ET
FLOTTANTS :
ETUDE EXPERIMENTALE DU REJET ACCIDENTEL SOUS-MARIN
SUITE A UN NAUFRAGE**

soutenue à Alès, le 18 décembre 2012

Membres du jury

Président :	Jacques BOURGOIS	Professeur, Ecole des Mines de Saint Etienne
Rapporteurs :	Yann LEREDDE	Maître de conférences, Université Montpellier 2
	Frédéric MUTTIN	Enseignant-chercheur, EIGSI, La Rochelle
Examineurs :	Claude CASELLAS	Professeur, Université Montpellier 1
	Lounès TADRIST	Professeur, Université d'Aix-Marseille
	Laurent APRIN	Maître assistant, Ecole nationale Supérieure des Mines d'Alès
	Frédéric HEYMES	Maître assistant, Ecole nationale Supérieure des Mines d'Alès
Directeur de thèse :	Gilles DUSSERRE	Directeur de recherches, Ecole nationale Supérieure des Mines d'Alès
Invité :	Stéphane LE FLOCH	Ingénieur de recherche, Cedre, Brest

Spécialités doctorales :
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE
 L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Graillot, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 JC. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur
 Ph. Collot, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)		SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COLLOT	Philippe	PR0	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR		SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
KERMOUCHE	Guillaume	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
GUSSAROV Andrey	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

« Le succès c'est d'aller d'échec en échec sans perdre son enthousiasme »

Winston Churchill

REMERCIEMENTS

Et voilà, c'est fini ! La soutenance de cette thèse marque la fin d'un morceau de vie, d'une période riche professionnellement et personnellement grâce à de très nombreuses personnes. J'adresse donc ces remerciements à tous mes coéquipiers, entraîneurs, préparateurs sportif et mental, staff techniques, commentateurs, supporters, bookmaker et autres arbitres et juges.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Jacques Bourgois pour avoir accepté de présider ce jury de thèse et à MM. Yann Leredde et Frédéric Muttin pour avoir évalué ce travail de thèse en acceptant d'en être les rapporteurs. Merci également à Mme Claude Casellas et M. Lounès Tadrast pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à ce travail en acceptant de participer au jury de thèse.

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration entre le *Cedre* et l'Institut des Sciences des Risques (ISR) du Laboratoire du Génie de l'Environnement Industriel (LGEI) de l'Ecole des Mines d'Alès sous la direction de Gilles Dusserre.

J'ai passé une grande partie de la première année et plusieurs semaines de-ci de-là à Brest. Je souhaite remercier MM. Gilbert Le Lann, Georges Peigné et François Merlin, respectivement directeur, directeur adjoint et responsable du service R&D au *Cedre* pour avoir permis de rendre cette thèse possible, m'avoir accueilli et permis de profiter de leur expérience et de celle de l'ensemble des collaborateurs du *Cedre*.

Je souhaite remercier chaleureusement ces derniers pour l'accueil qu'ils m'ont réservé à chacun de mes séjours mais également pour l'aide qu'ils m'ont apportée, les expériences partagées ou simplement les rires autour de la machine à café.

Une pensée particulière pour Stéphane Le Floch, merci de m'avoir accordé sans compter de ton inestimable temps, tes précieux conseils ne sont pas tombés dans l'oreille d'une sourde, et merci de m'avoir emmené dans tes bagages de temps en temps !

Je souhaite également remercier le capitaine de vaisseau Cerutti, commandant du CEPPOL (Centre d'expertises pratiques de lutte antipollution de la Marine Nationale) pour m'avoir fait profiter de son retour d'expérience sur les accidents maritimes.

Enfin, mes séjours à Brest (entre autre !) n'auraient pas été aussi ensoleillés sans Morgane, merci pour les séances réconfort, motivation, ou encore diversion, Michel, merci de m'avoir logé, encouragé et corrigé. Merci également à Carole, Christophe et leur p'tit bout d'choux, à Matthieu et à Camille pour votre gaieté.

De retour à Alès, je vais commencer par remercier Gilles Dusserre, mon directeur, pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées et pour m'avoir laissé partir aux States !

Voyons maintenant mon duo d'encadrant préféré ! Merci à Laurent Aprin et Frédéric Heymes de m'avoir donné des racines et des ailes !

J'ai énormément appris à vos cotés : de l'application d'un Bernoulli, aux techniques de Romain Duris en passant par la préparation (en trois CLAC CLAC COIN COIN !!) et la réalisation d'une campagne d'essais « une semaine pour tout boucler... à Brest ! » et enfin du rôle capital du scotch¹ dans la réussite de ces derniers.

Merci donc pour votre soutien sans faille, vos encouragements et même les remontrances, votre disponibilité, vos sourires et votre bonne humeur.

Une petite note supplémentaire pour Fred : merci d'avoir fait de moi une « véritable » aventurière !

Un grand merci à Pierre Slangen pour avoir toujours été présent et disponible.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui transforment une journée à l'ISR en studieuse récréation : Fred, Laurent et Pierre bien sûr mais aussi Jérôme, Pierre-Alain, Sophie, Aurélia, David, Rosario, Corinne et Dominique et plus particulièrement :

- mes deux prédécesseurs, Serge (mon collègue de bureau) et Florian (3 bureaux plus loin), merci de m'avoir montré la voie, écouté et conseillé (quand je vous laissais un temps de parole) !
- Merci aux voisins, Pierre et Benjamin, pour la séance hebdomadaire, je ne saurais que vous conseiller de vous faire rémunérer... en bonbons pourquoi pas !
- Merci à tous les précédents et à Boris, Olivier, Roz, Dimitri et Ingrid pour avoir refait le monde sur la terrasse !

Plus largement, je souhaite remercier tous ceux qui ont agrémenté ces années à Alès d'activités « extra-scolaires » : Paul et Anaëlle, Sandrine, Stéphane, Line, Arnaud et Thibaut, Tangi et Aude, Samy... c'est un plaisir de vous avoir rencontré.

Merci également à Pierre, tu m'as fait voyager à travers l'Europe depuis mon bureau alors que j'étais en rédaction et merci de m'avoir accompagné et surtout soutenu jusqu'au bout... et plus encore !

Enfin un immense merci à mes parents pour votre soutien de tous les instants. Vous aviez raison : tout s'est bien passé !!

¹ Inspiré de Georges Charpak : "le scotch a joué un rôle capital dans la physique des hautes énergies"

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I. Les pollutions par produits chimiques</i>	5
1. Produits chimiques et voies maritimes	6
1.1. Le transport de produits chimiques par voie maritime.....	6
1.2. Réglementations et classifications.....	10
1.3. Objectifs et périmètre de l'étude.....	16
2. La problématique d'une épave coulée	18
2.1. Les systèmes diphasiques liquide-liquide	18
2.2. Formation des gouttes à la brèche.....	22
2.3. Remontée de produits liquides	30
2.4. Perte de volume des produits chimiques solubles.....	40
3. Conclusion	47
<i>Chapitre II. Matériels et méthodes</i>	49
1. Matériels et méthodes de mesures	50
1.1. Colonne d'eau	50
1.2. Système de rejet des liquides.....	51
1.3. Choix des produits chimiques utilisés	54
1.4. Description des essais réalisés	54
2. Méthodes d'analyse	66
2.1. Débit à la brèche.....	66
2.2. Les images	66
<i>Chapitre III. Résultats et discussions</i>	89
1. Comportement des produits	90
2. Rejet à la brèche : vidange d'une cuve	93
2.1. Modélisation du système par un bilan énergétique local	96
2.2. Etude du coefficient de décharge de sortie	101
2.3. Modélisation par un bilan énergétique global	105
2.4. Conclusion.....	117
3. Dispersion du produit dans la colonne d'eau	118

3.1.	Evolution des distributions de tailles de gouttes au cours du temps.....	119
3.2.	Incertitudes.....	123
3.3.	Discussions	125
3.4.	Conclusion	128
4.	Hydrodynamique des gouttes.....	129
4.1.	Résultats expérimentaux.....	129
4.2.	Incertitudes.....	140
4.3.	Discussion	142
4.4.	Conclusion	154
5.	Transfert de masse des gouttes isolées solubles	155
5.1.	Modélisation de la solubilisation en eau douce.....	155
5.2.	Modélisation de la solubilisation en eau de mer	158
5.3.	Résultats.....	160
5.4.	Conclusion	163
	<i>Chapitre IV. Réponse opérationnelle.....</i>	<i>165</i>
1.	Scénario considéré	166
2.	Hypothèses de calcul	167
3.	Résultats	168
	<i>Conclusion générale.....</i>	<i>175</i>
	<i>Annexe A. Propriétés physico-chimiques des produits étudiés</i>	<i>199</i>
	<i>Annexe B. Traitement d'images</i>	<i>201</i>
	<i>Annexe C. Calcul des paramètres géométriques d'une goutte selon la longueur caractéristique mesurée.....</i>	<i>203</i>

NOMENCLATURE

Alphabet latin

a, b	m	Grand et petit demi-axe de l'ellipse
A	m ²	Aire: section apparente de la goutte sur une image
C	-	Coefficient de décharge
C_C	-	Coefficient de contraction
C_D	-	Coefficient de trainée
C_V	-	Coefficient de vitesse
C_i	kg/m ³	Concentration de l'espèce i
CM_x, CM_y	m	Position du centre de masse en x et y
d	m	Diamètre (sans indice : diamètre équivalent - diamètre du disque de même section que la goutte)
D	m ² /s	Coefficient de diffusion moléculaire
e	-	Excentricité de l'ellipse
g	m/s ²	Accélération de la pesanteur
h	m	Hauteur
J	kg/m ² .s	Flux de matière
k	m/s	Coefficient de transfert de masse
K	m/s	Coefficient de transfert de masse global
K_S	-	Constante de Setschenow
K_{ow}	-	Coefficient de partage octanol/eau
l, h	m	Largeur et hauteur du rectangle englobant
m	kg	Masse
m	-	Coefficient de partage
m_a	mol/kg	Molalité
Q	m ³ /s	Débit volumique
S	g/L	Solubilité
S	m ²	Section
S_E	m ²	Surface extérieure
S_{MC}	m ²	Maître-couple
S_G	m ²	Section globale des ouvertures d'une cuve

t	s	Temps
v	m/s	Vitesse
V	m ³	Volume
V_H	cm ³ /mol	Volume molaire de Le Bas
$X = \frac{S_A}{S_G}$	-	Rapport entre la section de sortie de la phase dispersée et la section globale
X	m ³ /m ³	Fraction massique

Alphabet grec

α	-	Fraction volumique de la phase dispersée	
δ	m	Epaisseur de film	
κ	-	Rapport de viscosité	$\kappa = \frac{\mu_d}{\mu_c}$
μ	Pa.s	Viscosité dynamique	
μ_w	Pa.s	Viscosité de l'eau dans la corrélation de vitesse de Clift <i>et al</i> (1978)	$\mu_w = 0,9.10^{-3} \text{Pa.s}$
ρ	kg/m ³	Masse volumique	
$\rho(X_i)$	kg/m ³	Masse volumique du mélange contenant une fraction massique X_i en espèce i	
$\Delta\rho$	kg/m ³	Différence de masse volumique	$\Delta\rho = \rho_c - \rho_d$
σ	N/m	Tension interfaciale	
θ	Degré	Angle d'inclinaison de la goutte	
Ψ	-	Facteur de Harkins (Harkins et Brown, 1919)	

Indice

A, B, C	Se rapporte aux points A, B ou C
c	Phase continue
d	Phase dispersée
eau	Dans l'eau
frag	Fragmentation
jet	Jet
max	Maximum
or	Orifice
S	Solution salée

Exposant

c	Phase continue
d	Phase dispersée
i	Interface
sat	A saturation
*	A l'équilibre

Nombres adimensionnels

Eo	Nombre d'Eötvös	$Eo = \frac{gd^2\Delta\rho}{\sigma}$
Mo	Nombre de Morton	$Mo = \frac{g\mu_c^4\Delta\rho}{\rho_c^2\sigma^3}$
Oh	Nombre d'Ohnesorge	$Oh = \frac{\mu_d}{\sqrt{\rho_d\sigma d}}$
Pe	Nombre de Péclet	$Pe = \frac{dv}{D}$
Re	Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho dv}{\mu}$
Sh	Nombre de Sherwood	$Sh = \frac{kd}{D}$
Sc	Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$
We	Nombre de Weber	$We = \frac{\rho_d v^2 d}{\sigma}$

Introduction générale

Le 29 octobre 2000 vers 12h30, en Manche, une alarme d'entrée d'eau se déclenche dans le compartiment du propulseur d'étrave du *Ievoli Sun*. L'inspection du navire révèle que l'assèchement des compartiments inondés est impossible : le dispositif éjecteur est hors d'atteinte et le débit de la pompe mobile d'assèchement est insuffisant. Cependant, l'assiette (inclinaison longitudinale) du navire est encore légèrement positive et le commandant décide de continuer sa route malgré une mer agitée et des conditions de navigation difficile.

Vers 1h30 le lendemain matin, les ballasts ont, à leur tour, été progressivement envahis, l'assiette est devenue fortement négative et le navire gîte sur bâbord (Figure 1). Les pompes de déballastage sont hors service à cause d'une défaillance électrique. A 4h14, le navire devenant ingouvernable et susceptible de couler d'un moment à l'autre, le commandant demande l'assistance d'un remorqueur et l'évacuation de son équipage.



Figure 1 : Accident du chimiquier *Ievoli Sun* (Marine Nationale)

Dans la matinée, les 14 personnes de l'équipage sont hélitreuillées et à 16h47, le navire est pris en remorque par l'*Abeille Flandre*. Le convoi fait route toute la nuit au Nord-Est en vue de rejoindre Cherbourg ou la Baie de Seine.

Au matin, le comportement du navire laisse présager un naufrage imminent. Il sombrera effectivement à 09h28 à environ 9 nautiques au nord des Casquets (position : 49°52,3'N / 02°23,8'W), par 60 - 70m de fond emportant avec lui une cargaison de produits chimiques comportant :

- 3 998 tonnes de styrène,
- 1 027 tonnes de méthyl-éthyl-cétone (MEC),
- 996 tonnes d'alcool isopropylique (IPA).

En plus de cette cargaison, le navire contenait des carburants de propulsion (160 tonnes d'IFO (Intermediate Fioul Oil) 180 et 40 tonnes de gazole).

Ce naufrage n'est pas le seul exemple de perte d'un chimiquier.

- En mars 2001, le chimiquier *Balu* transportant 8 000 tonnes d'acide sulfurique a sombré sans envoyer d'appel de détresse dans le golfe de Gascogne, à une profondeur de 4 600 m.
- Le *Bow Eagle* est entré en collision avec un chalutier au milieu de la nuit du 25 au 26 août 2002, en Manche. Le navire transportait 1 050 tonnes de méthyle éthyle cétone, 4 750 tonnes de cyclohexane, 3 108 tonnes de toluène, 2 100 tonnes d'acétate d'éthyle, 725 tonnes de benzène et 5 250 tonnes d'éthanol, 500 tonnes d'huile végétale (FA201), 510 tonnes de lécithine de soja, 1 652 tonnes d'huile de tournesol, 4 tonnes d'huile végétale. Une fuite de 200 tonnes d'acétate d'éthyle, sans grande conséquence, a été observée avant le transfert des substances chimiques.
- Dans la nuit du 30 janvier 2006, le chimiquier *Ece* est entré en collision avec un pétrolier en Manche. Il transportait 10 000 tonnes d'acide phosphorique ainsi que 70 tonnes de fioul de propulsion (IFO 180), 20 tonnes de diesel marine et 20 tonnes d'huile de graissage. Après une tentative de remorquage, il a sombré par 70 m de fond à 50 nautiques au large du Cap de la Hague.
- Le 8 octobre 2010, suite à une collision entraînant une importante voie d'eau, le chimiquier *YM Uranus* est remorqué jusqu'au port de Brest. Il transportait 6 500 tonnes de Pygas (essence de pyrolyse).

Que ce soit suite à une collision ou en heurtant le fond marin, l'intégrité de la coque de ces navires est souvent touchée. En conséquence, les cuves contenant le chargement (ou les fuels de propulsion) peuvent être endommagées et la cargaison peut s'écouler dans le milieu marin. Ces déversements peuvent entraîner de graves dommages environnementaux. Mais en tout premier lieu, ils sont dangereux pour les équipes d'intervention sur zone.

Le chimiquier *Bow Eagle*, par exemple, ne transportait pas moins de 10 produits différents, sans compter les fuels de propulsion. Si une fuite est détectée car des irisations ou une odeur apparaissent en surface, les intervenants ne connaissent pas nécessairement la ou les cuves

endommagées et donc la nature de ces rejets. La/les substances peuvent être évaporantes et former un nuage toxique, inflammable et/ou explosif, elles peuvent réagir entre elles, présentant ainsi un risque en surface.

L'étude et la prévision du devenir d'une substance chimique déversée dans le milieu marin ont fait l'objet de quelques études. On dénombre entre autre deux thèses (Mamaca, 2006, Ben Bouzid, 2010) et deux projets ANR : CLARA I (façade Atlantique, Manche et Mer du Nord) et CLARA II (bassin méditerranéen). Ces recherches ont porté sur la caractérisation du devenir du produit déversé en surface, sur la prédiction de l'étalement, du déplacement de la nappe et des dispersions aquatiques et atmosphériques des polluants. Cependant, très peu d'études se sont intéressées au devenir des substances déversées depuis les fonds marins.

Il faut noter que le cas des hydrocarbures dans l'eau a néanmoins été largement étudiée (Johansen, 2003, Dasanayaka et Yapa, 2009, Yapa *et al.*, 2010), mais les produits pétroliers bruts ont des caractéristiques particulières : ils sont souvent très visqueux et peu solubles. Les produits chimiques transportés par voie maritime présentent des propriétés physico-chimiques très diversifiées (densité inférieure ou supérieure à celle de l'eau de mer, solubilité et tension de vapeur saturante plus ou moins importante, etc.). Or, l'étendue de la pollution à la surface dépend de ces propriétés et de celles de l'environnement de l'accident (température, profondeur/pression, etc.).

Ce travail de recherche, réalisé en collaboration entre l'Ecole des Mines d'Alès et le *Cedre* (Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux), s'inscrit dans l'amélioration de la compréhension du comportement d'un rejet de produit chimique liquide, flottant et soluble issu d'une épave et vise à proposer une méthode permettant de prédire la quantité de produit arrivant en surface, afin de fournir au acteurs de la crise des informations plus précises lors de leur intervention.

Cette problématique globale ne faisant pas l'objet d'étude par ailleurs, la démarche a été décomposée en 3 parties :

- La phénoménologie du rejet à la brèche, c'est-à-dire la quantification du débit et les différents modes de rejet,
- Le comportement hydrodynamique du produit libéré et son évolution lors de la remontée dans la colonne d'eau,
- Le transfert de matière du produit lors de sa solubilisation dans la colonne d'eau.

Pour répondre à ces problématiques, des travaux expérimentaux ont été entrepris avec la mise en œuvre de moyens d'études spécifiques. En particulier, plusieurs techniques optiques ont été employées car elles présentent l'avantage d'être non intrusives.

Deux types d'expérimentations ont été mises en place :

- le rejet gravitaire de produit contenu dans un réservoir situé au fond d'une colonne d'eau afin d'étudier le phénomène dans son ensemble : le débit de rejet à la brèche, la taille des gouttes formées et la vitesse de remontée des gouttes.

- l'injection goutte à goutte de produit dans une colonne d'eau permettant l'étude de l'hydrodynamique et du transfert de matière d'une goutte de produit dans le cas le plus simple : la goutte isolée.

Ce document est divisé en 4 chapitres. Le premier chapitre présente le contexte de ce travail, c'est-à-dire le transport de produits chimiques par voie maritime et les réglementations et classifications qui le régissent ainsi qu'une étude bibliographique du rejet sous-marin de produits chimiques.

Le second chapitre décrit les trois campagnes d'essais réalisées dans le cadre de ce travail ainsi que les matériels, pilotes et protocoles employés (instrumentation et méthodes de traitement des données).

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse critique des résultats par rapport à l'étude bibliographique précédente. La première partie présente qualitativement les comportements des substances déversées en profondeur. La partie suivante porte sur la détermination théorique du débit de rejet à la brèche et la comparaison de ces prédictions aux données expérimentales. La troisième partie présente les différents modes de dispersion des produits dans d'eau et en propose un modèle de représentation. S'ensuit, l'étude de l'hydrodynamique du produit libéré : une présentation et une discussion des résultats expérimentaux par rapport aux corrélations sont présentées. Enfin, la dernière partie de ce chapitre concerne l'évaluation du transfert de matière d'un produit soluble lors de sa remontée dans la colonne d'eau.

Les différentes étapes de la remontée d'un produit chimique de la cuve à la surface ayant été étudiées séparément, le dernier chapitre s'inscrit dans une réponse opérationnelle et propose une étude globale de la remontée de produits des cuves de l'épave jusqu'en surface. Cette partie a pour objectif de fournir des réponses aux parties prenantes :

- En cas de fuite, doit-on se préparer à l'apparition d'une nappe en surface ?
Selon la densité du produit libéré, la cargaison peut remonter en surface ou couler. Si elle remonte et selon la solubilité, le produit émergera-t-il en surface ? Si oui, quel volume parviendra à la surface et durant combien de temps ? Quel est le temps de vidange de la cuve ?
- Quel type d'intervention peut/doit être mis en place sur la cargaison piégée dans les cuves au fond de l'eau ?
Si la cargaison est persistante, comme les hydrocarbures de propulsion par exemple, les produits doivent être pompés. Dans le cas de substances très solubles, le traitement de l'épave peut consister au rejet contrôlé de la cargaison, c'est-à-dire la dispersion dans la colonne d'eau du produit. Cette solution étant envisagée au cas par cas, il est primordial de vérifier que le produit n'atteindra pas la surface et de calibrer la taille de brèches à percer pour un temps de vidange donné.

Pour conclure, les principaux résultats de cette étude sont synthétisés et des perspectives de recherche sont proposées.

Chapitre I. Les pollutions par produits chimiques

Ce chapitre a pour objectif de présenter le contexte de l'étude et la bibliographie associée aux comportements des produits chimiques dans la colonne d'eau. La première partie est donc consacrée à un état des lieux du trafic par voie maritime, aux réglementations et classifications régissant ce mode de transport. Les limites de ces classifications sont ensuite décrites afin d'introduire les objectifs et la stratégie de l'étude.

La seconde partie concerne l'étude bibliographique de la remontée de produit dans l'eau, du débit de rejet à la brèche et de la vitesse de remontée en passant par le transfert de matière dans l'eau des produits solubles.

1. Produits chimiques et voies maritimes

1.1. Le transport de produits chimiques par voie maritime

1.1.1. A l'échelle mondiale

Le transport par voies maritimes s'est développé très rapidement ces dernières années notamment pour des raisons économiques. Il constitue la seule solution pour déplacer à faibles coûts de très grandes quantités de marchandises diverses sur de longues distances. Ces échanges véhiculent 90% des marchandises du commerce mondial.

Le transport de produits chimiques par voies maritimes représente 11% de la valeur des échanges mondiaux. Ces échanges ont été multipliés par 3,5 en 20 ans et les prévisions annoncent une augmentation de 16% d'ici à 2015 (Lacoste, 2008).

L'accroissement des échanges entre les grands ports mondiaux génère des routes maritimes très fréquentées : détroits de Malacca, de Singapour, d'Ormuz et de Gibraltar, canaux de Suez et de Panama, mer Méditerranée, Manche et mer du Nord. La plupart de ces zones sont étroites et la densité du trafic entraîne inévitablement un accroissement du risque de déversements accidentels pouvant entraîner de graves dommages environnementaux et humains dans les océans.

D'autre part, l'augmentation de la capacité des navires entraîne inexorablement une augmentation de la gravité des pollutions. En effet, en 1900, la capacité mondiale de transport de pétrole était de 500 000 tonnes pour 109 navires. Aujourd'hui les navires de type « super tanker » peuvent transporter plus de 300 000 tonnes de pétrole en un seul voyage et le plus grand vraquier en service à une capacité de port en lourd (chargement maximum transportable) de 440 270 tonnes. Du fait des capacités toujours plus importantes des navires, un accident peut entraîner le déversement de milliers de tonnes de polluants en mer.

Ainsi, ce mode de transport ne cesse de s'amplifier sur deux points : trafic et capacité, augmentant ainsi le risque d'accident et donc le risque de déversement de produits chimiques dans les mers et océans.

1.1.2. Cas du littoral français

La France est bordée par deux zones de trafic maritime intense (Figure I.1) : la Manche et la Méditerranée. La Manche est une des régions les plus fréquentées au monde : elle concentre 20% du trafic mondial. Elle est le lieu de passage obligatoire pour les navires liant l'océan Atlantique à la mer du Nord. Chaque jour, 700 à 800 bateaux (hors pêche et plaisance) transitent dans le détroit du Pas de Calais (Bahé, 2008). Parmi ces derniers, le transit des

navires aux cargaisons potentiellement dangereuses (pétroliers, chimiques, porte-conteneurs...) ne cesse d'augmenter. Le nombre de produits chimiques transportés en vrac est passé de 30 millions de tonnes par an en 1988 à 150 millions de tonnes par an en 2000 (HASREP, 2005). A cette circulation de marchandises très dense s'ajoutent de très nombreuses traversées entre les côtes britanniques et françaises.

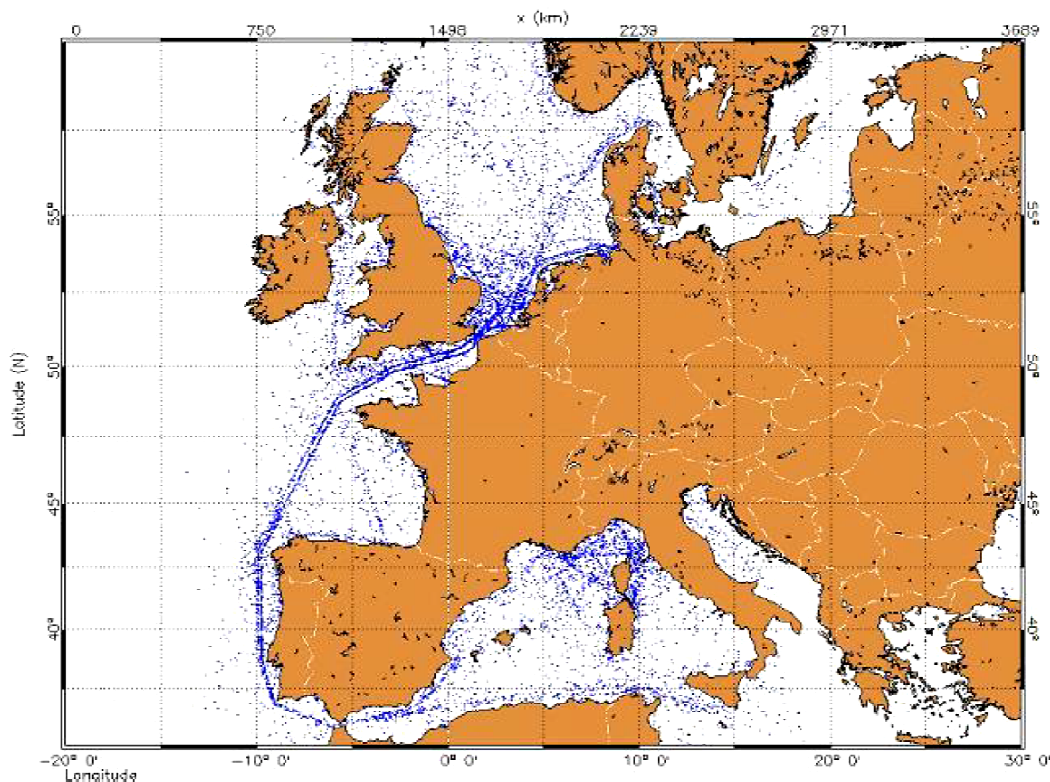


Figure I.1 : Trafic maritime en Europe obtenue grâce à la détection des navires par ENVISAT ASAR Wide Swath products (Hajduch *et al.*, 2006)

Ce trafic très intense dans une zone très étroite est à l'origine de nombreux accidents. On recense 86 accidents en Manche entre 1960 et 2007 (Figure I.2 et Figure I.3) qui pour 70 % des cas impliquaient des hydrocarbures. A partir de 1985, le nombre de ces accidents diminue, bien que le volume transporté ne cesse d'augmenter. Selon Bahé (2008), cette diminution s'explique par la sécurisation du transport d'hydrocarbures. Cependant, depuis cette période, le nombre d'accidents impliquant des produits chimiques ou autres (vrac, conteneurs, etc.) augmente créant ainsi de nouveaux types de pollutions.

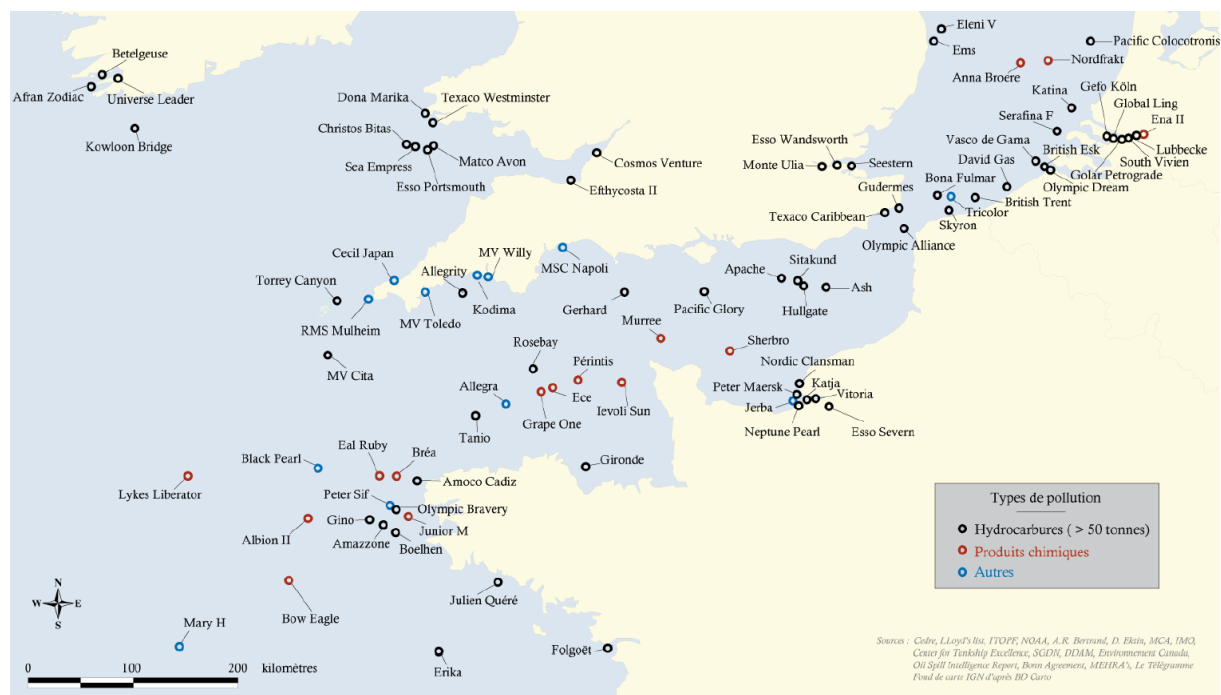


Figure I.2 : Localisation des pollutions maritimes accidentelles survenues dans et aux abords de la Manche – mer du Nord entre 1960 et 2007 (Bahé, 2008)

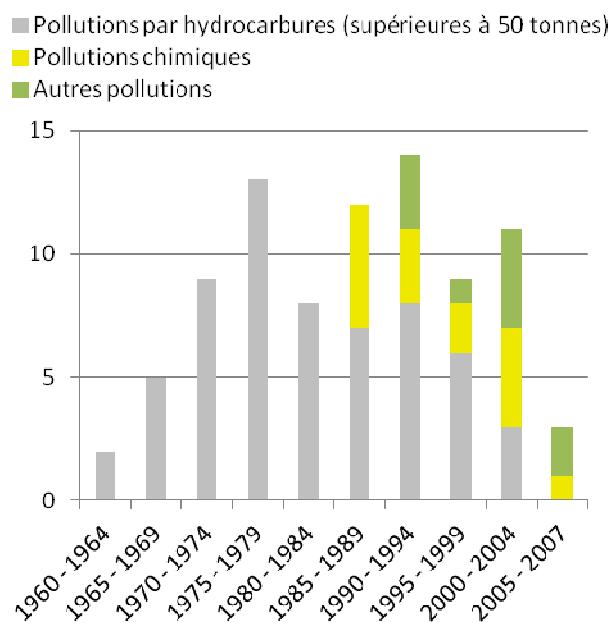


Figure I.3 : Répartition par type et par période des pollutions marines accidentelles survenues dans et aux abords de la Manche entre 1960 et 2007 (adapté de Bahé, 2008)

1.1.3. Matières transportées

Les Substances Nocives et Potentiellement Dangereuses (SNPD ou Hazardous and Noxious Substances – HNS - en anglais) sont définies par des listes de substances incluses dans les conventions de l'Organisation Maritime Internationale (OMI) et dans différentes classifications. Il s'agit « des pétroles bruts, d'autres substances liquides qualifiées de nocives

ou dangereuses, des gaz liquéfiés (gaz naturels liquéfiés – GNL – et gaz de pétrole liquéfiés – GPL), des substances liquides avec un point éclair ne dépassant pas 60 °C, de substances dangereuses et nocives transportées en colis et de solides transportés en vrac présentant des risques chimiques » (IMO, 2010).

La Figure I.4 présente la répartition des substances nocives liquides et potentiellement dangereuses transportées par voie maritime au cours de l'année 1999 (Mamaca, 2006, Lacoste, 2008). Les liquides appartenant aux substances nocives et potentiellement dangereuses transportées par voie maritime se répartissent en 3 catégories :

- a. Les produits pétroliers bruts (74%),
- b. Les produits issus de la chimie du pétrole (benzène, xylène, styrène, toluène – 22%),
- c. Les produits chimiques (4%).

La catégorie des produits chimiques se répartit en quatre grandes familles :

- i. Les composés organiques (50%),
- ii. Les huiles et graisses animales (30%),
- iii. Les composés inorganiques (10%),
- iv. Et d'autres produits (10%).

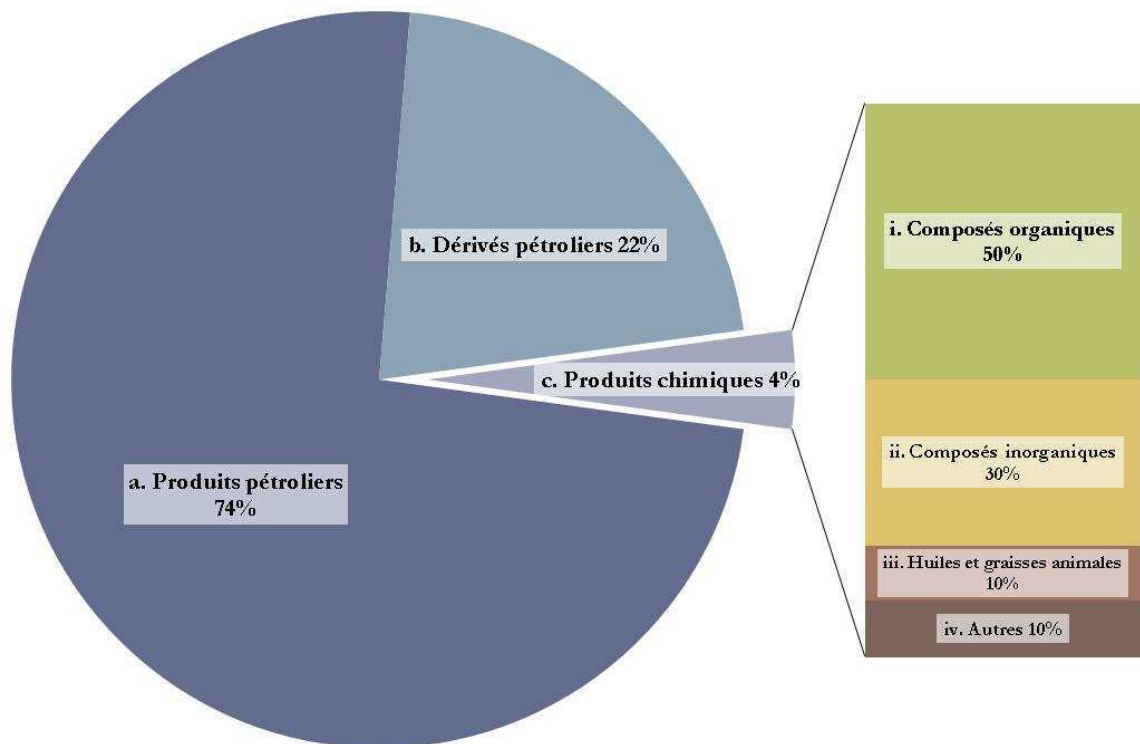


Figure I.4 : Répartition des liquides des substances nocives et potentiellement dangereuses transportées par voie maritime au cours de l'année 1999 (Mamaca, 2006, Lacoste, 2008)

La grande variété de substances transportées entraîne une disparité de comportements dans l'eau suite à un déversement accidentel. Afin de prévenir et de limiter les risques d'accident, le transport des produits chimiques est très réglementé avec un classement des produits en fonction de leur dangerosité.

1.2. Réglementations et classifications

Le transport maritime de SNPD est régi par différentes réglementations internationales. Un produit chimique ne peut être transporté en vrac, c'est-à-dire en cuves dans un chimiquier, sans avoir été au préalable répertorié dans plusieurs classifications. Celles-ci évaluent l'impact de ces substances sur l'environnement marin en cas de déversement accidentel (classification MARPOL² et profil de danger du GESAMP³) et caractérisent son comportement (classification SEBC⁴).

1.2.1. Dangérosité des substances

La convention MARPOL (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships) de l'OMI est la principale convention internationale traitant de la prévention des pollutions marines par les navires (IMO, 2006).

L'annexe II de cette convention intitulée « Régulation pour le contrôle des pollutions de SNPD transportées en vrac » définit un système de classement des substances nocives et liquides qui permet d'évaluer l'impact de ces polluants sur l'environnement marin en cas de déversement accidentel. Les produits sont classés en fonction de leurs dangérosités pour l'homme et l'environnement :

- **Catégorie X** : Substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées en mer durant le nettoyage des citernes ou des opérations de déballastage, sont considérées comme présentant un risque grave pour les ressources marines ou pour la santé humaine et, par conséquent, justifiant **l'interdiction du rejet dans l'environnement marin**;
- **Catégorie Y** : Substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées en mer durant le nettoyage des citernes ou des opérations de déballastage, sont considérées comme présentant un risque pour les ressources marines ou la santé humaine ou pouvant causer des dommages aux installations ou aux autres utilisations légitimes de la mer et, par conséquent, justifiant **une limitation sur la qualité et la quantité des rejets dans l'environnement marin**;
- **Catégorie Z** : Substances liquides nocives qui, si elles sont rejetées en mer durant le nettoyage des citernes ou des opérations de déballastage, sont considérées comme présentant un risque faible pour les ressources marines ou pour la santé humaine et, par conséquent, justifiant **des restrictions moins rigoureuses sur la qualité et la quantité des rejets dans l'environnement marin**;

² MARPOL : International Convention for the Prevention of Pollution from Ships.

³ Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection

⁴ Standard European Behaviour Classification System of Chemicals spills into the sea

- **Autres substances OS** : Substances qui ont été évaluées et jugées comme ne relevant pas des catégories X, Y ou Z, car elles sont considérées comme ne présentant pas de dommages aux ressources marines, à la santé humaine, aux installations ou aux autres utilisations légitimes de la mer quand elles sont rejetées en mer durant le nettoyage des citernes ou des opérations de déballastage. Le rejet des eaux de cale ou de ballast, d'autres résidus ou mélanges contenant ces substances ne sont pas soumis aux exigences de la convention MARPOL annexe II.

1.2.2. *Effets des substances*

Le "Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection" (GESAMP) est un groupe d'experts qui « examine et évalue des données [...] pour évaluer les risques environnementaux des substances nocives transportées par mer » (GESAMP EHS Working Group terms of reference, as given by GESAMP at its 6th session in Geneva -1974 - and amended at its 8th session in Rome - 1976).

La classification des produits dans les différentes catégories de la convention MARPOL est réalisée à partir des profils de dangers réalisés par le GESAMP (GESAMP, 2002). Chaque produit transporté par voie maritime présente un profil de danger qui se compose de cinq catégories d'effet :

- A. Bioaccumulation et biodégradation.
- B. Dommages causés aux ressources vivantes : toxicité aquatique aiguë et chronique.
- C. Risque pour la santé humaine : ingestion, inhalation et contact cutané.
- D. Irritation, corrosion et effets à long terme sur la santé.
- E. Interférence avec les autres usagers de la mer.

Dans chacune de ces catégories, une « note » (sur une échelle fixe) est attribuée au produit étudié, permettant ainsi l'évaluation des risques qui lui sont associés.

1.2.3. *Comportement des substances*

L'une des colonnes du profil de danger du GESAMP indique le comportement à court terme d'un produit déversé accidentellement en mer. Cette classification est basée sur le code SEBC (Standard European Behaviour Classification System of Chemicals spills into the sea - Bonn Agreement, 1994).

Le code SEBC est une classification non officielle qui a été créée dans le cadre des accords de Bonn. Il catégorise les substances chimiques en fonction de leur(s) comportement(s) théorique(s) suite à un déversement accidentel en mer, c'est-à-dire la manière dont il va évoluer dans les premières heures, une fois en contact avec l'eau. Les produits peuvent être

flottants (F), coulants (S : Sinkers), évaporants (E), solubles (D : Dissolver) ou gazeux (G) ou une combinaison de deux ou trois de ces comportements principaux. Le code se base sur trois propriétés physico-chimiques des substances : la densité, la solubilité et la pression de vapeur saturante (Figure I.5).

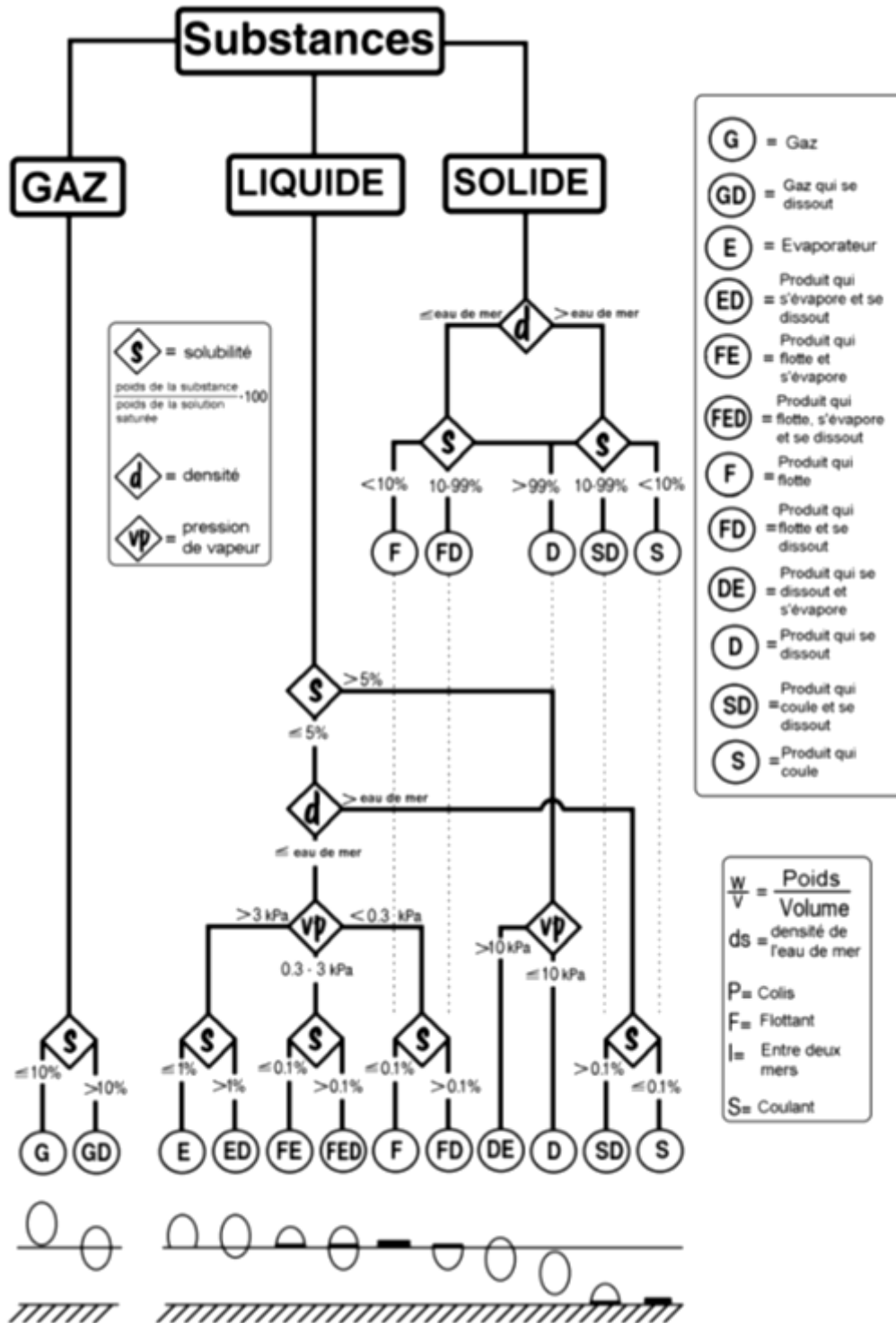


Figure I.5 : Classification du comportement des substances déversées dans l'eau selon le code SEBC

Toute classification nécessite d'établir des seuils. Pour les liquides, la Figure I.6 présentent ces seuils :

- La densité relative par rapport à l'eau de mer ;
- 0,1%, 1% et 5% pour la solubilité ;
- 0,3, 3 et 10 kPa pour la pression de vapeur saturante.

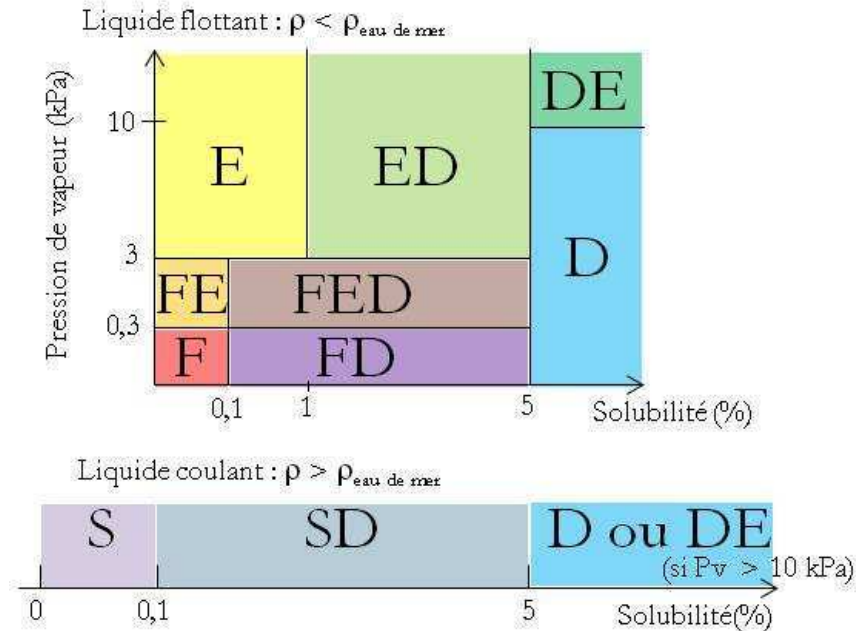


Figure I.6 : Seuils de la classification SEBC pour les produits liquides

Selon le manuel (Bonn Agreement, 1994), l'objectif de cette classification est de permettre de limiter les plans d'action et d'intervention qu'il est nécessaire d'organiser à la suite d'un accident. Cela permet de faciliter l'organisation d'une intervention car il n'est pas nécessaire d'avoir des connaissances approfondies sur les substances déversées. Cependant cette classification étant non officielle, aucun plan d'intervention associé à chaque comportement n'est proposé.

Le Tableau I.1 présente les propriétés physico-chimiques et la classification associée pour quelques produits liquides. Ils présentent tous trois des propriétés très différentes. Le code SEBC permet aux intervenants sur zone d'avoir une première indication des dangers que peuvent présenter ces produits.

- L'acide phosphorique est coulant, c'est-à-dire plus dense que l'eau, mais il présente une forte solubilité et une faible pression de vapeur saturante, il est classé soluble (D) et devrait donc se solubiliser entièrement dans l'eau. Il ne présente pas de danger en surface.
- Le benzène est flottant et très peu soluble, il va donc apparaître en surface. Le benzène a une forte pression de vapeur et est donc supposé s'évaporer complètement dans l'atmosphère, entraînant la formation d'un nuage inflammable et toxique.

- Le styrène est classé Flottant-Evaporant. Il faut également noter que l'ordre des comportements est important. Il va donc former une nappe en surface, mais sa pression de vapeur saturante étant assez élevée ($0,3 < 0,667 < 3 \text{ kPa}$) il va s'évaporer et engendrer des vapeurs neurotoxiques et explosives.

En conséquence ces deux derniers produits présentent un danger pour les personnes présentes sur l'accident.

Tableau I.1 : Exemples de classifications SEBC

	Densité relative [kg/m ³]	Solubilité [g/L]	Pression de vapeur [kPa]	Classification
Acide phosphorique	1 690	1 690	$4 \cdot 10^{-3}$	D
Styrène	906	0,3	0,667	FE
Benzène	880	1,78	10,025	E

1.2.4. Limites de la classification actuelle

Bien que des réglementations internationales régissent le transport de ce type de cargaison, celles-ci sont basées sur des classifications que l'accidentologie met en défaut. Ainsi, le code SEBC, bien que d'un emploi simple et d'une utilité évidente, présente de nombreuses limites :

- les valeurs des grandeurs physico-chimiques nécessaires à la classification SEBC peuvent être éloignées des conditions réelles où a eu lieu l'accident (composition et température de l'eau de mer, pureté du produit rejeté, pression pour les rejets à grande profondeur) ;
- la classification ne prend pas en compte les risques de réaction entre les substances déversées et l'eau ou l'oxygène de l'air ;
- les seuils de classification sont indépendants de la toxicité du produit ;
- enfin, la classification SEBC ne prend pas en compte l'aspect dynamique des phénomènes (solubilisation, évaporation, remontée de gouttes).

Lors d'un accident, les premières questions telles que « que va faire le produit (se solubiliser, s'évaporer, persister) ? », « dans quel compartiment (eau, atmosphère, surface) va-t-il se propager ? », trouvent une première réponse dans les classifications. Cependant, les différents paramètres de la classification sont déterminés indépendamment du temps et indépendamment les uns des autres. Ainsi la solubilité, déterminée à saturation, ne tient pas compte du temps de mise à l'équilibre du système. Or, dans un contexte accidentel, les processus de transfert du produit vers la colonne d'eau (solubilisation) et/ou vers l'atmosphère (évaporation) vont intervenir simultanément et ainsi s'influencer.

Un produit considéré comme soluble, pourrait donc présenter une évaporation plus importante que prévue dans les conditions d'un accident. Dans cette situation, les décisions inhérentes à l'intervention suite à un déversement accidentel sont donc délicates.

Les personnes en charge de la lutte doivent prendre garde à critiquer la lecture des classifications afin d'évaluer si les spécificités de l'environnement où s'est produit l'accident vont en modifier ou non le résultat. Cette critique peut aller jusqu'à changer la catégorisation d'une substance comme dans le cas de l'accident industriel de Jilin en Chine.

Le 13 novembre 2005, après une explosion dans une usine pétrochimique, une centaine de tonnes de divers produits a été déversée dans la rivière Songhua dont du benzène classé évaporant (E) selon le code SEBC. Durant les jours suivants l'accident, des analyses ont montré que l'eau contenait des teneurs en benzène et nitrobenzène de 30 à 100 fois supérieures aux normes fixées, soit respectivement 0,01 mg/L et 0,017 mg/L (Ambrose, 2006, UNEP, 2006). Emportée par le courant, cette pollution a été mesurée dans des concentrations 34 fois supérieures à la norme à Harbin, soit 380 km en aval de Jilin, et encore 10 fois au-dessus de cette norme à Jiamusi, soit 550 km en aval. Ces concentrations semblent inattendues au vue de la classification comme évaporant du benzène. Cependant, les concentrations maximales observées (jusqu'à 100 fois la norme soit 1 mg/L), ne représentent pas un millième de sa concentration à saturation (cf. Tableau I.1), la solubilisation aurait donc pu être bien plus élevée sans toutefois être en contradiction avec les seuils de la classification SEBC. Cependant, les simulations numériques de Fu (Fu *et al.*, 2008) ont montré que l'élimination des polluants dans la rivière a été principalement due à l'évaporation, tandis que la photolyse et la biodégradation ont été faibles, en raison des conditions météorologiques particulièrement rigoureuses à cette période de l'année (températures négatives [< -10 °C] et rivière en partie gelée).

Un second exemple est celui de l'accident du chimiquier *Ievoli Sun* (2000) en Manche qui reposait par 70 m de profondeur avec une cargaison de styrène. La solubilité de ce produit en eau de mer s'est révélée deux fois plus faible qu'en eau douce ce qui a eu pour conséquence l'observation de remontées de styrène à l'aplomb de l'épave. Ces remontées ont posé des problèmes en termes de sécurité pour les navires sur zone car ce produit s'évapore et forme un nuage neurotoxique et explosif. S'il est admis qu'une augmentation de salinité de la phase aqueuse engendre généralement une diminution de la solubilité des substances chimiques (Xie *et al.*, 1997), il n'en reste pas moins que ce processus n'est pas quantifié.



Figure I.7 : Rejet de styrène observé par la Marine Nationale à la suite du naufrage du *Ievoli Sun*

A ceci s'ajoute le fait que la différence de densité entre l'eau de mer et le produit déversé influence directement l'écoulement de ce dernier et, par voie de conséquence, sa solubilisation. En 2006, l'*ECE* coula par 70 m de fond avec à son bord 10 000 tonnes d'acide phosphorique. Cet acide est classé parmi les produits solubles par la classification SEBC, mais des essais réalisés par le *Cedre* ont montré que sa densité relative (1,58 fois supérieure à l'eau de mer) entraîne une stagnation de l'acide déversé sur le fond et qu'en l'absence d'agitation il ne se solubilise pas (Cedre, 2006). Ainsi, sans intervention, la cargaison peut rester piégée dans les cuves.

Ainsi les différentes classifications décrites plus haut, basées pour partie sur des données expérimentales en laboratoire, présentent des limites. La caractérisation de la remontée de produits chimiques issus d'une épave nécessite donc une étude plus approfondie.

1.3. Objectifs et périmètre de l'étude

Lorsqu'un navire sombre avec une brèche dans une cuve contenant des produits chimiques flottants, la fuite de matière entraîne un panache ascendant de produit vers la surface (Figure I.8). Le débit de rejet, le comportement hydrodynamique du produit libéré ainsi que sa solubilisation sont autant de questions qu'il convient d'examiner afin de permettre la prévision du volume de produit arrivant à la surface.

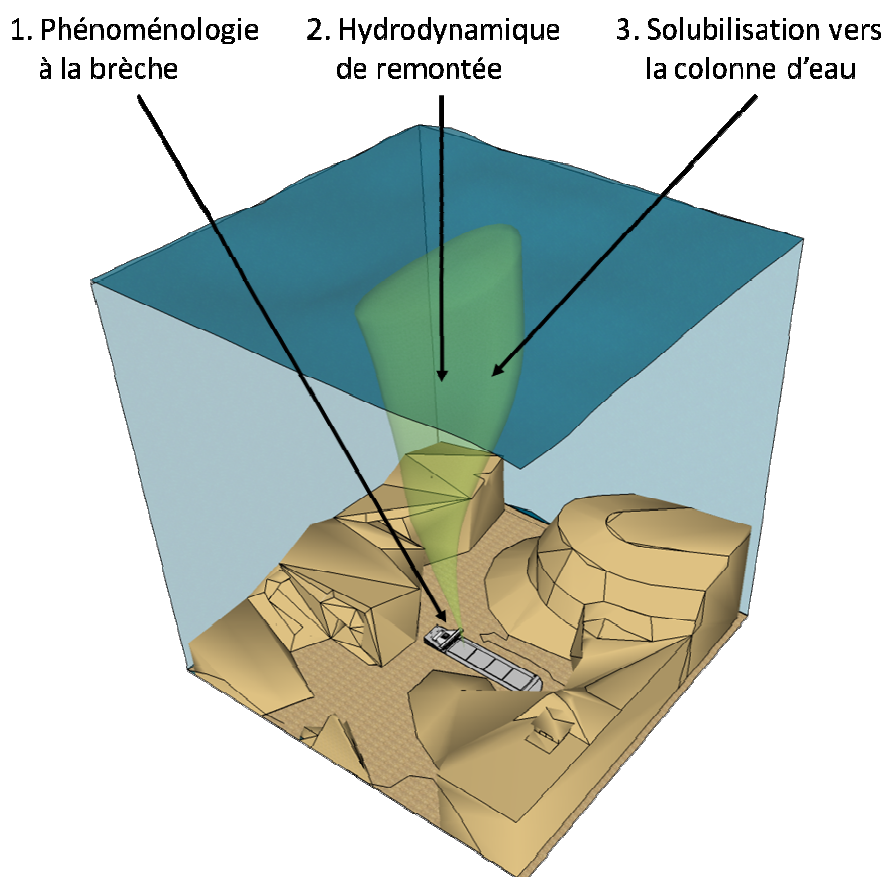


Figure I.8 : Illustration du naufrage d'un chimiquier et rejet de produit chimique

Après une étude bibliographique permettant de dresser l'état de l'art des connaissances relatives à la problématique, des expérimentations ont été réalisées suivant trois points :

- i) la phénoménologie à la brèche et la formation des gouttes,
- ii) la remontée des gouttes dans la colonne d'eau,
- iii) le transfert de matière des produits solubles vers la colonne d'eau.

Bien que le contexte situe le sujet dans l'océan, un certain nombre de paramètres n'ont pas été considéré dans ce travail :

- L'influence de la pression qui dépend de la profondeur à la position de l'épave n'est pas étudiée.
- La colonne d'eau est supposée homogène, les stratifications de températures et salinités ne sont pas prises en compte.
- La colonne d'eau est supposée sans courant. En présence de courant, le transport des produits n'est plus seulement vertical mais aussi horizontale.
- Le sujet est borné à la colonne d'eau, c'est-à-dire qu'on ne s'intéresse pas à l'étalement en surface.

Enfin, cette étude s'intéresse aux produits chimiques liquides, flottants et partiellement solubles.

2. La problématique d'une épave coulée

Dans la suite du document, les bulles désignent les volumes dispersés de gaz dans un liquide et les gouttes désignent les volumes dispersés de liquides dans un fluide (liquide ou gaz).

2.1. Les systèmes diphasiques liquide-liquide

Un système diphasique liquide-liquide se caractérise par les propriétés physico-chimiques de ces deux espèces. L'objet de cette section est de présenter ces propriétés.

2.1.1. La solubilité

Deux liquides A et B seront dits totalement solubles (ou miscibles) si leur mélange en toutes proportions ne constitue qu'une unique phase liquide (donc sans interface). La solubilité peut être partielle, dans ce cas il existe des compositions au-delà desquelles deux phases apparaissent. Il y a donc coexistence d'une phase principalement composée de l'espèce A avec l'espèce B en saturation et d'une seconde phase principalement composée de l'espèce B avec l'espèce A en saturation. Dans ce cas, les phases continue et dispersée sont désignées respectivement par les indices *c* et *d*. Les concentrations (appelées solubilité) qui quantifient la solubilisation à saturation, sont exprimées en g/L ou en g/kg, sont tabulées dans la littérature, en particulier lorsque le liquide majoritaire est l'eau.

La présence d'un autre corps dissout tels que le chlorure de sodium peut modifier la solubilité d'un composé organique dans l'eau. Le diagramme d'état liquide-liquide-solide (diagramme ternaire) permet alors de quantifier ces modifications. Il prend usuellement la forme d'un triangle équilatéral (Figure I.9). Les fractions massiques des 3 espèces sont lues sur les côtés du triangle, ainsi le point A (Figure I.9) est représentatif d'un mélange comportant 40% de composé organique, 30% d'eau et 30% de sel. Les limites de miscibilité sont représentées par des lignes de solubilité maximale. Ainsi, sur la figure apparaissent les zones d'existence d'une, deux ou trois phases distinctes.

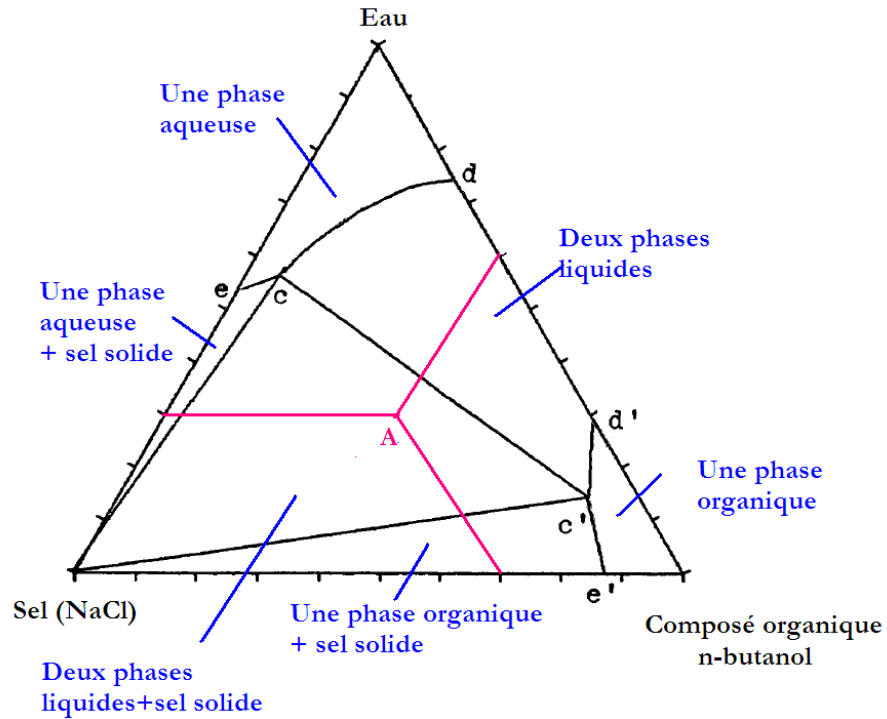


Figure I.9 : Diagramme ternaire eau-butanol-NaCl (adapté de Li *et al.*, 1995)

Dans le cadre de cette étude, la concentration maximale en sel est fixée par la nature du milieu marin. Il est admis que la concentration totale en sels peut aller jusqu'à 40 g/L (34 g/L en moyenne). Le chlorure de sodium étant le sel largement majoritaire, le milieu marin sera représenté par une concentration de NaCl unique reprenant la quantité totale de sels. La Figure I.10 représente le domaine d'étude restreint (en bleu).

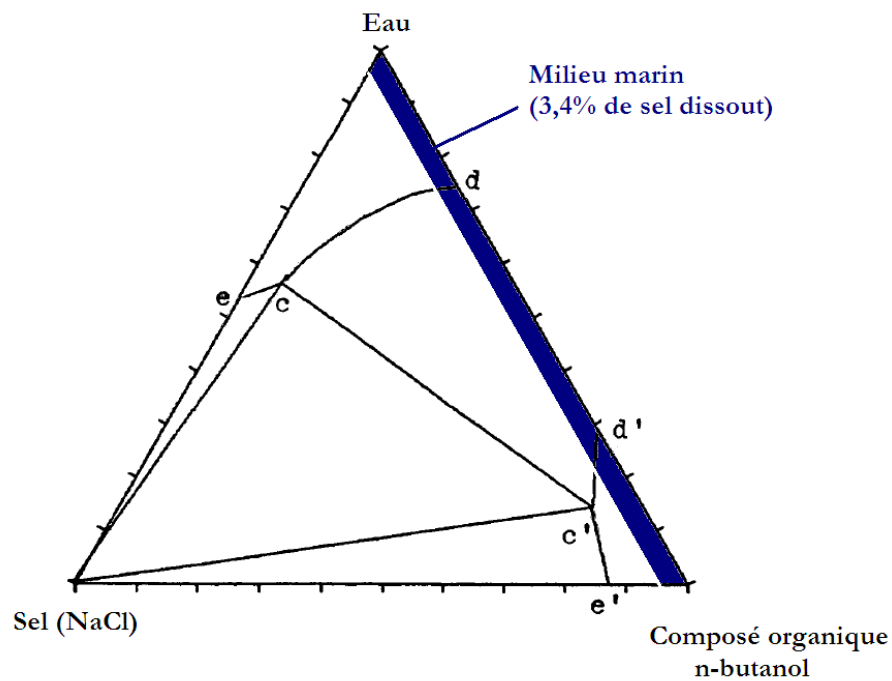


Figure I.10 : Diagramme ternaire eau-butanol-NaCl limité au cas d'étude du milieu marin

Selon les quantités de matière de chaque espèce, il y a une unique phase organique (contenant de l'eau), une unique phase aqueuse (contenant du butanol) ou deux phases en équilibre.

Les mesures de Li (Li *et al.*, 1995) sur la répartition des espèces entre les phases sont présentées dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Données d'équilibre liquide-liquide pour le système H₂O – n-C₄H₉OH - NaCl à 25°C (en % massique - Li *et al.*, 1995)

Phase aqueuse			Phase organique		
H ₂ O	C ₄ H ₉ OH	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₉ OH	NaCl
92,7	7,29	0,00	20,2	79,8	0,00
91,5	5,43	3,10	16,8	83,2	0,02
90,4	4,81	4,75	15,5	84,5	0,03
88,6	3,86	7,55	13,8	86,2	0,05
84,5	2,42	13,1	10,9	89,0	0,06
83,9	2,34	13,8	10,7	89,2	0,09
83,8	2,25	14,0	10,6	89,3	0,10
82,0	1,79	16,2	9,78	90,1	0,11
78,6	1,24	20,2	8,30	91,6	0,13
73,3	0,64	26,1	6,30	93,5	0,17

Ces valeurs permettent de mettre en évidence certaines informations :

- Le sel est peu soluble dans la phase organique, un rapport de l'ordre de 10^{-2} par rapport à sa solubilité dans l'eau est observé;
- La présence de sel dans chaque phase diminue la solubilité du butanol dans la phase aqueuse et celle de l'eau dans la phase organique ;
- Pour un milieu marin constitué de 3,1% de sel, le butanol sera soluble à 5,43% dans la phase aqueuse et l'eau sera soluble à 16,8% dans le butanol.

2.1.2. La masse volumique (ou densité par anglicisme) ρ

La masse volumique des liquides purs est une grandeur bien connue exprimée en kg/m³. Dans le cas des liquides miscibles, la densité des mélanges est une fonction linéaire des masses volumiques des corps purs que dans le cas des mélanges idéaux. Or dans le cas du mélange butanol-eau, le caractère fortement polaire des deux espèces implique un comportement non linéaire.

Hyncica (Hyncica *et al.*, 2006) a mesuré la densité de mélanges eau-butanol à différentes températures (de 298,15 K à 573,15 K) et pression (jusqu'à 30 MPa). Ils proposent une

corrélation empirique liant la masse volumique du mélange (ρ_m) à la densité de l'eau (ρ_c) et la molalité du soluté (m_d : nombre de moles d'un corps dissout dans 1000 g de solvant – en mol/kg). Cette corrélation a été établie expérimentalement [I.1].

Pour $T = 25^\circ\text{C}$; $P = P_{atm} = 1 \text{ bar}$ et $0,05 < m_d < 0,61$

$$\frac{\rho - \rho_c}{m_d} = -12,28 + 2,610 m_d - 0,646 m_d^2 \quad [\text{I.1}]$$

L'application de cette corrélation permet d'observer que la masse volumique est réduite d'environ 1% dans un mélange eau-butanol à saturation (72,9 g/kg - Tableau I.2) par rapport à de l'eau douce. Il faut noter que la corrélation doit être extrapolée pour les concentrations de 0,44 g/kg à 72,9 g/kg car les travaux de Hyncica ont porté sur des molalités jusqu'à 0,61 mol/kg, soit 0,44 g/kg.

Les mesures de densités des mélanges principalement composés de butanol sont issues de Herraéz (Herráez et Belda 2006).

Ce paramètre est déterminant dans cette étude car la différence de masse volumique entre les deux phases correspond à la force génératrice du mouvement de remontée de la phase la plus légère.

2.1.3. La viscosité dynamique μ

La viscosité dynamique est une propriété de l'écoulement d'un fluide. Elle caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement, c'est-à-dire le frottement entre le fluide et son environnement ou la friction interne. La viscosité μ est le facteur de proportionnalité qui lie la force de frottement F par unité de surface S (entre deux couches de fluide ou entre le fluide et une paroi) et le gradient de vitesse de cisaillement v_x (Figure I.11 - [I.2]). Exprimé en Pa.s, la viscosité dynamique dépend de la température et dans une moindre mesure de la pression.

$$\frac{F}{S} = \mu \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad [\text{I.2}]$$

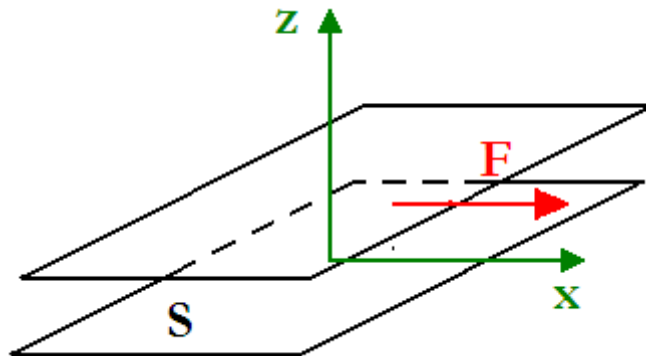


Figure I.11 : Représentation schématique de la force de viscosité agissant dans un fluide

La viscosité caractérise donc les frottements auxquels sont soumises les gouttes. C'est un paramètre essentiel dans la détermination de leur vitesse de remontée.

2.1.4. *La tension superficielle et interfaciale σ*

À l'interface entre deux phases liquides apparaît une énergie par unité de surface provenant de la force d'attraction des molécules (de la même phase) entre elles. Cette énergie ou encore tension de surface peut se définir par la force unitaire tangentielle à la surface nécessaire à l'extension de cette surface, ou encore par le rapport entre le travail nécessaire pour augmenter la superficie d'une surface et cette superficie (Eustathopoulos *et al.*, 1999, Duval *et al.*, 2010). Ainsi des valeurs élevées de la tension de surface signifie que les molécules ont tendance à fortement interagir entre elles. La tension de surface est exprimée en N/m (unité SI), mais on la trouve souvent en dyn/cm ($1 \text{ dyn/cm} = 10^{-3} \text{ N/m}$).

Pour une interface avec un gaz, on parle de tension superficielle et la tension entre deux liquides est appelée tension interfaciale. La tension interfaciale entre deux liquides est une donnée assez rare dans la littérature, d'autant plus que dans le cas présent l'une des espèces est l'eau de mer.

La tension interfaciale nécessite comme son nom l'indique une interface entre les 2 espèces. Or lorsque 2 liquides sont miscibles, ils diffusent avec un coefficient de diffusion moléculaire très faible ($10^{-5} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, pour des liquides) et l'interface entre les deux ne peut être définie. Cependant pour des temps relativement courts (jusqu'à quelques minutes), l'interface reste mince et présente un fort gradient de concentration qui engendre une tension semblable à la tension de surface pour des liquides non miscibles (Petitjeans, 1996).

La tension interfaciale joue un rôle important dans la détermination de la forme et de la taille des gouttes et donc de leur dynamique de remontée.

2.2. *Formation des gouttes à la brèche*

Le rejet d'un produit liquide flottant issu d'une cuve d'un navire échoué sur les fonds marins correspond à une vidange sans vitesse d'éjection forcée et ne dépendant que des propriétés du fluide. Dans la suite de l'étude, nous parlerons de vidange ou rejet gravitaire pour désigner ce type de vidange.

L'écoulement par une brèche d'un liquide dans un autre liquide (tous deux non solubles) conduit à la formation de gouttes soit directement à l'orifice, soit au bout d'un jet cylindrique (colonne continue de liquide - Figure I.12). La détermination de la taille de ces gouttes est essentielle pour la suite de l'étude. Les distributions de tailles de gouttes dépendent du mode de formation des gouttes, qui dépend directement de la vitesse d'éjection du liquide en sortie de brèche.

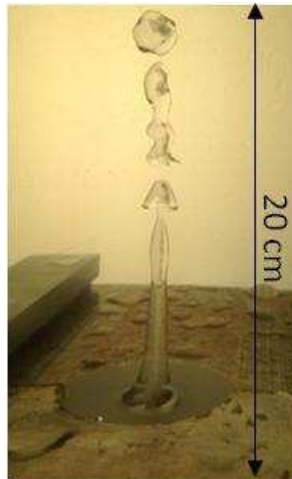


Figure I.12 : Jet de DEHA en sortie de brèche

2.2.1. Débit de rejet à la brèche

Cette vitesse peut être déterminée en appliquant le principe de Bernoulli (Lees et Mannan, 2005). Celui-ci exprime la conservation de l'énergie mécanique totale le long d'une ligne de courant d'un fluide parfait en écoulement permanent.

La vitesse de rejet d'un liquide dans l'air est donnée par la formule de Torricelli [I.3]. On en déduit le débit volumique Q par l'équation [I.4].

$$v = \sqrt{2gh} \quad [I.3]$$

$$Q = S_{or}\sqrt{2gh} \quad [I.4]$$

Avec v la vitesse d'éjection à l'orifice, g l'accélération de la pesanteur, h la hauteur de liquide dans la cuve, Q le débit volumique et S_{or} la surface de l'orifice.

Les fluides n'étant pas parfaits, l'expression peut être corrigée avec le coefficient de décharge C (Beek *et al.*, 1999).

$$Q = CS_{or}\sqrt{2gh} \quad [I.5]$$

Le coefficient de décharge C est le produit de 2 coefficients $C = C_C C_V$ (Brater *et al.*, 1996) :

- Le coefficient de contraction C_C , défini par $C_C = \frac{S'_{or}}{S_{or}}$ (Figure I.13).

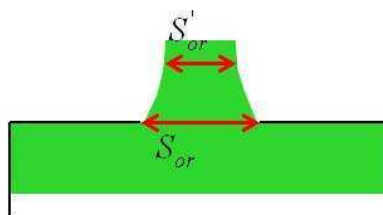


Figure I.13 : Schéma représentatif de la contraction d'un écoulement à la sortie d'un orifice

- Le coefficient de vitesse C_V qui corrige les pertes d'énergie dues aux frottements.

Ces coefficients dépendent principalement de l'épaisseur et de la forme des parois de l'orifice (Van den Bosch et Weterings, 1997, Beek *et al.*, 1999). Afin d'illustrer ces propos, la Figure I.14 présente des coefficients de décharge définis pour des rejets de liquide dans l'air pour différents types de parois.

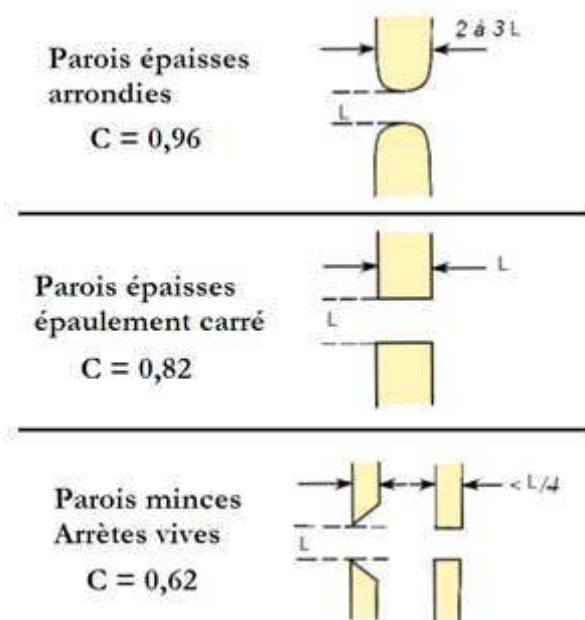


Figure I.14 : Coefficient de décharge pour différents types d'orifices (adapté de Beek *et al.*, 1999)

La forme de l'orifice (circulaire, rectangle) a peu d'influence sur le coefficient de décharge. En effet, les différences entre les coefficients pour un orifices circulaire de diamètre d , et un orifice carré de côté égal à d , sont inférieures à 1% (H. Smith Jr., 1886 dans Brater *et al.*, 1996). De même, les coefficients rapportés pour plusieurs formes d'orifices placés verticalement ou horizontalement ne montrent pas l'influence de l'angle d'éjection (Bovey, 1909 dans Brater *et al.*, 1996).

Les commentaires précédents ne considèrent que les vidanges d'eau (étendus aux liquides) dans l'air. Les études sur les orifices submergés sont rares. De plus, il s'agit de déversement liquide dans un même liquide (barrages, écluses...). Notons que, dans ce cas, la conclusion est que l'immersion de l'orifice n'influe pas le coefficient de décharge (Brater *et al.*, 1996).

Une approche alternative consiste à réaliser un bilan énergétique global permettant de généraliser le principe de Bernoulli et faisant intervenir l'énergie dissipée par les forces de viscosité. Dugdale (Dugdale, 1997) propose une expression pour cette énergie (puissance) [I.6].

$$\dot{W} = \frac{\psi \mu Q^2}{r^3} \quad [\text{I.6}]$$

Avec μ la viscosité de la phase considérée, Q le débit volumique, r le rayon de l'orifice et ψ une constante déterminée expérimentalement.

2.2.2. Stabilité du jet

Le débit décrit précédemment ainsi que les propriétés du système définissent les différents régimes de stabilité du jet et sa rupture en gouttes. Les principales forces mises en jeu sont celles dues à la gravité, la viscosité et aux tensions aux interfaces. Ces régimes se retrouvent pour des jets liquides dans l'air et pour des systèmes liquide-liquide. Dans la littérature, les études concernant le jet, sa fragmentation et l'étude des gouttes en général sont couramment appliquées aux processus industriels d'extraction liquide-liquide. Dans la suite, sauf indication contraire, les études ont été menées dans ce cadre industriel.

Dans un premier temps, Rayleigh (Rayleigh, 1878) appliqua l'analyse de stabilité linéaire à la fragmentation du jet. L'instabilité du jet peut être décrite par sa longueur en fonction de la vitesse d'éjection. La Figure I.15 présente la forme générale de l'évolution de la longueur du jet. Pour de très faibles vitesses d'éjection (jusqu'au point B), les gouttes sont formées à l'orifice (extrapolation de la droite CD acceptable, selon Grant et Middleman - 1966). A mesure que la vitesse augmente, un jet se forme (point C) et la longueur de rupture augmente linéairement jusqu'à atteindre un maximum au point D. Les forces de tension sont dominantes et la surface du jet subit des perturbations axisymétriques d'amplitudes croissantes, qui vont jusqu'à pincer le jet pour former des gouttes (Tomotika, 1935, Tomotika, 1936, Kitamura *et al.*, 1982). Après ce maximum (point D), les perturbations de surface du jet deviennent asymétriques et la longueur du jet diminue. Au-delà du point E, l'influence des forces de tension de surface diminue, les forces hydrodynamiques deviennent prédominantes et c'est l'atomisation.

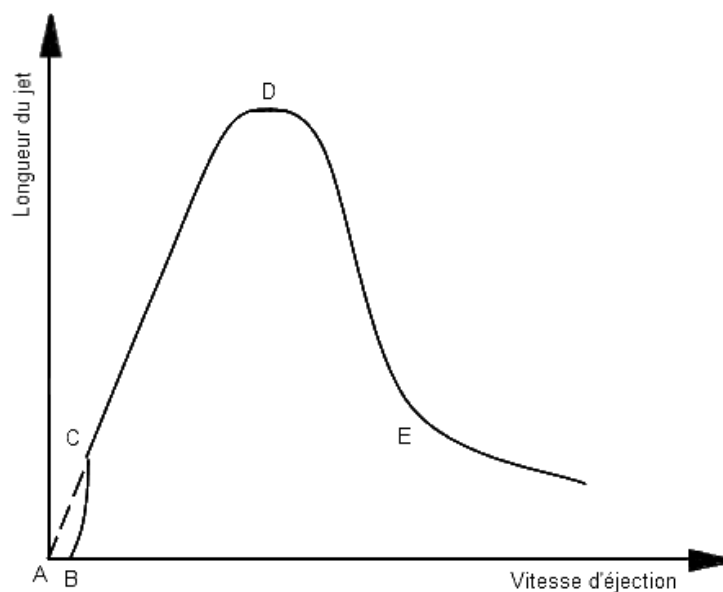


Figure I.15 : Représentation schématique de l'évolution de la longueur du jet en fonction de sa vitesse (adapté de Grant et Middleman, 1966)

Les vitesses d'apparition du jet (point C) et à sa longueur maximal (point D) peuvent être calculées grâce à des corrélations empiriques utilisant les propriétés physico-chimiques des fluides. Le Tableau I.3 reprend quelques corrélations permettant de décrire ces vitesses.

Tableau I.3 : Exemples de corrélations pour calculer les vitesses minimales et maximales du jet

Vitesse d'apparition du jet (point C)	Auteurs
$v = \left(\frac{2\sigma}{\rho_d d_{or}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1,07 - 0,75 \left(\frac{\Delta\rho g d_{or}^2}{4\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$	de Chazal et Ryan, 1971
Vitesse du jet à sa longueur maximal (point D)	
$v = 2,94 \left(\frac{\sigma}{\rho_d d_{or}} \right)^{\frac{1}{2}}$	Hughmark, 1967

La vitesse du jet à sa longueur maximal peut être exprimée grâce au nombre de Weber [I.7]. Celui-ci caractérise le rapport des forces d'inertie et la tension de surface. Il représente le rapport de force entre les contraintes qui tendent à déformer la goutte et les forces de résistance du liquide. Ainsi, plus le nombre de Weber est élevé, plus le jet est « malmené » et va se fragmenter.

$$We = \frac{\rho_d d_{or} v^2}{\sigma} = 2,94^2 = 8,64 \quad [I.7]$$

La seule longueur du jet ne peut décrire les modes de ruptures du jet dans sa globalité, ainsi Ohnesorge introduit le nombre du même nom [I.9] et décrit les régimes de rupture en fonction des nombres adimensionnels de Reynolds (Re - [I.8]) et d'Ohnesorge (Oh - [I.9]) (Ohnesorge, 1936).

$$Re = \frac{\rho_c d v}{\mu_c} \quad [I.8]$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu_d}{\sqrt{\rho_d \sigma d}} \quad [I.9]$$

Le nombre de Reynolds caractérise le rapport des forces d'inertie et des forces de viscosité du liquide en écoulement. Il caractérise la nature du régime de l'écoulement en sortie de brèche ou autour de la goutte (plus le nombre de Reynolds est élevé, plus l'écoulement sera turbulent). Le nombre d'Ohnesorge caractérise la tendance de la viscosité à stabiliser les gouttes en écoulement. Il correspond au rapport des forces de viscosité interne à la goutte et les forces de tension de surface et d'inertie.

Tang (2004) a réalisé des injections de quatre types de pétrole brut, des silicones et du CO₂ liquide dans de l'eau dans le cadre d'une étude sur les fuites de pétrole en profondeur (diamètre d'injection de 1 à 5 mm). Il dénombre 5 régimes d'écoulement (Figure I.16) :

- Régime I : les forces de surface sont prédominantes, une onde de surface symétrique entoure le jet et forme des gouttes de tailles uniformes (de C à D sur la Figure I.15).
- Régime II : une instabilité asymétrique apparaît et perturbe le jet (à partir du point D sur la Figure I.15).
- Régime III: la surface du jet devient instable et des gouttelettes se détachent tandis que le centre du jet continue de se comporter comme au régime II (jusqu'au point E sur la Figure I.15).
- Régime IV : la longueur du centre du jet diminue, la proportion de gouttelettes augmente (à partir du point E sur la Figure I.15).
- Régime V : atomisation complète, le jet se désintègre en gouttelettes dès l'orifice.

A partir de ces expérimentations il définit des frontières entre ces régimes en fonction des nombres de Reynolds et Ohnesorge (Tableau I.4). La relation simplifiée provient de la définition du nombre de Weber.

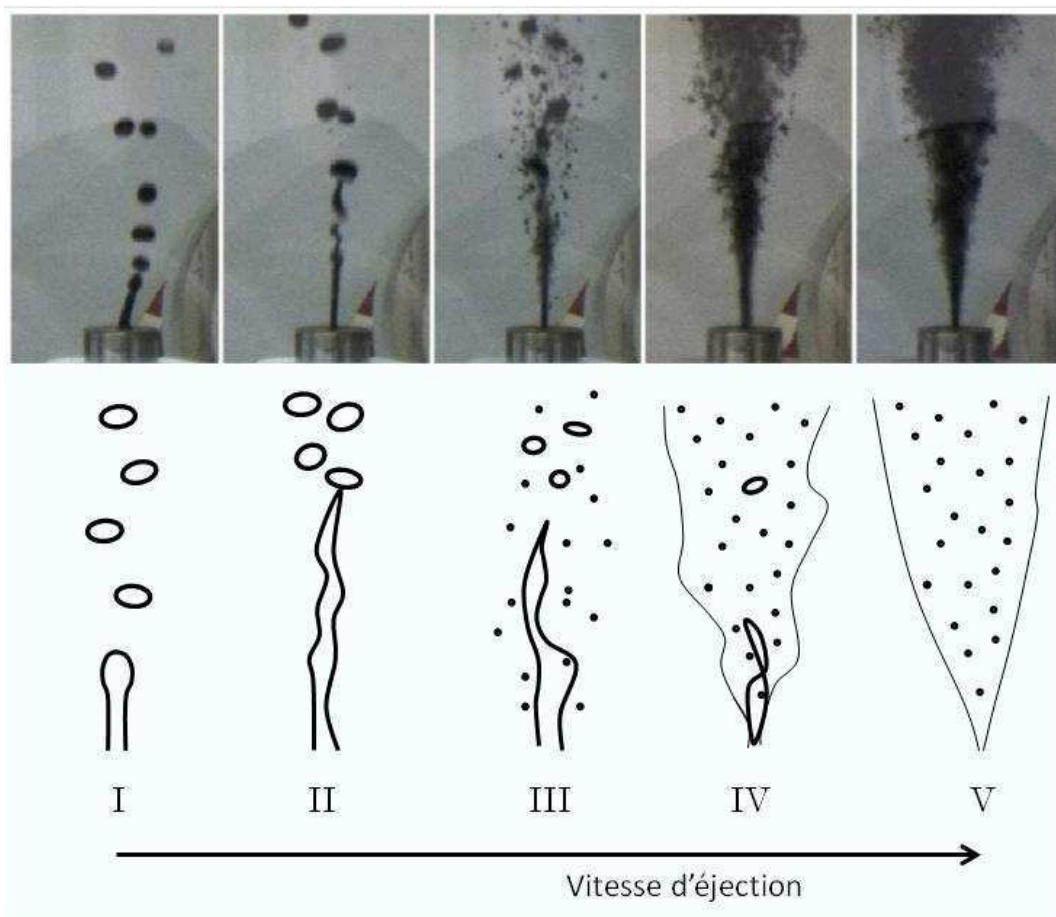


Figure I.16 : Illustrations des cinq régimes d'écoulement de jet liquide-liquide (Tang, 2004)

Tableau I.4 : Relations empiriques délimitant des frontières entre les différents régimes de ruptures (Tang, 2004)

Frontières	Relations	Relations simplifiées
I-II	$Oh = 4,92 Re^{-1,05}$	$We \approx 24$
II-III	$Oh = 9,60 Re^{-1,03}$	$We \approx 92$
III-IV	$Oh = 15,41 Re^{-1,00}$	$We \approx 237$
IV-V	$Oh = 24,95 Re^{-1,00}$	$We \approx 623$

On observe une grande différence entre les résultats provenant d'études sur l'extraction liquide-liquide et l'étude de Tang (2004) appliquée au problème de pollution marine par des hydrocarbures. En effet, la vitesse du jet à sa longueur maximal correspond à la frontière I-II pour laquelle les nombres de Weber sont éloignés ($We \approx 8,64$ [I.7] et $We \approx 24$ - Tableau I.4). De plus, Tang considère 3 régimes d'écoulement différents dans ce que les autres auteurs considèrent comme l'atomisation. Il faut noter que les expérimentations de Tang, de même que celles appliquées à l'extraction liquide-liquide, ont été réalisées pour des diamètres d'orifices n'excédant pas 10 mm.

2.2.3. Formations des gouttes

Chaque régime de jet, de par les caractéristiques d'instabilité associées, présente des distributions de tailles de gouttes spécifiques. Tang (2004) a utilisé des distributions multimodales pondérées pour représenter les distributions de tailles de gouttes obtenues pour chacun des régimes identifiés. Ces distributions combinent 2 ou plusieurs fonctions de densité de probabilité parmi les distributions suivantes : normale, log-normale, de Weibull, de valeur extrême de type 1 et la distribution Gamma.

Les volumes et diamètres équivalents de gouttes présentés ci-après correspondent à la formation de gouttes suite à une injection dans un contexte industriel. De même que pour le coefficient de décharge défini précédemment, la géométrie de la buse d'injection (orifice) influe sur la taille des gouttes (Figure I.17). Les auteurs ne précisant pas systématiquement cette caractéristique, les corrélations suivantes peuvent ne pas s'appliquer au contexte de brèche sur un chimiquier.

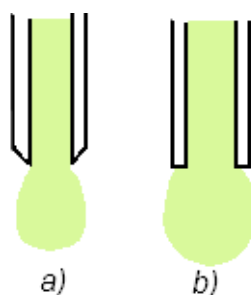


Figure I.17 : Buse d'injection de type tranchant (a) et plat (b) (adapté de Chen *et al.*, 2001)

Le volume des gouttes formées directement à l'orifice (entre A et B Figure I.15) est le plus sensible au type de buse car il est lié au diamètre de l'orifice. Il est calculé à partir du bilan des forces (inertie et tension de surface) appliquées à la goutte. Dans des conditions quasi-statiques, le volume d'une goutte est donné par la relation [I.10], avec Ψ le facteur de Harkins qui corrige le volume de la fraction de liquide qui reste attaché à la canne d'injection après la rupture de la goutte (Harkins et Brown, 1919) et qui peut être approximé par la relation [I.11] (Horvath *et al.*, 1978).

$$V = \frac{\Psi \pi \sigma d_{or}}{g \Delta \rho} \quad \text{[I.10]}$$

$$\Psi = 0,6 + 0,4 \exp \left(-2 d_{or} \left(\frac{g \Delta \rho}{\pi \sigma d_{or}} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \quad \text{[I.11]}$$

Pour des vitesses d'éjection plus élevées (régime I et II et de B à E sur la Figure 1.9) les gouttes sont formées au bout du jet et dépendent de la longueur d'onde de la perturbation. La taille maximale des gouttes peut être approximée par la relation [I.12] avec λ_m la longueur d'onde correspondant à la perturbation la plus critique (Clift *et al.*, 1978).

$$d_{max} = \left(\frac{1,5 \lambda_m}{d_{or}} \right)^{1/3} d_{or} \quad \text{[I.12]}$$

En négligeant les effets de viscosité, Rayleigh obtient $\lambda_m = 4,5 d_{or}$ pour un jet d'eau dans l'air. On obtient un diamètre maximum selon la relation [I.13] qui, selon Clift, correspond assez bien aux résultats expérimentaux.

$$d_{max} \approx 1,9 d_{or} \quad \text{[I.13]}$$

Cette corrélation a été définie dans le cadre d'une injection au bout d'une canne, ce qui signifie que le jet a le même diamètre que l'orifice. Dans notre cas (rejet d'un orifice dans une cuve), nous avons vu précédemment que le jet subit une contraction (Figure I.13). Le diamètre précédent doit donc être redéfini avec le diamètre du jet [I.14].

$$d_{max} \approx 1,9 d_{jet} \quad \text{[I.14]}$$

Ce diamètre maximum dépend uniquement de la taille du jet or Clift *et al* (1978) définissent un diamètre critique au-dessus duquel il y a fragmentation [I.15] qui ne dépend que des propriétés des fluides.

Pour $\kappa = \frac{\mu_d}{\mu_c} > 0,5$

$$d_{frag} \approx 4 \sqrt{\frac{\sigma}{g\Delta\rho}} \quad \text{[I.15]}$$

Tang (2004) montre, à partir du régime III, la formation de gouttelettes satellites, mais aucune corrélation n'est disponible à ce sujet.

Enfin les distributions de tailles de goutte pour les atomisations et les sprays sont modélisées par les lois log-normale, de Rosin-Rammler ou encore Nukiyama-Tanasawa (Babinsky et Sojka, 2002).

Ainsi, quel que soit le débit d'éjection d'un liquide dans un autre liquide (tous deux non miscibles), des gouttes vont se former. Le comportement, et notamment la vitesse de ces gouttes, dépend de leur taille et des propriétés physico-chimiques des deux phases.

2.3. Remontée de produits liquides

2.3.1. Vitesse de remontée des gouttes

La remontée ou la chute d'un corps dans un liquide est un problème qu'on peut supposer unidimensionnel suivant l'axe vertical. Ce corps est soumis à trois forces : son poids, la poussée d'Archimède et la force de frottement (Figure I.18).

- Poids : $\vec{P} = -\rho_d V g \vec{t}$
- Poussée d'Archimède : $\vec{\pi} = \rho_c V g \vec{t}$
- Force de trainée : $\vec{F} = -C_D S_{MC} \rho_c \frac{v^2 \vec{v}}{2 v}$

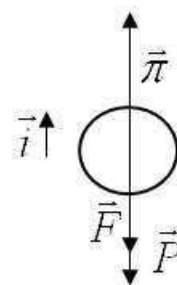


Figure I.18 : Forces appliquées à une goutte dans un fluide

Avec V et S_{MC} respectivement le volume et le maître-couple de la goutte et C_D le coefficient de trainée.

Par résultante du bilan des forces appliquées sur une goutte de diamètre équivalent d , on obtient l'équation de la vitesse durant le régime transitoire [I.16] et la vitesse terminale v_T , c'est-à-dire la vitesse limite atteinte lorsque les forces qui s'exercent sur la goutte se compensent [I.17].

$$\frac{dv}{dt} = g \left(\frac{\rho_c}{\rho_d} - 1 \right) - C_D \frac{3 \rho_c v^2}{4 \rho_d d} \quad [\text{I.16}]$$

$$v_T = \sqrt{\frac{4 \Delta \rho d g}{3 \rho_c C_D}} \quad [\text{I.17}]$$

Le coefficient de trainée désigne un nombre sans dimension, qui caractérise la force (la trainée) exercée par un écoulement sur un obstacle, ou inversement. La quantification de la force de trainée constitue la principale difficulté dans la détermination de la vitesse de remontée des gouttes. En effet, elle dépend de la taille, de la forme de la particule, mais également de sa nature : solide ou fluide. Une particule solide est, par définition, rigide et ne se déforme pas ou ne présente pas de circulation interne sous les contraintes. Dans le cas d'un fluide (liquide ou gaz), des recirculations internes modifient le comportement de surface de la particule et donc sa forme, sa trainée etc. La force de trainée dépend également du voisinage de la goutte. On définit une particule isolée comme une particule qui n'est pas en interaction avec d'autres gouttes et qui n'est pas soumise aux effets de bord.

La Figure I.19 présente l'évolution de la vitesse d'une particule fluide isolée dans un liquide en fonction de son diamètre. La Figure I.20 représente l'évolution type du coefficient de trainée d'une goutte par rapport au nombre de Reynolds.

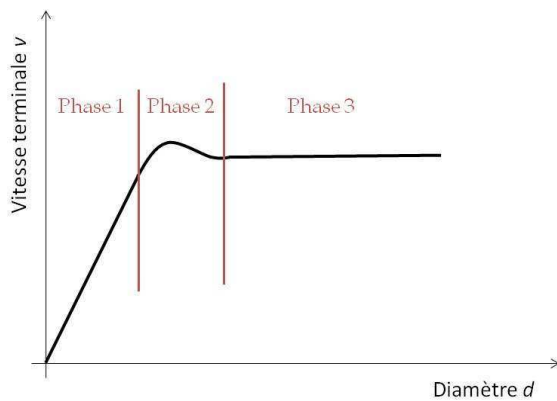


Figure I.19 : Evolution de la vitesse d'une particule fluide isolée dans un liquide

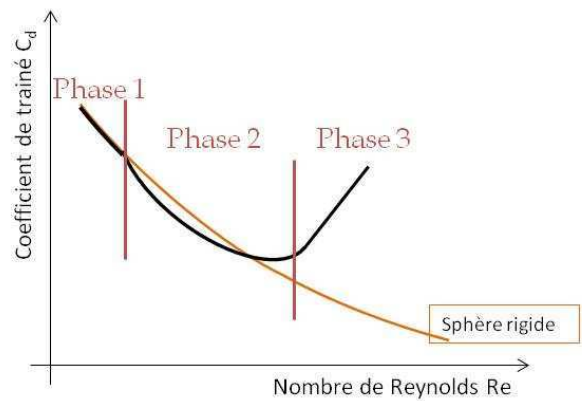


Figure I.20 : Coefficient de trainée d'une particule fluide isolée dans un liquide (échelle logarithmique)

La Figure I.21 montre l'évolution des lignes de courants autour d'une demi-goutte pour des nombres de Reynolds croissants.

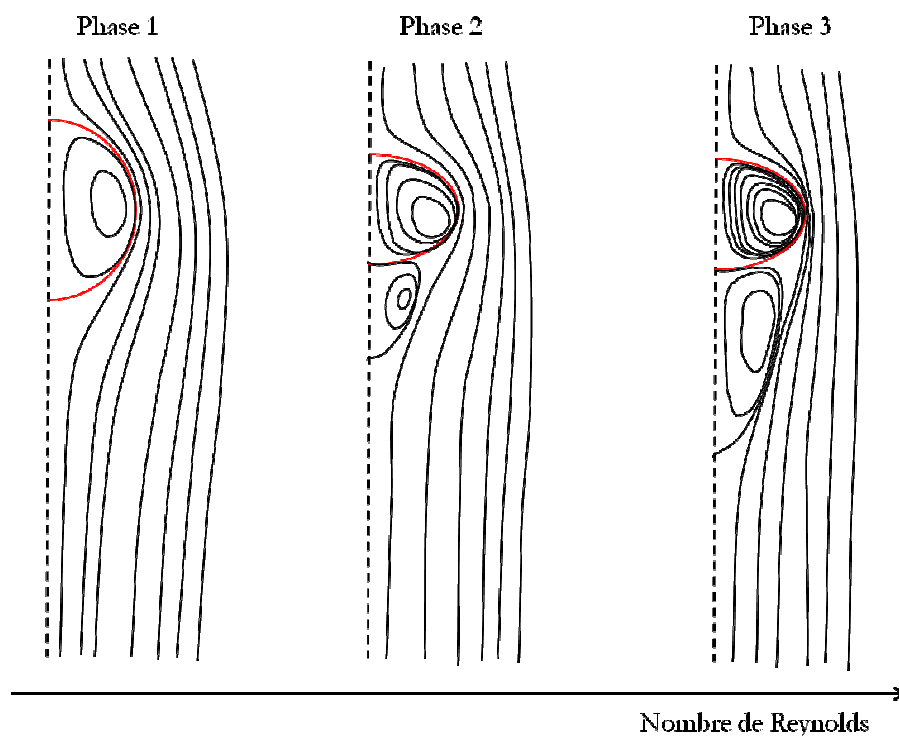


Figure I.21 : Lignes de courants autour d'une demi-goutte pour des nombres de Reynolds croissant (adapté de Feng et Michaelides, 2001)

On observe 3 phases dans ces trois figures :

- Dans la première phase, les gouttes sont assimilées à des particules solides sphériques. Cette situation correspond à de faibles nombres de Reynolds ou de faibles rapports de viscosité.
- Pour des valeurs supérieures (phase 2), un mouvement de surface dû aux contraintes visqueuses et une recirculation interne commencent à influencer la vitesse.
- Dans la phase 3, le comportement de la goutte s'écarte brusquement du modèle de la goutte sphérique. Cette différence intervient d'autant plus tôt que la tension interfaciale est faible. La goutte se déforme car la tension interfaciale ne compense plus les forces extérieures auxquelles elle est soumise. La vitesse finit par atteindre une valeur constante.

Dans les deux premières phases, la force de traînée dépend principalement de la viscosité et de la densité de la phase dispersée, et d'une éventuelle contamination par des tensioactifs (Loth, 2008). La majorité des systèmes étudiés dans la littérature est considérée contaminée, car il est difficile d'éliminer les contaminants tensio-actifs. Leur présence influence la vitesse des gouttes fluides, surtout lorsque le système présente un faible rapport de viscosité. En effet, les tensio-actifs, tout comme une importante différence de viscosité, agissent sur la surface des gouttes et réduisent les circulations internes, et la goutte peut être considérée rigide. Ainsi, dans un système contaminé, la force de traînée est plus importante que dans un système pur, les gouttes remontent moins vite et sont soumises à des oscillations irrégulières. Pour des tailles de gouttes élevées (phase 3), l'influence de la viscosité diminue et ce sont la

densité de la phase dispersée et la tension interfaciale qui influencent la vitesse de la goutte (Krishna *et al.*, 1959b, Krishna *et al.*, 1959a, Krishna *et al.*, 1961).

Alors que pour un écoulement laminaire ($Re < 1$), une solution analytique du coefficient de trainée issue de l'équation de Navier-Stokes existe (Hadamard, 1911, Rybczynski, 1911), pour des nombres de Reynolds plus importants, il faut utiliser des méthodes numériques ou des corrélations pour déterminer la vitesse terminale des gouttes isolées dans un système donné. On dénombre 3 types de corrélations :

- L'utilisation d'une corrélation graphique permet une première approximation de la vitesse (Grace *et al.*, 1976, Clift *et al.*, 1978). Cet abaque est établi autour de 3 nombres adimensionnels dont un seul dépend de la vitesse.
- Les corrélations empiriques et semi-empiriques permettant de calculer la vitesse d'une goutte en fonction de son diamètre (Figure I.19)
- Enfin la détermination indirecte de la vitesse en traçant le coefficient de trainée C_D en fonction du nombre de Reynolds (Figure I.20).

Les principales limites de ces deux derniers types de corrélations sont les restrictions de leur domaine de validité.

2.3.2. Analyse dimensionnelle

L'analyse adimensionnelle réalisée est basée sur le théorème de Vaschy-Buckingham (ou théorème des Pi). Ce dernier établit que toute grandeur physique représentant un phénomène en fonction de p variables indépendantes mesurées par q unités fondamentales peut être décrite par une fonction implicite de $p - q + 1$ nombres sans dimension (Lallemand, 2000). Dans cette étude, on dénombre trois unités fondamentales : la masse, la longueur et le temps.

La vitesse terminale de remontée des gouttes est une fonction du diamètre de la goutte (d), de la gravité (g), de la masse volumique de la phase continue (ρ_c), de la différence de masse volumique entre les deux liquides ($\Delta\rho$), des viscosités dynamiques des phases continue et dispersée (respectivement μ_c et μ_d) et de la tension interfaciale entre les deux liquides (σ) [I.18].

$$v_t = \varphi(d, g, \rho_c, \Delta\rho, \mu_c, \mu_d, \sigma) \quad \text{[I.18]}$$

Avec 7 variables et 3 unités fondamentales, on a 5 nombres adimensionnels ($\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5$) tels que :

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5) = 0 \quad \text{[I.19]}$$

Avec

$$\pi_1 = \frac{\rho_c d v}{\mu_c} \quad \text{[I.20]}$$

$$\pi_2 = \frac{gd^3\rho_c^2}{\mu_c^2} \quad [\text{I.21}]$$

$$\pi_3 = \frac{\Delta\rho}{\rho_c} \quad [\text{I.22}]$$

$$\pi_4 = \frac{\mu_d}{\mu_c} \quad [\text{I.23}]$$

$$\pi_5 = \frac{\sigma\rho_c d}{\mu_c^2} \quad [\text{I.24}]$$

Par combinaison de ces nombres, on retrouve 5 nombres adimensionnels (π'_1, \dots, π'_5) « connus » tels que :

$$\pi'_1 = \pi_1 = \frac{\rho_c dv}{\mu_c} = Re \quad [\text{I.25}]$$

$$\pi'_2 = \frac{\pi_2\pi_3}{\pi_5} = \frac{gd^2\Delta\rho}{\sigma} = Eo \quad [\text{I.26}]$$

$$\pi'_3 = \frac{\pi_2\pi_3}{\pi_5^3} = \frac{g\mu_c^4\Delta\rho}{\rho_c^2\sigma^3} = Mo \quad [\text{I.27}]$$

$$\pi'_4 = \pi_4 = \frac{\mu_d}{\mu_c} = \kappa \quad [\text{I.28}]$$

$$\pi'_5 = \frac{\pi_2\pi_3}{\pi_1^2} = \frac{\Delta\rho gd}{\rho_c v^2} = \frac{3}{4}C_D \quad [\text{I.29}]$$

- π'_1 est le nombre de Reynolds qui caractérise le rapport des forces d'inertie et des forces de viscosité du liquide en écoulement. Il caractérise la nature du régime de l'écoulement en sortie de brèche ou autour de la goutte (plus le nombre de Reynolds est élevé, plus l'écoulement sera turbulent).
- π'_2 est le nombre d'Eötvös, également appelé nombre de Bond, correspond au rapport des forces de gravité et de tension de surface. Il caractérise la forme des bulles ou gouttes se déplaçant dans un fluide.
- π'_3 est le nombre de Morton pour un système liquide-liquide. Il caractérise également la forme des gouttes dans un fluide et présente l'intérêt de ne dépendre que des propriétés des fluides mis en jeu et de la gravité.
- π'_4 représente le rapport de viscosité du système.
- π'_5 est le coefficient de traînée de la goutte qui caractérise le rapport des forces de gravité sur les forces d'inertie. Il quantifie la force s'opposant au déplacement de la goutte.

Il est donc possible d'utiliser une combinaison de ces nombres pour décrire l'hydrodynamique de remontée des gouttes.

2.3.3. Corrélation graphique

La corrélation graphique de Grace permet de déterminer la forme et la vitesse des bulles et gouttes en mouvement dans un liquide (Grace, 1973, Grace *et al.*, 1976). Les données expérimentales de près de 150 systèmes liquide-liquide différents issues de 16 auteurs ont été utilisées. De plus, Smolianski et al (Smolianski *et al.*, 2008) ont retrouvé cet abaque par analyse CFD (Computational Fluid Dynamics).

Cet abaque représente le nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour différents nombres de Morton des gouttes (Figure I.22). Il est ainsi possible de déterminer le nombre de Reynolds, et donc la vitesse terminale de remontée d'une goutte, à partir des propriétés physico-chimique du système étudié au travers des nombres d'Eötvös et Morton. Cependant, cette corrélation présente une triple échelle logarithmique, ce qui peut entraîner des imprécisions sur la vitesse obtenue.

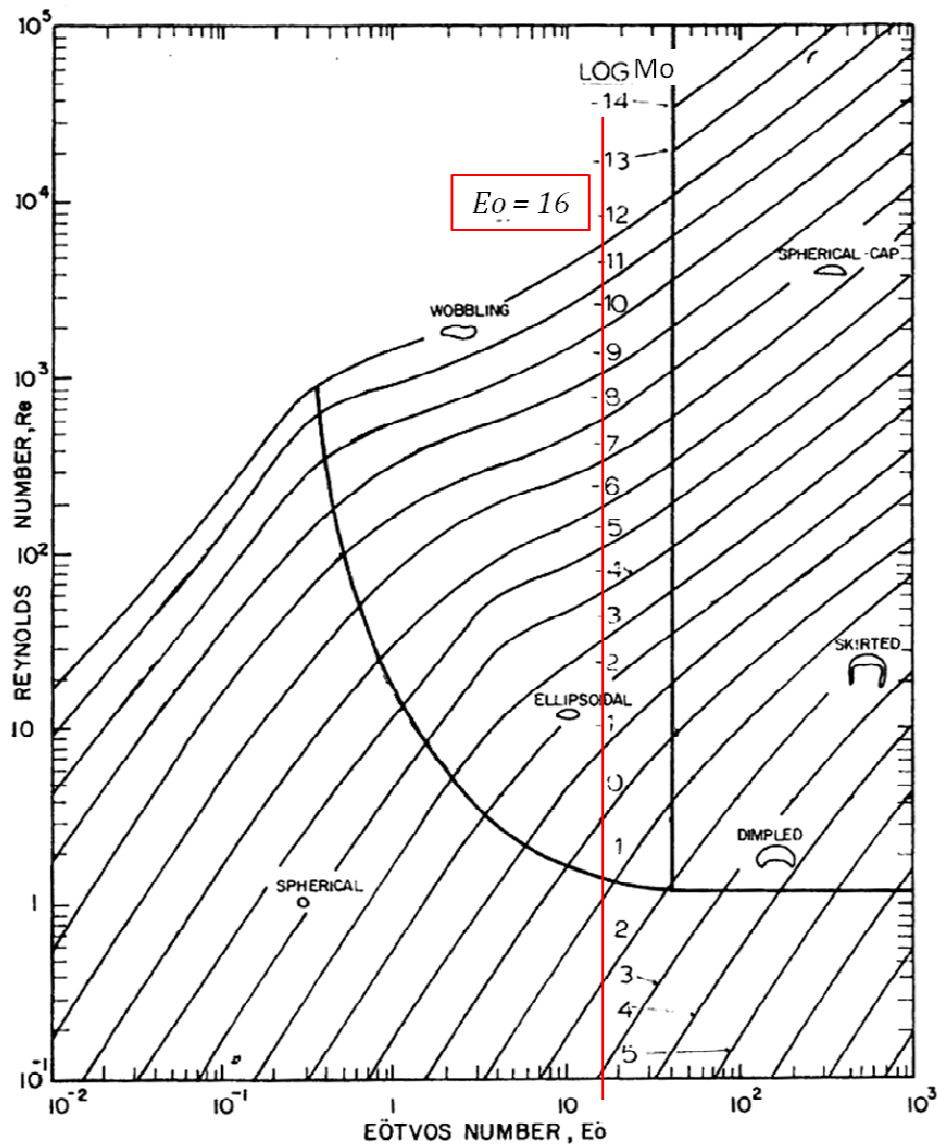


Figure I.22 : Corrélation graphique du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour les bulles et gouttes dans un liquide (adaptée de Grace, 1976)

Cet abaque présente des relations pouvant être utilisées indifféremment pour des bulles et des gouttes. Cependant, Clift *et al* (1978) définit un diamètre de fragmentation pour les gouttes [I.15] en relation avec le nombre d'Eötvös [I.30]. Les gouttes (liquides) ne peuvent donc prendre que 3 formes : une sphère, un ellipsoïde (de révolution) ou un ovoïde inégal.

Pour $\kappa = \frac{\mu_d}{\mu_c} > 0,5$

$$d_{frag} \approx 4 \sqrt{\frac{\sigma}{g\Delta\rho}} \quad [I.15]$$

$$Eo_{frag} = \frac{g\Delta\rho d_{frag}^3}{\sigma} \approx 16 \quad [I.30]$$

2.3.4. Corrélations directes

Les corrélations empiriques définissant la vitesse d'une goutte sont nombreuses, mais elles sont toutes très similaires. La plus utilisée est celle de Grace (1976) reprise dans l'ouvrage de Clift *et al* (1978). Ce modèle a été bâti avec les mêmes données expérimentales que la corrélation graphique et dérive des corrélations de Hu et Kintner et de celle de Johnson et Braida (Hu et Kintner, 1955, Johnson et Braida, 1957). Elle est définie pour des gouttes sphériques et ellipsoïdales telle que :

$$\begin{aligned} \text{Pour} \quad & Mo < 10^{-3}; Eo < 40; Re > 0,1 \\ & v = \frac{\mu_c}{\rho_c d} Mo^{-0.149} (J - 0,857) \end{aligned} \quad [I.31]$$

$$\text{Avec} \quad \begin{cases} J = 0,94H^{0,757} & 2 < H \leq 59,3 \\ J = 3,42H^{0,441} & H > 59,3 \end{cases} \quad [I.32]$$

$$\text{Et} \quad H = \frac{4}{3} Eo Mo^{-0.149} \left(\frac{\mu_c}{\mu_w} \right)^{-0,14} \quad \text{avec } \mu_w = 0,9 \text{ mPa.s} \quad [I.33]$$

Pour les données expérimentales utilisées par Grace (1976), l'écart moyen entre la mesure et la prédiction de la vitesse terminale est de 15% pour $H \leq 59,3$ et 11% pour $H > 59,3$ [I.33].

2.3.5. Corrélations indirectes

Contrairement aux corrélations donnant directement la vitesse des gouttes, la plupart des corrélations permettant de calculer le coefficient de traînée s'appliquent aux gouttes sphériques. Les premières études ont porté sur le cas d'une sphère rigide isolée et montrent qu'il est dépendant du nombre de Reynolds.

La courbe noire sur la Figure I.24 présente le coefficient de trainée d'une sphère rigide isolée en fonction du nombre de Reynolds. Cette courbe est issue de données expérimentales rassemblées par Schlichting (Schlichting *et al.*, 1979). Dans la pratique, le coefficient de trainée est défini par la relation de Schiller et Naumann [I.34] (Schiller et Naumann, 1933).

$$\begin{cases} C_D = \frac{24}{Re}(1 + 0.15 \cdot Re^{0.687}) & Re < 10^3 \\ C_D = 0,44 & Re > 10^3 \end{cases} \quad \text{[I.34]}$$

Pour une sphère fluide en régime laminaire, Hadamard et Rybczynski proposent une solution analytique dépendant du rapport des viscosités ($\kappa = \mu_d/\mu_c$) [I.35].

$$C_D = \frac{8}{Re} \left(\frac{3\kappa + 2}{\kappa + 1} \right) \quad Re < 1 \quad \text{[I.35]}$$

Pour des nombres de Reynolds supérieurs à 1, Feng et Michaelides (Feng et Michaelides, 2001) utilisent une méthode numérique pour résoudre les équations de Navier-Stokes et proposent des corrélations de coefficient de trainée [I.36] pour $5 < Re \leq 1000$. Celles-ci dépendent également du rapport de viscosité κ .

$$\begin{cases} C_D(Re, \kappa) = \frac{2 - \kappa}{2} C_D(Re, 0) + \frac{4\kappa}{6 + \kappa} C_D(Re, 2) & 0 \leq \kappa \leq 2 \\ C_D(Re, \kappa) = \frac{4}{\kappa + 2} C_D(Re, 2) + \frac{\kappa - 2}{\kappa + 2} C_D(Re, \infty) & 2 \leq \kappa \leq \infty \end{cases} \quad \text{[I.36]}$$

Avec

$$C_D(Re, 0) = \frac{48}{Re} \left(1 + \frac{2,21}{\sqrt{Re}} - \frac{2,14}{Re} \right)$$

$$C_D(Re, 2) = 17,0 Re^{-2/3}$$

$$C_D(Re, \infty) = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{1}{6} Re^{2/3} \right)$$

Cette corrélation s'applique pour des gouttes sphériques, or d'après l'abaque de Grace (Figure I.22), il faut que une des deux conditions suivantes soient respectées : $Re < 1$ ou $Eo < 0,2$. Feng et Michaelides étendent la validité de la corrélation à $Eo < 0,4$ pour $5 < Re \leq 1000$.

Dernièrement Bozzano et Dente (Bozzano et Dente, 2009) ont proposé une corrélation pour des gouttes non sphériques en définissant le coefficient de trainée par le produit d'un facteur de déformation (Def) et un facteur de friction (f). Les gouttes sont supposées être la superposition de 2 semi-sphéroïdes (Figure I.23).

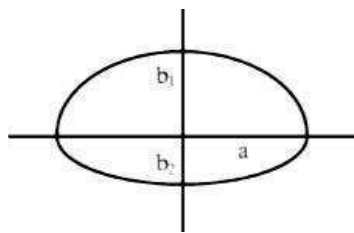


Figure I.23 : Forme de la particule fluide telle que définie par Bozzano et Dente (2009) avec E_A , E_{B1} , E_{B2} les grand et petits demi-axes de la particule

$$C_D = Def \cdot f$$

Avec

$$Def = \left(\frac{2E_A}{d}\right)^2 = \frac{10 \left(1 + 1,3Mo^{\frac{1}{6}}\right) + 3,1Eo}{10 \left(1 + 1,3Mo^{\frac{1}{6}}\right) + Eo}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} f = \frac{48}{Re} \frac{\sqrt{1 + 0,25Re}}{\sqrt{1 + 0,25Re} + 1} \times \frac{\frac{3}{2} + \frac{\mu_c}{\mu_d}}{1 + \frac{\mu_c}{\mu_d}} \times \frac{1 + 12Mo^{\frac{1}{3}}}{1 + 36Mo^{\frac{1}{3}}} + 0,45 \quad f_\infty < 0,45 \\ f = \frac{48}{Re} \frac{\sqrt{1 + 0,25Re}}{\sqrt{1 + 0,25Re} + 1} \times \frac{\frac{3}{2} + \frac{\mu_c}{\mu_d}}{1 + \frac{\mu_c}{\mu_d}} \times \frac{1 + 12Mo^{\frac{1}{3}}}{1 + 36Mo^{\frac{1}{3}}} + 0,9 \frac{Eo^{\frac{3}{2}}}{1,4 \left(1 + 30Mo^{\frac{1}{6}}\right) + Eo^{\frac{3}{2}}} \quad f_\infty \geq 0,45 \end{array} \right. \quad [I.37]$$

Avec

$$f_\infty = 0,9 \frac{Eo^{\frac{3}{2}}}{1,4 \left(1 + 30Mo^{\frac{1}{6}}\right) + Eo^{\frac{3}{2}}}$$

La Figure I.24 présente une synthèse de toutes les corrélations de coefficients de trainée précédentes. On peut remarquer qu'elles sont dans l'ensemble très proches (malgré l'échelle logarithmique) exceptée la corrélation de Bozzano et Dente (2009), la seule pour des gouttes non sphériques. Cette dernière remarque peut être justifiée par une valeur de la trainée plus importante. Ceci peut s'expliquer par les valeurs du maître-couple des ellipses plus importantes que celle d'une sphère. De plus, aucun des modèles de coefficient de trainée n'atteint de vitesse constante (phase 3 - Figure I.20), seule la corrélation directe de vitesse de Clift et al. (1978) montre cette phase.

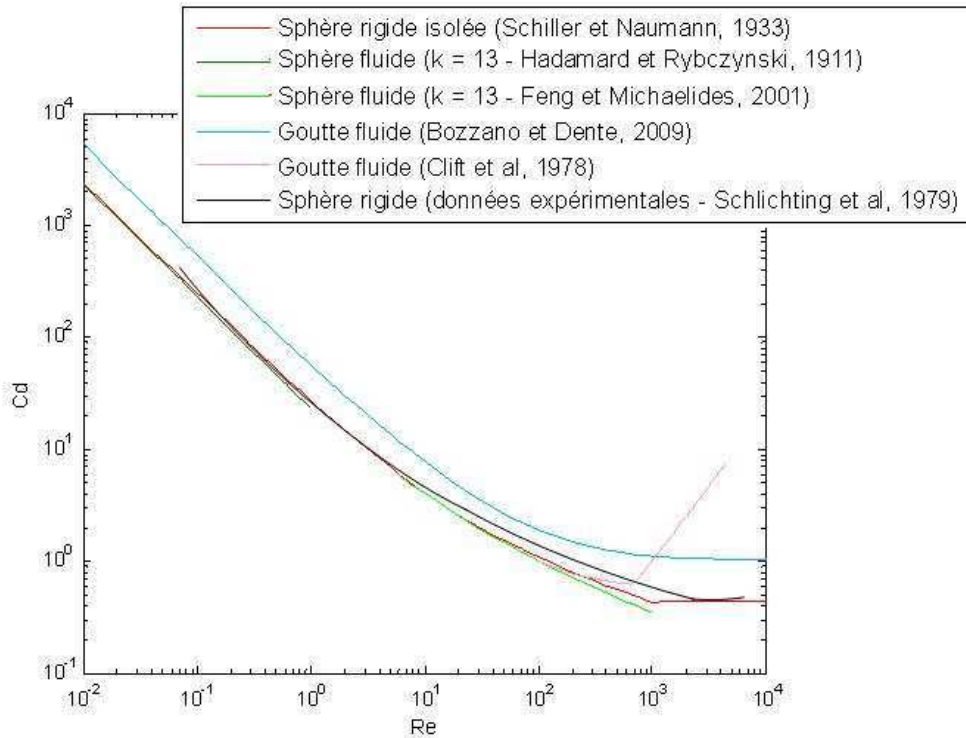


Figure I.24 : Comparaison des coefficients de trainée en fonction du nombre de Reynolds

Les corrélations précédentes étant données pour une goutte isolée, il est intéressant pour la suite de l'étude d'étudier un train de goutte. Ce type d'écoulement est représenté par des gouttes alignées, dont l'écart entre elles doit être de 100 fois le diamètre des gouttes pour que celles-ci n'interagissent pas entre elles et puissent être considérées isolées (déterminé pour des sphères, Rowe et Henwood, 1961).

Pour des gouttes dans un écoulement dispersé, c'est-à-dire en amas, on définit le coefficient de trainée en fonction du nombre de Reynolds et de la fraction volumique de la phase dispersée α (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Coefficient de trainée pour des gouttes dans un écoulement dispersé

Coefficient de trainée	Domaine de validité	Auteur
$C_D = \frac{24}{Re_m} (1 + 0,1Re_m^{0,75})$ $Re_m = \frac{\rho_c d v}{\mu_m}$ $\mu_m = \mu_c (1 - \alpha)^{-2,5 \frac{\mu_d + 0,4\mu_c}{\mu_d + \mu_c}}$	- Régime visqueux (régime non-déformé pour les gouttes liquides) - $0 \leq \alpha \leq 0,95$	Ishii et Zuber, 1979
$C_D = (1 + 4,56\alpha^{0,73}) \left(0,53 + \frac{24}{Re} \right)$	- $0,16 \leq Re \leq 3169$ - $0,01 \leq \alpha \leq 0,76$	Kumar et Hartland, 1985
$C_D = (e^{2,10\alpha} + \alpha^{0,249}) \frac{24}{Re} (1 + 0,15Re^{0,687})$	- $0,001 \leq Re \leq 1000$	Rusche et Issa, 2000

2.4. Perte de volume des produits chimiques solubles

2.4.1. Théorie du transfert de matière à une interface

La masse des gouttes d'un composé soluble va évoluer au cours de la remontée dans la colonne d'eau. Cette modification de masse est due au transfert de matière entre la goutte de produit pur et l'eau environnante. Elle peut être positive ou négative, ou même nulle si deux espèces sont transférées de manière opposée mais égale en masse. Le transfert de matière entre deux phases est classiquement étudié dans le cadre du transfert gaz-liquide (absorption ou désorption) et du transfert liquide-liquide (extraction liquide-liquide). Dans ce dernier cas, le système est ternaire : un composé est transféré d'une phase à l'autre phase, ces deux phases étant supposées totalement non miscibles.

Il a été mis en évidence que le transport de matière est régi par deux mécanismes : le transfert par diffusion moléculaire et le transfert convectif (engendré par le mouvement des gouttes). Il a été montré que ce second transfert est nettement prépondérant par rapport au premier car il est beaucoup plus rapide. Plusieurs modèles ont été développés pour formuler le transfert de matière :

- La théorie du double film, proposée par Whitman (Lewis et Whitman, 1924). Ce modèle considère que la résistance au transfert de masse se situe pour chaque phase dans une couche mince de part et d'autre de l'interface.
- La théorie de la pénétration de Higbie (Higbie, 1935) suggère que le transfert de matière est dû au renouvellement du fluide à l'interface par les turbulences. Pour une période donnée, le problème est traité comme un transfert de matière en régime transitoire. Danckwerts (Danckwerts, 1951) modifie cette approche en introduisant une notion de distribution de temps de séjour des éléments de fluide se renouvelant à l'interface. Il s'agit de la théorie du renouvellement de l'interface.
- En 1958, Toor et Marchello (Toor et Marchello, 1958) proposent une expression plus générale, la théorie de pénétration de films, qui montre que les deux expressions précédentes sont des cas limites de leur théorie générale.

La théorie du double film est la plus utilisée malgré la grossièreté du concept, car la formulation mathématique est simple et les résultats sont concordants avec ceux des modèles plus complexes. Elle considère donc qu'il existe, dans chaque phase au voisinage de l'interface, un film immobile dans lequel se localise une résistance au transfert de matière. Le transfert de matière dans ces films est supposé être diffusif. Les concentrations à l'extérieur des films sont supposées homogènes et égales à une valeur de référence (nulle par exemple). La théorie du double film énonce que le coefficient de transfert de matière k dans une phase est inversement proportionnel à l'épaisseur de film δ ($k = D/\delta$ avec D le coefficient de diffusion). Pour une espèce unique migrant d'une phase dispersée à une phase continue, on définit les grandeurs suivantes (Figure I.25):

- C_a : concentration de l'espèce migrante dans le milieu amont (phase dispersée)

- C_d^i : concentration de l'espèce migrante à l'interface, coté phase dispersée
- C_c^i : concentration de l'espèce migrante à l'interface, coté phase continue
- C_c : concentration de l'espèce migrante dans le milieu aval (phase continue).

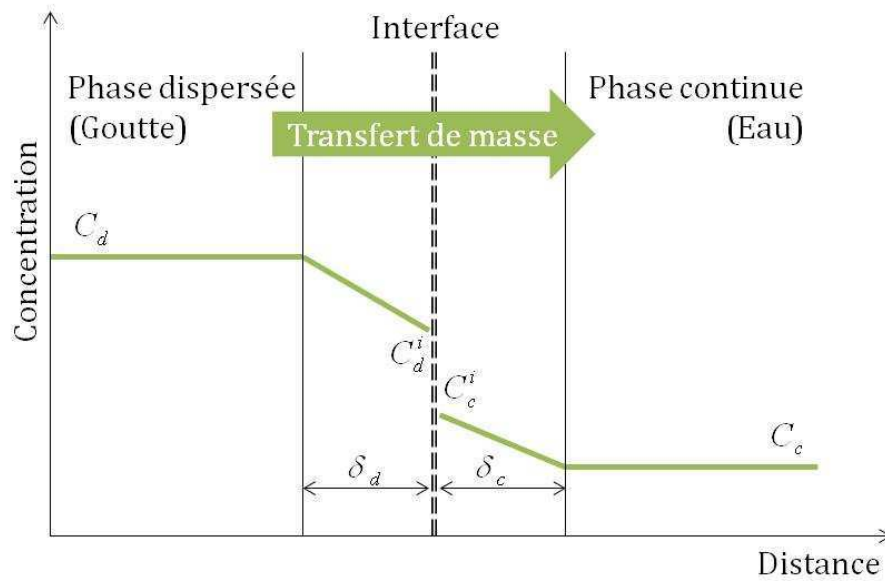


Figure I.25 : Représentation du transfert de matière entre deux phases liquides, modèle du double film

Il existe une relation d'équilibre qui lie les concentrations à l'interface dans les deux phases. La concentration d'équilibre dans la phase continue C_c^* répond à l'équation [I.38].

$$C_c^* = \frac{C_d}{m} \quad \text{[I.38]}$$

A l'interface, les grandeurs C_d^i et C_c^i sont supposées répondre à l'équilibre thermodynamique de partage et sont donc liées par l'équation [I.39]. Selon les concentrations et la nature électrolytique des espèces, m peut être constant ou non.

$$mC_c^i = C_d^i \quad \text{[I.39]}$$

Ainsi, coté phase dispersée, le transfert de matière s'écrit :

$$J = \frac{D}{\delta_d} (C_d - C_d^i) = k_d (C_d - C_d^i) \quad \text{[I.40]}$$

Coté phase continue, le transfert de matière s'écrit :

$$J = k_c (C_c^i - C_c) \quad \text{[I.41]}$$

Les grandeurs C_d^i et C_c^i sont des inconnues et rendent les corrélations de transfert de matière inutilisables. Il est préférable d'utiliser une approche globale liant le transfert de matière à la concentration dans la phase dispersée C_d et la concentration maximale thermodynamique C_d^* .

$$J = \frac{k_c}{m} (mC_c^i - mC_c) = \frac{k_c}{m} (C_d^i - C_d^*) \quad [\text{I.42}]$$

Par soustraction des équations [I.40] et [I.42], on obtient la relation [I.43] liant le coefficient de transfert de masse global (K) aux transferts dans chaque phase.

$$J = K_d(C_d - C_d^*) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{K_d} = \frac{m}{k_c} + \frac{1}{k_d} \quad [\text{I.43}]$$

De la même manière, on peut exprimer le transfert de matière par rapport à la phase continue :

$$J = K_c(C_c - C_c^*) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{m.k_d} \quad [\text{I.44}]$$

La perte de masse m de la phase dispersée peut donc être déduite à l'aide de la surface interfaciale S [I.45]. Pour un système à trois composantes (une phase dispersée, une phase continue et une espèce transférée d'une phase à l'autre), le bilan de masse s'écrit selon l'équation [I.46] :

$$\frac{dm}{dt} = J.S \quad [\text{I.45}]$$

$$-\frac{\pi d(C_d d^3)}{6} \frac{d}{dt} = K_d \pi d^2 (C_d - C_d^*) \quad [\text{I.46}]$$

2.4.2. Analyse dimensionnelle

De façon identique au paragraphe 2.3.2, une analyse adimensionnelle basée sur le théorème de Vaschy-Buckingham a été réalisée.

Le coefficient de perte de masse (k) d'une goutte est une fonction du coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce (D), du diamètre de la goutte (d), de ces propriétés physico-chimiques (masse volumique ρ , et viscosité μ) et de sa vitesse (v) [I.47].

$$k = \varphi(D, d, \rho, \mu, v) \quad [\text{I.47}]$$

Avec 5 variables et 3 unités fondamentales, on a 3 nombres adimensionnels (π_1, π_2, π_3) tel que :

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = 0 \quad [\text{I.48}]$$

Avec

$$\pi_1 = \frac{dk}{D} = Sh \quad [\text{I.49}]$$

$$\pi_2 = \frac{\mu}{\rho D} = Sc \quad [I.50]$$

$$\pi_3 = \frac{vd}{D} = Pe = Re.Sc \quad [I.51]$$

- π_1 est le nombre de Sherwood. Il caractérise le transfert de masse. Il est défini comme le rapport entre le transfert total de masse et le transfert par diffusion.
- π_2 est le nombre de Schmidt. Il représente le rapport entre la viscosité et la diffusivité massique. Il compare le transport par diffusion de quantité de mouvement et le transport par diffusion moléculaire et dépend uniquement des propriétés du fluide.
- π_3 est le nombre de Péclet. Il caractérise le rapport du transfert par convection sur le transfert par diffusion.

Une combinaison de ces nombres permet donc de décrire la perte de masse des gouttes durant leur remontée dans la colonne d'eau.

2.4.3. Coefficients de transfert de matière

De nombreux coefficients de transfert de matière peuvent être trouvés dans la littérature. Kumar (Kumar et Hartland, 1999) proposent une revue synthétique des différents travaux de la littérature. Le transfert de matière dépend du comportement de la goutte et de la nature hydrodynamique de l'écoulement du fluide autour de celle-ci. En effet, la goutte peut présenter deux comportements distincts :

- Modification de forme : la goutte peut être considérée rigide ou oscillante;
- Dynamique dans la goutte : la goutte peut être considérée comme stagnante ou circulante (mouvements convectifs dans la goutte).

L'écoulement autour de la goutte peut suivre différents comportements tels que décrit dans la partie hydrodynamique.

Le comportement de la goutte et de l'écoulement autour de celle-ci dépendent des propriétés physico-chimiques des fluides mais aussi de la taille de goutte et de sa vitesse relative. Les critères définissant le comportement sont décrits par le nombre de Reynolds, le nombre de Schmidt, le ratio des viscosités. Seules les corrélations applicables à cette étude sont présentées dans les parties suivantes.

2.4.3.1. Coefficient de transfert de matière dans la phase continue pour une goutte isolée

Le Tableau I.6 présente les corrélations relatives au transfert de matière local coté phase continue.

Tableau I.6 : Corrélations relatives au transfert de matière local coté phase continue

Corrélation	Domaine d'application	Référence
$Sh_c = -126 + 1,8Re^{0,5}Sc_c^{0,42}$	$8 < Re < 800$	Garner <i>et al.</i> , 1959
$Sh_c = -178 + 3,62Re^{0,5}Sc_c^{1/3}$	$50 < Re < 800$	Thorsen et Terjesen, 1962
$Sh_c = Sh_{c,rigid}(0,281 + 1,615C_1 + 3,73C_1^2 - 1,874C_1^3)$ $Sh_{c,rigid} = 2 + 0,463Re^{0,484}Sc_c^{0,339} \left(\frac{dg^{\frac{1}{3}}}{D_c^{\frac{2}{3}}} \right)^{0,072}$ $C_1 = Re^{\frac{1}{8}} \kappa^{-\frac{1}{4}} \left(\frac{v\mu_c}{\sigma} \right)^{\frac{1}{6}}$		Hughmark, 1967
$Sh_c = 2 + 0,0511Re^{0,724}Sc_c^{0,70}$	$4 < Re < 1000$ $130 < Scc < 23600$	Brauer, 1971
$Sh_c = 1 + 0,724Re^{0,48}Sc_c^{1/3}$	$100 < Re < 2000$ $Scc > 200$	Clift <i>et al.</i> , 1978

2.4.3.2. Coefficient de transfert de matière dans la phase dispersée pour une goutte isolée

Le Tableau I.7 présente deux corrélations relatives au transfert de matière local coté phase dispersée. Etant donné que la phase dispersée s'appauvrit en composé, le coefficient de transfert de matière est une fonction du temps.

Tableau I.7 : Corrélations relatives au transfert de matière local coté phase dispersée

Corrélation	Domaine d'application	Référence
$k_d = -\frac{d}{6t} \ln \left[\frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} B_n^2 \exp \left(-\frac{64\lambda_n D_d t}{d^2} \right) \right]$ Avec B_n et λ_n des coefficients expérimentaux	Pas de résistance externe au transfert de matière	Kronig et Brink, 1950
$Sh_d = 31,4 \left(\frac{4D_d t}{d^2} \right)^{-0,338} \left(\frac{dv^2 \rho_c}{\sigma} \right)^{0,371} Sc_d^{-0,125}$	Pas de résistance externe au transfert de matière	Skelland et Wellek, 1964

2.4.3.3. Coefficient de transfert de matière pour un amas de goutte

Lors d'un écoulement de gouttes en amas, les corrélations précédentes restent employables à condition :

- De remplacer la vitesse de remontée de goutte par une vitesse de glissement entre la phase dispersée et la phase continue ;
- D'utiliser un diamètre moyen de distribution de gouttes au lieu du diamètre de goutte.

2.4.4. Equation de Setschenow

Les diagrammes d'état liquide-liquide-solide (ternaire) présentés dans le paragraphe 2.1.1 (La solubilité) pour le butanol sont établis expérimentalement. Ils ne sont donc disponibles que si les produits ont fait l'objet d'une étude publiée à ce sujet. Les relations précédentes, dépendant des limites de solubilité des trois espèces, ne peuvent être appliquées.

Les effets d'un sel dissout dans une solution peuvent être décrits par l'équation de Setschenow ([I.52] - Setschenow, 1889). Cette équation permet une approche simple de la solubilisation en eau de mer dans un contexte opérationnel.

$$\log \frac{S}{S_{eau}} = -K_S C_S \quad [I.52]$$

Avec S et S_{eau} les solubilités du soluté dans la solution salée et dans l'eau respectivement, C_S la concentration molaire de la solution salée et K_S est la constante de Setschenow. Ainsi, si K_S est positive, la solubilité diminue avec la salinité, cet effet est appelé « salting-out ». Dans de rares cas, la solubilité peut augmenter avec la salinité (« salting-in »), et K_S est négative. Cette constante dépend de la nature du soluté, du solvant, du sel et de la température.

Xie (Xie *et al.*, 1997) propose une corrélation simple pour déterminer cette constante [I.53].

$$K_S = \phi V_H \quad [I.53]$$

Avec $\phi = 0,0018$ une constante déterminée expérimentalement pour de l'eau salée au chlorure de sodium, eau de mer artificielle et naturelle, et V_H le volume molaire (cm^3/mol) de Le Bas (Le Bas, 1915 dans Poling *et al.*, 2001). Ce dernier paramètre est calculé par une méthode additive dont les contributions sont données dans le Tableau I.8.

Tableau I.8 : Contribution pour le calcul du volume molaire par la méthode de le Bas (Poling *et al.*, 2001)

Eléments	Contribution
Carbone	14,8
Hydrogène	3,7
Oxygène	7,4
Dans les esters et éthers méthylique	9,1
Dans les esters et éthers d'éthylique	9,9
Dans les esters et éthers supérieurs	11,0
Dans les acides	12,0
Lorsqu'il est avec S, P ou N	8,3
Nitrogène	
Doublement lié	15,6
Dans amines primaires	10,5
Dans amines secondaires	12,0
Brome	27,0
Chlore	24,6
Fluor	8,7
Iode	37,0
Soufre	25,6
Anneau, trois chaînons	- 6,0
Quatre chaînons	- 8,5
Cinq chaînons	- 11,5
Six chaînons	- 15,0
Naphtalène	- 30,0
Anthracène	- 47,5

Ni (Ni *et al.*, 2000) propose une corrélation en fonction du coefficient de partage octanol/eau, $\log K_{ow}$. La relation [I.54] présente les coefficients déterminés expérimentalement pour du chlorure de sodium.

$$K_S = 0,039 \log K_{ow} + 0,117 \quad \text{[I.54]}$$

3. Conclusion

Le rejet de produits chimiques depuis une épave a été très peu étudié dans la littérature. Cependant, la séparation de cette problématique globale en différents axes permet de s'inspirer d'études existantes.

Ainsi, la vidange gravitaire à la brèche peut être décrite par la théorie de Bernoulli, mais le coefficient de décharge pour un rejet de liquide en milieu marin n'a pas fait l'objet de recherches spécifiques. De même, le transfert de matière d'un produit pur et soluble dans l'eau n'est pas étudié dans la littérature.

La détermination de la taille des gouttes suite à un rejet a été très étudiée dans les deux cas extrêmes des régimes de jet : c'est-à-dire la formation des gouttes à la brèche et l'atomisation. Entre ces deux régimes, les distributions de tailles de gouttes présentent deux tailles distinctes : les gouttes principales et les gouttes satellites. Ces dernières ne font l'objet d'aucune corrélation.

La vitesse de remontée des gouttes présente de nombreuses corrélations dans la littérature. Toutefois, il est rare que les auteurs prennent en compte la solubilité des produits.

Ainsi, la synthèse bibliographique a montré que certains phénomènes de la remontée de produits chimiques liquides et flottants sont très peu connus : le débit de rejet à la brèche d'un liquide dans un autre liquide et le transfert de matière d'une goutte de produit pur et soluble dans l'eau. Afin d'étudier expérimentalement ces points, deux types d'expérimentations ont été mises en place :

- l'injection goutte à goutte de produit dans une colonne d'eau,
- le rejet gravitaire de produit contenu dans un réservoir situé au fond d'une colonne d'eau.

Les premiers essais ont pour but d'étudier l'hydrodynamique et le transfert de matière d'une goutte de produit dans le cas le plus simple : la goutte isolée. Ces expérimentations permettent de vérifier l'adéquation des résultats de la bibliographie, issus d'un contexte industriel, dans le contexte de cette étude.

Le second type d'essais permet d'étudier le phénomène dans son ensemble : le débit de rejet à la brèche, la taille des gouttes formées et la vitesse de remontée des gouttes.

Chapitre II. Matériels et méthodes

L'étude expérimentale des phénomènes liés à la mécanique des fluides peut être réalisée de deux manières :

- Les méthodes intrusives (fil chaud, film chaud, thermocouples, fibres optiques immergées, capteurs de concentration...)
- Les méthodes non intrusives (méthodes optiques, ultrasoniques ...)

Les méthodes non intrusives telles que les moyens optiques présentent l'avantage de ne pas perturber les phénomènes. Or, les produits chimiques liquides ont très souvent un indice de réfraction proche de celui de l'eau, et sont donc transparents dans ce milieu. La visualisation directe par l'utilisation d'une simple caméra ne suffit donc pas à visualiser ces produits d'indice de réfraction proche de celui de l'eau. Une des solutions pourrait être de colorer le produit, mais cet ajout modifie les propriétés physico-chimiques du fluide, notamment à l'interface (tension interfaciale), entraînant des modifications du comportement des gouttes (Winnikow et Chao, 1966). Ainsi, afin de pouvoir visualiser le comportement de ces produits chimiques, plusieurs techniques optiques ont été mises en œuvre dans cette étude. Celles-ci sont basées sur le principe de mise en évidence des gradients d'indice de réfraction qui dévient les rayons lumineux.

La première partie de ce chapitre présente les moyens matériels et optiques mis en place pour ces expérimentations ainsi que les différentes campagnes d'essais réalisées. La seconde partie décrit les méthodes d'analyse des mesures réalisées.

1. Matériels et méthodes de mesures

1.1. Colonne d'eau

Deux colonnes d'eau ont été utilisées pour étudier les rejets de produits chimiques :

- La Colonne d'Expérimentations du *Cedre* (CEC)

La Colonne d'Expérimentations du *Cedre* (CEC -Figure II.1.a) a pour but d'étudier le comportement de bulles, de gouttes ou tout objet remontant ou sédimentant dans une colonne d'eau (Le Floch *et al.*, 2009). Il s'agit d'une colonne hexagonale de 3 mètres de haut et 1 m de diamètre pour un volume total de 2770 L. Quatre faces sont en verre et deux en inox. Elle peut être alimentée en eau douce ou en eau de mer. Afin de simuler un rejet, une canne d'injection pouvant être munie de buses de différents diamètres et ou formes peut être installé en haut ou en bas de la colonne. Cette colonne permet d'étudier l'évolution des gouttes sur près de 3 m de hauteur.

- La colonne de l'EMA

La colonne de l'EMA (CEMA -Figure II.1.b) est une colonne carrée de 50 cm de côté et 1,5 m de hauteur. Les quatre côtés sont en verre. Cette colonne, plus petite, a permis de mettre au point et de tester les différentes techniques optiques permettant de visualiser les produits chimiques transparents dans l'eau avant de les installer sur la CEC. Cette colonne a également permis de réaliser les premières expérimentations de rejet à la brèche.

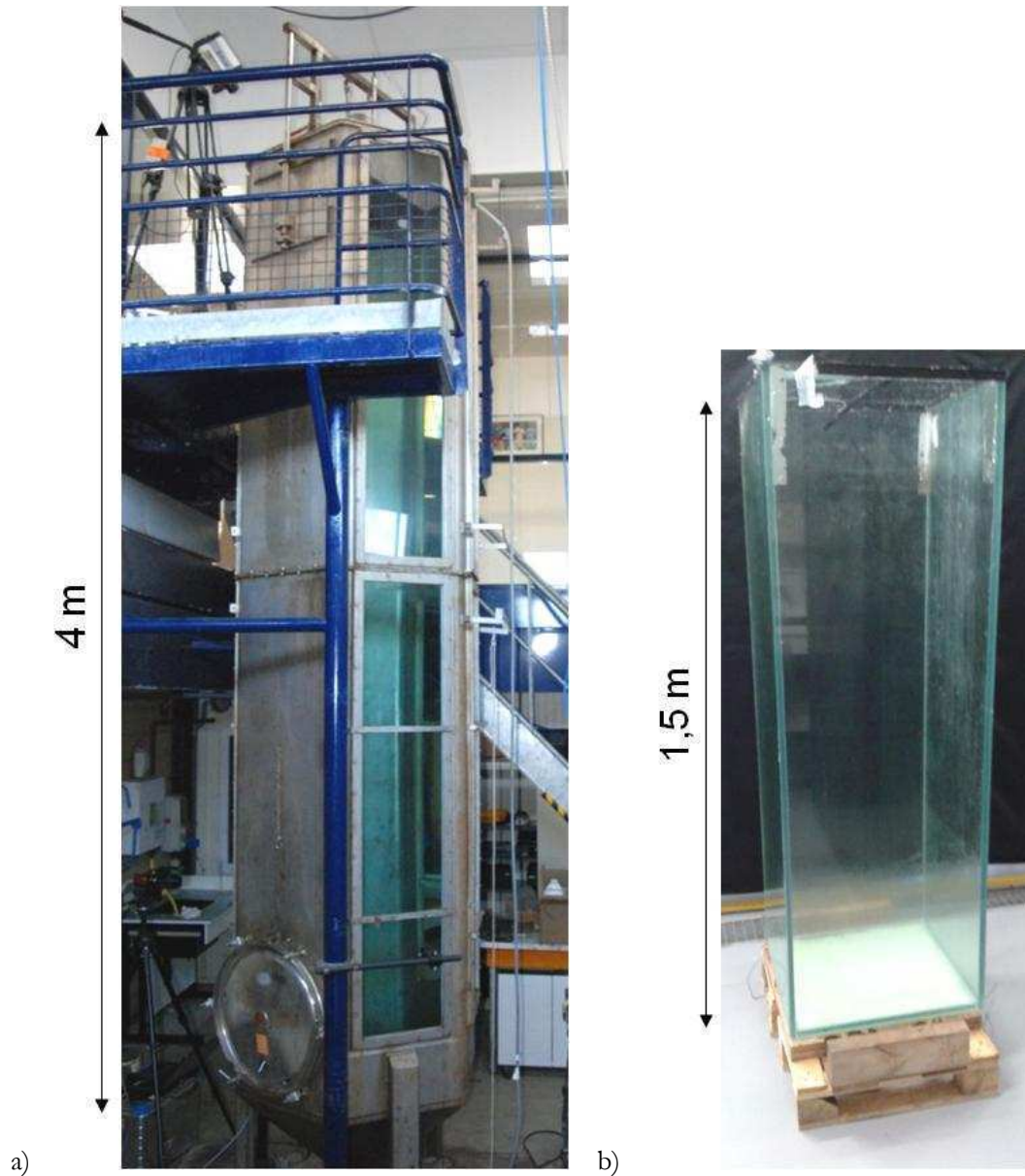


Figure II.1 : a) Colonne d'Expérimentations du Cedre ; b) Colonne de l'EMA

1.2. Système de rejet des liquides

1.2.1. Vidange gravitaire : « l'urne »

La vidange d'un produit liquide flottant issu de la cuve d'un navire correspond à un rejet gravitaire (sans vitesse d'éjection). Dans le but de représenter ce type de rejet dans la colonne d'eau, une boîte transparente comportant un système permettant la libération instantanée et passive du produit, a été immergée dans la CEC (Figure II.2).

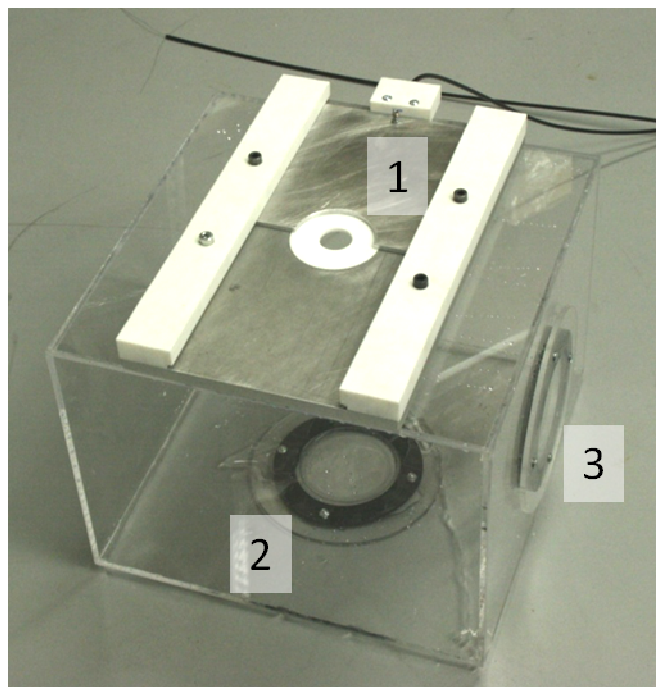
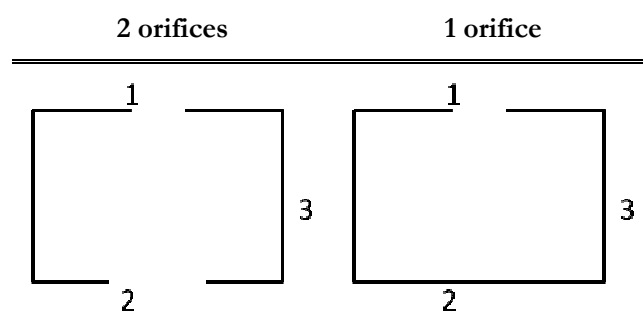


Figure II.2 : Urne permettant l'expérimentation de la vidange gravitaire dans la colonne d'eau

Cette boîte permet, en la retournant d'un quart de tour, de vidanger le liquide selon plusieurs configurations (horizontalement ou verticalement). Cette cuve est dotée de trois ouvertures (1, 2 et 3 sur la Figure II.2). La première ouverture est équipée d'une vanne à guillotine qui peut être actionnée par un système de câble. Les deux autres ouvertures permettent de réaliser les scénarios de vidange de cuve à plusieurs orifices. Le Tableau II.1 présente les 2 configurations de vidange de cette urne réalisées dans cette étude.

Tableau II.1 : Les 2 configurations de vidange du réservoir



Ce dispositif permet par ailleurs de tester différentes géométries de brèches en faisant varier la forme et la taille de l'ouverture principale (1 sur la Figure II.2). Dans le cadre de cette étude, cinq orifices circulaires (6, 13, 20, 30, 40, 60 mm de diamètre) et trois orifices rectangulaires (70x10, 70x20 et 70x30 mm) ont été testés (Figure II.3).

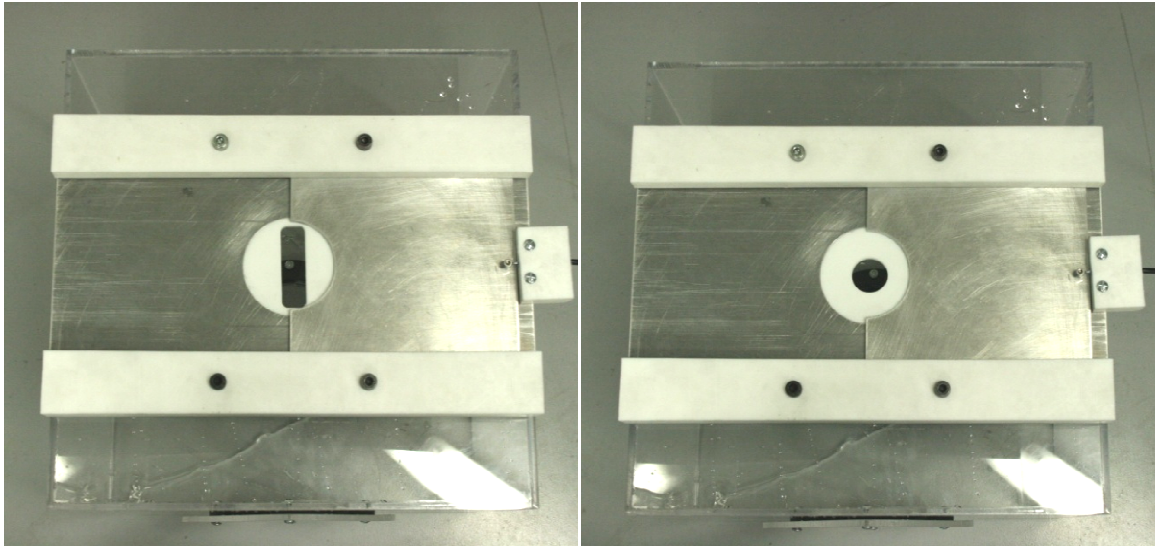


Figure II.3 : Différents types d'orifices testés sur la boîte

Afin de quantifier l'évolution de la masse de produit rejeté durant la vidange, le réservoir est suspendu à une balance (précision : 5 g) dont la fréquence d'échantillonnage a été fixée à 5 Hz.

1.2.2. Injection pour des trains de gouttes isolées

Afin d'étudier le comportement d'une goutte isolée dans la colonne d'eau, un rejet de type goutte à goutte a été réalisé au moyen de la canne d'injection et d'une pompe à engrenage (ISMATEC-IP 65 MCP-Z process permettant d'injecter les produits chimiques à un débit régulier et défini.

Cette canne mesure 40 cm de long et permet l'injection en bas et au centre de la colonne (Figure II.4). Différentes buses dont les diamètres internes varient de 3 à 8 mm ont été utilisées durant les différentes campagnes d'essais (Figure II.5).



Figure II.4 : Canne d'injection



Figure II.5 : Buse d'injection

Durant les essais, la masse de produit injecté dans la colonne est mesurée au moyen d'une balance. Ce dispositif permet in fine de déterminer le débit moyen de produit alimentant la pompe, c'est-à-dire la masse de produit injecté.

1.3. *Choix des produits chimiques utilisés*

La sélection des produits chimiques a été réalisée suivant différents critères et à partir d'une combinaison d'études antérieures :

- le « top 100 » du projet HASREP (HASREP, 2005) identifie les produits nocifs les plus transportés entre les ports européens en Atlantique, Manche et en Méditerranée, mettant en avant le critère de trafic.
- les produits ayant déjà fait l'objet d'un déversement accidentel sont étudiés afin de compléter le retour d'expérience existant. Mamaca et al. (Mamaca *et al.*, 2009) ont réalisé une étude sur une cinquantaine d'accidents impliquant des produits chimiques transportés en vrac en mer.
- La dangerosité des produits est prise en compte au travers de l'analyse des risques associés au transport par voie maritime des substances chimiques du projet ARCOPOL ("Atlantique Regions COastal POLLution" (en cours) : Inventaire des Substances Nocives et Potentiellement Dangereuses (SNPD) qui transitent le long des côtes françaises de l'Atlantique et des substances inertes qui présentent des risques), et la définition d'un logiciel de modélisation du comportement des produits chimiques en mer CLARA II (Aprin *et al.*, 2011).

Enfin les produits sélectionnés sont transportés en vrac, liquides et flottants.

Caractéristiques de l'eau de mer

L'eau de mer utilisée pour l'ensemble des expérimentations en CEC vient de la rade de Brest. Cette eau est filtrée et traitée aux rayons UV. Ces traitements permettent d'éviter la floculation entre les substances injectées et les matières en suspension afin de ne pas interférer sur les cinétiques de solubilisation. Cette eau de mer a une salinité de 27 kg.m^{-3} et sa température durant les tests était de l'ordre de 18°C . L'indice de réfraction de l'eau de mer est de 1,34 (à 25°C - Copin-Montégut, 2002).

1.4. *Description des essais réalisés*

1.4.1. *Campagne CEC 2010 (CEC_10)*

1.4.1.1. *Objectifs des essais*

La première série d'essais réalisés en 2010 a eu pour objectifs de caractériser et de vérifier, d'un point de vue qualitatif, le comportement d'une série de produits chimiques rejetés dans la CEC. Les substances utilisées lors de ces essais sont liquides et de densité inférieure à l'eau de mer et ont été choisies pour couvrir de façon étendue les propriétés physico-chimiques caractéristiques des comportements étudiés (hydrosolubilité, viscosité, tension superficielle et pression de vapeur - Annexe A).

Ces essais ont consisté à injecter le produit en bas de la colonne et à suivre son écoulement à deux hauteurs différentes dans la colonne d'eau à l'aide d'enregistrements vidéo.

Le second objectif de ces essais était de qualifier les moyens expérimentaux utilisés et d'améliorer les méthodes de visualisation des produits chimiques souvent transparents dans l'eau. Les expérimentations précédentes réalisées dans la CEC étaient effectuées avec des moyens vidéo classiques composés de caméscope et d'éclairage par tube fluorescent. La visualisation de certains produits dont l'indice de réfraction est très proche de celui de l'eau était donc difficile. La Figure II.6 (cercle rouge) illustre l'observation de la remontée de n-butanol dans la CEC au moyen d'un appareil photo classique. Cette photo montre la difficulté qu'il y a à suivre l'évolution du rejet et à déterminer les dimensions caractéristiques des gouttes de produit.

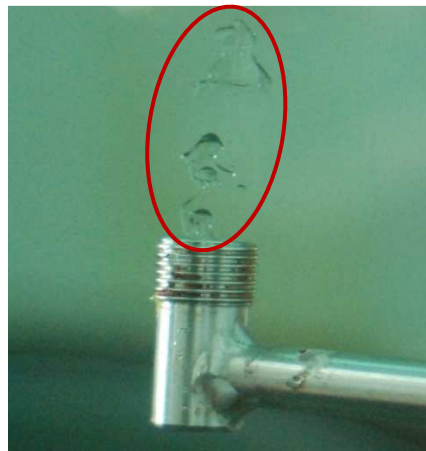


Figure II.6 : Rejet de n-butanol dans la CEC

1.4.1.2. Métrologie optique

La première technique optique utilisée dans cette étude afin de visualiser le rejet des produits chimiques dans l'eau est un rétro-éclairage diffusant. Une source lumineuse est placée derrière un matériau diffusant, de sorte à obtenir un éclairage uniforme dans la colonne. La scène ainsi éclairée est alors filmée par une caméra rapide.

L'éclairage diffusant a été utilisé dans le cadre des travaux de Maurus, Zaruba ou encore Krepper (Maurus *et al.*, 2002, Zaruba *et al.*, 2005, Krepper *et al.*, 2007) sur les visualisations de bulles dans l'eau et ainsi déterminer les distributions de vitesses et de tailles de ces bulles. Cette technique a également été utilisée dans le cas de systèmes liquide-liquide pour mesurer des tensions interfaciales par la méthode de la goutte pendante (Zeppieri *et al.*, 2001). Il faut noter que, durant les expérimentations présentées dans la littérature, l'épaisseur d'eau traversée par la lumière était faible (40 mm maximum). Dans la CEC, l'épaisseur d'eau est de 0,8 m.

1.4.1.3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé durant cette campagne est composé d'une caméra rapide et d'un éclairage diffusant. Le Tableau II.2 résume les caractéristiques de l'ensemble des matériels utilisés. Les produits chimiques ont été injectés en bas de colonne avec une buse d'injection de 7,95 mm de diamètre. Pour chaque produit, 2 essais consécutifs ont été réalisés avec le même débit de telle sorte à pouvoir filmer le produit en bas de colonne pour le premier essai puis en haut de colonne pour le deuxième essai. En bas de colonne, la caméra était positionnée 0,07 m au dessus de la canne d'injection et en haut de colonne, la caméra était placée 2,87 m au dessus de la canne d'injection, soit une distance de 2,80 m entre les deux positions.

Tableau II.2 : Caractéristiques techniques de la caméra rapide (CEC 2010)

CAMERA : AVT PIKE	
Vitesse	200 im/s
Objectif	Fujinon TV 9 mm
Région Observée d'Intérêt (ROI)	390 x 470 pixels 23 cm x 30 cm Métrique : 0,6 mm/pix

1.4.1.4. Essais réalisés

Durant cette campagne, 115 essais ont été réalisés :

- 15 produits répartis en 4 familles (l'ensemble des propriétés des produits étudiés est rapporté en Annexe A):
 - 3 alcools solubles (D selon le code SEBC),
 - 2 cétones DE, 2 cétones FED et la cyclohexanone FE,
 - 3 alcanes évaporants (E),
 - 4 produits « divers » : 2 produits ED, le DEHP Flottant et le styrène FE,
- à différents débits (selon les produits - Tableau II.3)

Le Tableau II.3 présente les conditions opératoires des essais et les caractéristiques des produits utilisés (hydrosolubilités, indices de réfraction à 20°C [Raie D du sodium - $\lambda=589$ nm, jaune], comportements selon le code SEBC et débits). L'ensemble des propriétés des produits étudiés est rapporté en Annexe A.

Tableau II.3: Produits chimiques étudiés durant la campagne CEC de 2010

Familles	Noms	Numéro CAS	Débits utilisés [mL.min ⁻¹]	SEBC	Indice de réfraction
Alcool	Ethanol	64-17-5	250	D	1,36
	2-Propanol	67-63-0	250	D	1,38
	1-Butanol	71-36-3	50 - 250	D	1,40
Cétone	Acétone	67-64-1	250	DE	1,36
	MEC ⁵	78-93-3	150	DE	1,38
	2-Pentanone	107-87-9	100 - 170	FED	1,39
	2-Hexanone	591-78-6	90 - 160	FED	1,40
	Cyclohexanone	108-94-1	170 - 260	FE	1,45
Alcane	Pentane	109-66-0	130 - 170	E	1,36
	Hexane	110-54-3	80 - 150	E	1,37
	Heptane	142-82-5	80 - 160	E	1,39
Divers	Acétate de vinyle	108-05-4	100 - 200	ED	1,40
	DEHP ⁶	117-81-7	30 - 360	F	1,49
	MTBE ⁷	1634-04-4	70 - 170	ED	1,37
	Styrène	100-42-5	100 - 230	FE	1,55

1.4.1.5. Limites expérimentales

Les séquences d'images acquises lors de ces tests ont montré que la technique de diffusion de la lumière n'est satisfaisante que pour un petit nombre de substances. En effet, les produits formant des gouttes étant plus ou moins visibles selon leur indice de réfraction il n'est pas toujours possible de déterminer les longueurs caractéristiques de ces objets (Figure II.7). Le styrène dont le contour des gouttes est très contrasté a un indice de réfraction de 1,55 (Figure II.7.a) tandis que le pentane beaucoup moins visible a un indice de réfraction de 1,36 (Figure II.7.b). Comparé à celui de l'eau de mer (1,34), l'indice du pentane est trop proche pour que cette technique optique permette d'obtenir un contraste suffisant entre ces deux liquides.

⁵ MEC : Methyl Ethyl Cétone (2-Butanone)

⁶ DEHP : Di(2-ethylhexyl)phthalate

⁷ MTBE : Methyl-tert-butyl ether

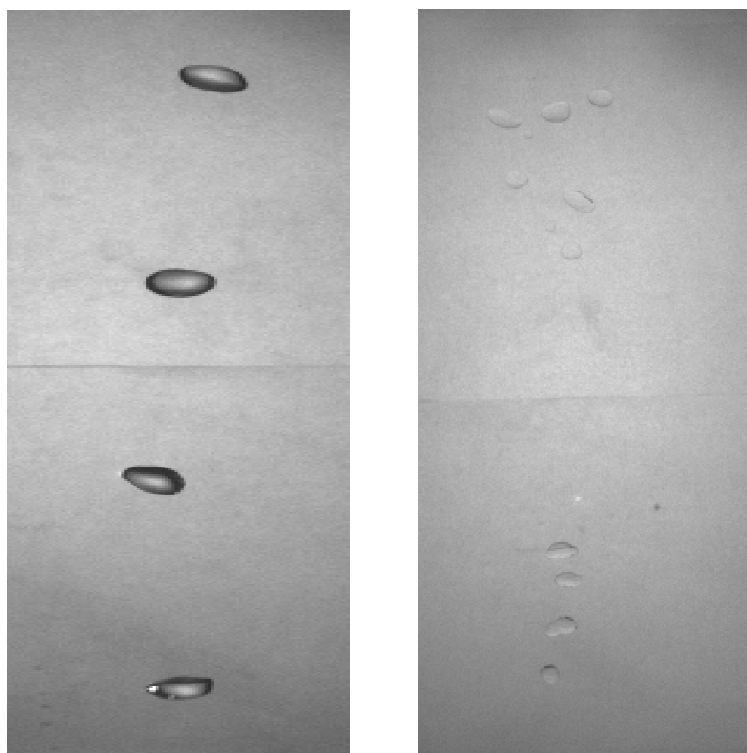


Figure II.7 : Visualisation par rétroéclairage diffusant de gouttes a) de styrène et b) de pentane (CEC_10)

1.4.2. Campagne CEC 2012 (CEC_12)

1.4.2.1. Objectifs des essais

La deuxième campagne d'essais réalisée en 2012 a eu pour objectif d'améliorer la technique de visualisation de produits chimiques par rapport aux essais précédents afin de réaliser des observations quantitatives sur les tailles et vitesses de remontée des produits dans la colonne d'eau. La mise en place de deux techniques d'ombroscopie basée sur la visualisation des variations d'indice de réfraction a permis d'obtenir des gouttes très contrastées et de mettre en évidence les mécanismes de transfert de matière à l'échelle de la goutte.

Ces expérimentations ont consisté en deux types d'essais :

- Des vidanges gravitaires dans la CEC (cf. Chapitre II.1.2.1),
- Des rejets en goutte à goutte.

Les premiers tests ont pour objectif d'analyser les mécanismes de vidange du réservoir et les tailles des gouttes formées pour différentes configurations (1 ou 2 orifices) et différents diamètres d'orifices.

Les injections en goutte à goutte permettent de mesurer la vitesse de remontée d'une goutte isolée d'un produit non-soluble. Pour un produit partiellement soluble, des injections en eau douce et en eau de mer ont été réalisées afin de caractériser les variations de volume entre le haut et le bas de la colonne dues au transfert de matière.

1.4.2.2. *Méetrologie optique*

Ombroscopie directe (OD)

L'ombroscopie est l'une des plus anciennes méthodes de « visualisation de l'invisible ». Elle est classiquement utilisée pour visualiser le développement des ondes de choc. Cette technique consiste à observer « l'ombre d'un objet transparent ». En cas de variations d'indice de réfraction, les rayons sont déviés et on observe des variations d'intensité lumineuse.

On trouve deux types d'éclairage pour l'ombroscopie dite directe : en lumière divergente (Figure II.8) ou en lumière parallèle (Figure II.9). Le Tableau II.4 présente les deux montages et leur contraste. Le contraste CO est défini par le rapport entre la différence d'éclairement en un point et l'éclairement général de l'arrière-plan. Il est géométriquement défini par le rapport entre le déplacement d'un rayon et la taille de l'ombre (Schardin, 1934 - Tableau II.4).

Tableau II.4 : Caractéristiques des deux types d'ombroscopie direct

	Schéma	Grandissement	Contraste Schardin, 1934
Ombroscopie directe en lumière divergente		$G = \frac{l'}{l' - l}$	$CO = \frac{\Delta h}{h'} = \frac{\epsilon l}{h \cdot G}$ $CO = \frac{\epsilon l(l' - l)}{h \cdot l'}$
Ombroscopie directe en lumière parallèle		$G = 1$	$CO = \frac{\epsilon l}{h}$

Figure II.8 : Ombroscopie directe en lumière divergente (adapté de Settles, 2001)

Figure II.9 : Ombroscopie directe en lumière parallèle (adapté de Settles, 2001)

Pour un montage en lumière divergente, le contraste maximum (et donc la sensibilité) est obtenu pour $l = l'/2$ (Tableau II.4). Même dans ce cas le plus favorable, il apparaît que le montage en lumière parallèle est encore deux fois plus sensible.

En considérant l'influence de l'objet défini par l'équation [II.1] (Hannes, 1956), on voit que l'ombroscopie directe est sensible à la dérivée première de l'angle de réfraction et donc à la dérivée seconde de l'indice de réfraction (Settles, 2001). Cette technique permet donc l'observation de modifications intenses de ce dernier.

$$\frac{\varepsilon}{h} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \quad \text{[II.1]}$$

L'indice de réfraction étant directement lié à la nature du produit, cette technique permet de visualiser très nettement les gouttes. Grâce à cette technique, Winnikow et Chao (1966) ont mis en évidence la structure du sillage (dans la phase continue) d'une goutte de nitrobenzène chutant dans l'eau grâce aux variations de densité due au transfert de matière (Figure II.10).

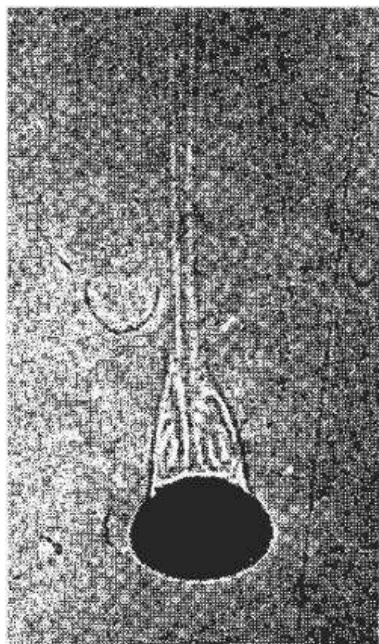


Figure II.10 : Goutte de m-nitrobenzène en chute dans l'eau observée par ombroscopie (Winnikow et Chao, 1966)

Un montage d'ombroscopie en lumière parallèle a été mis en place durant cette campagne d'essais. Cependant, les faisceaux de lumière parallèle, provenant d'une lampe collimatée de diamètre 50 mm (Vision&Control TZB51R-VC), ne permettent pas de visualiser l'ensemble de la largeur de la colonne d'eau et donc de l'amas de goutte (Figure II.11).

La génération d'un faisceau de lumière parallèle de grande taille pour visualiser tout le panache de gouttelettes (20-30 cm de diamètre) nécessite une lampe à faisceau parallèle ou un miroir parabolique de cette taille. Ce matériel n'étant pas disponible au laboratoire, un autre type d'ombroscopie a été testé durant la 2^{ème} campagne d'expérimentation : l'ombroscopie rétro-réfléchissante d'Edgerton (ORR - Edgerton, 1958).



Figure II.11 : Amas de goutte dans la colonne d'eau (2- pentanone – CEC_10)

Ombroscopie Rétro-Réfléchissante (ORR)

L'ombroscopie rétro-réfléchissante, développée initialement par Edgerton (Edgerton, 1958) reprend le montage d'ombroscopie direct en lumière divergente (Figure II.8) en remplaçant l'écran classique par un écran rétro-réfléchissant. La technique a été améliorée par Settles (Settles *et al.*, 2005) pour permettre l'alignement de la caméra, de la source de lumière et de l'axe optique du montage.

La Figure II.12 présente le montage. Cette technique nécessite une source de lumière très puissante car elle est généralement utilisée pour de grands champs d'observation et en extérieur. La source lumineuse est focalisée sur un miroir placé au centre de l'optique de la caméra. Ce miroir est un barreau cylindrique coupée à 45° et polie. Ainsi le faisceau lumineux est aligné avec l'axe du système et éclaire l'écran rétro-réfléchissant mais sa source (généralement encombrante) est en dehors de l'axe. L'écran coopérant réfléchit la lumière au centre de l'objectif de la caméra. Avec un petit miroir au centre de la lentille et la caméra focalisée à l'infini, la présence du miroir n'affecte pas significativement l'image finale (Hargather, 2008).

Cette technique permet donc de visualiser la superposition de l'objet et son ombre.

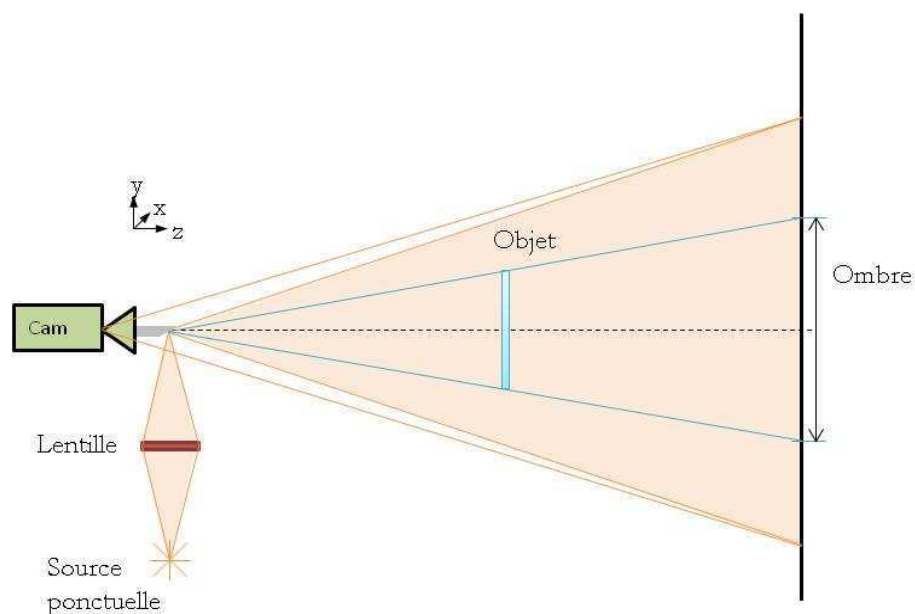


Figure II.12 : Principe de l'ombroscopie rétro-réflexive

Cette technique a été utilisée durant la campagne CEC 2012 en plaçant le centre de la colonne (zone d'intérêt) au centre du système afin d'avoir la plus grande sensibilité.

1.4.2.3. Dispositif expérimental

Trois caméras rapides ont été mises en place durant ces expérimentations selon le schéma de la Figure II.13 (Tableau II.5).

Les caméras 1 et 2 sont utilisées dans un montage d'ORR. Les sources de lumière sont des diodes blanches superluminescentes d'une intensité lumineuse de 18000 mcd et d'un angle de vision de 15° (Ledman LL1516HCWW1-151)

Un montage d'ombroscopie en lumière parallèle (caméra 3) a été positionné près de l'injection (canne ou réservoir). Le système est placé de biais pour ne pas gêner le montage d'ORR de la CAM 1. Ce montage permet de vérifier la calibration des images d'ORR. Les sources de lumières utilisées sont des lampes collimatées (TZB).

Tableau II.5: Caractéristiques techniques des caméras rapides (CEC 2012)

	CAM 1 : Photon Focus (Bas de colonne)	CAM 2 : Photon Focus (Haut de colonne)	CAM 3 : Photron FASTCAM SA3
Vitesse	40 im/s	40 im/s	50 im/s
Objectif	NIKKOR 105 mm	NIKKOR 50 mm + Doubleur de focale (Kenko)	SIGMA 105 mm
ROI	1312 x 1082 pixels 24 cm x 20 cm Métrique : ~ 180 µm/pix	1312 x 1082 pixels 26 cm x 21 cm Métrique : ~ 200 µm/pix	1024 x 1024 pixels 71 mm x 71 mm Métrique : 70 µm/pix

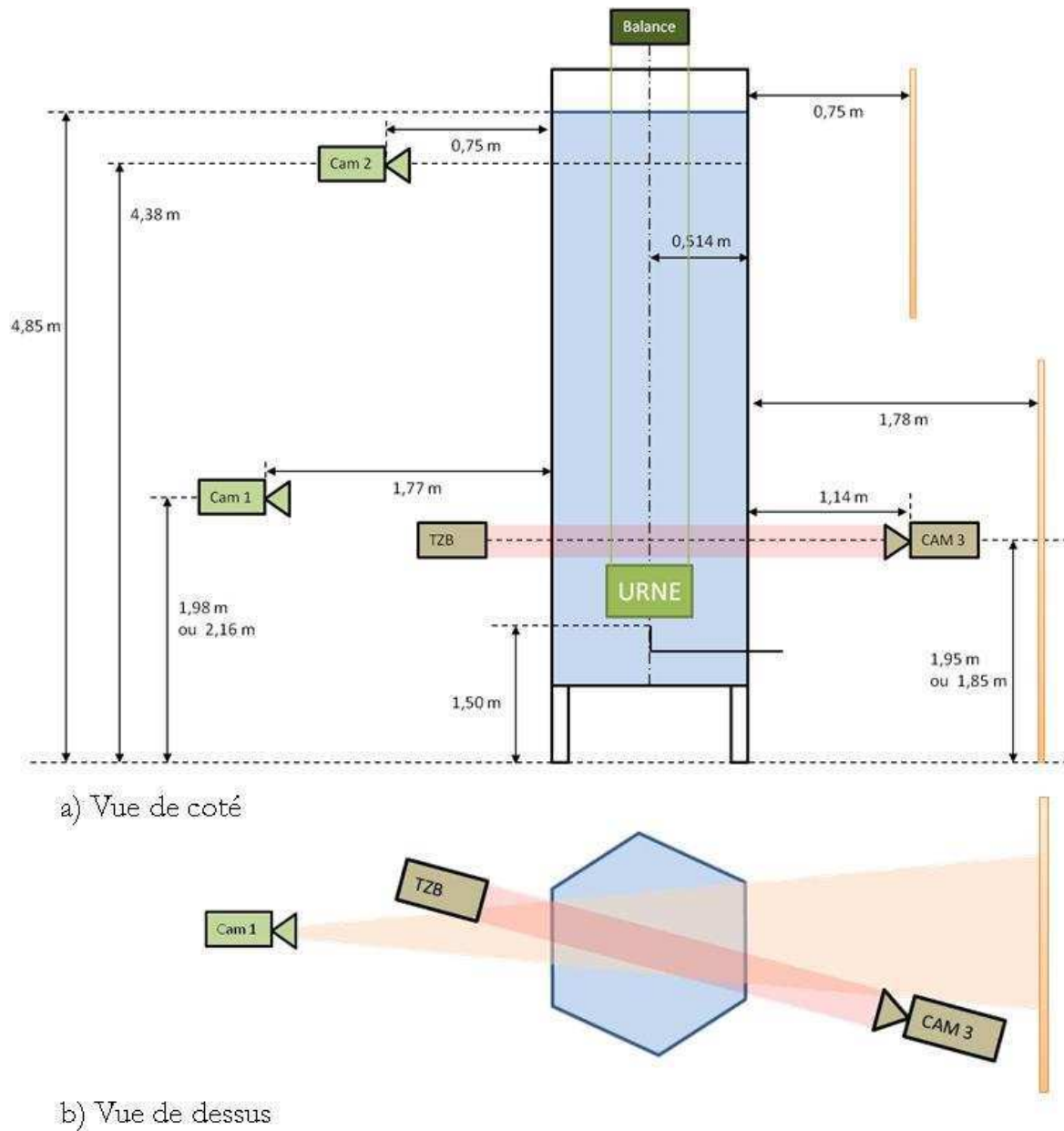


Figure II.13 : Dispositif expérimental : position et distance de travail des différentes caméras et systèmes d'éclairage (CEC 2012)

1.4.2.4. Essais réalisés

Durant cette campagne, 23 essais ont été réalisés :

- 2 produits (l'ensemble des propriétés physico-chimiques des produits étudiés est rapporté en Annexe A):
 - 1 produit peu soluble formant des gouttes (n-butanol),
 - 1 produit non soluble (DEHA⁸).

⁸ DEHA : Di(2-ethylhexyl)adipate

- pour 2 types de rejets :
 - rejet gravitaire : 1 ou 2 orifices,
 - injection en goutte à goutte (diamètre injection 3 et 6 mm).

1.4.2.5. *Limites expérimentales*

L'ombroscopie rétro-réfléctive a été mise en place pour permettre de suivre les gouttes sur une plus grande hauteur et visualiser une plus grande partie du panache de gouttes (environ 25x20 cm selon la caméra) pour les essais de vidange gravitaire.

Les images issues de cette technique montrent la goutte dans la colonne et son ombre sur l'écran. Ces deux « objets » n'étant pas dans le même plan, une grande profondeur de champ est nécessaire pour qu'ils apparaissent nets tous les deux. Or la profondeur de champ évolue de manière inverse à l'ouverture du diaphragme de l'objectif, celle-ci conditionnant la luminosité du système.

Les sources de lumière utilisées n'étant pas suffisamment puissantes pour permettre la visualisation des gouttes, l'ouverture des objectifs a été maximale et la profondeur de champ n'a pas été suffisante pour obtenir des images nettes de la goutte et de son ombre. La mise au point a été réalisée sur l'écran, c'est-à-dire sur l'ombre, c'est alors l'image directe de la goutte qui est floue (Figure II.14).

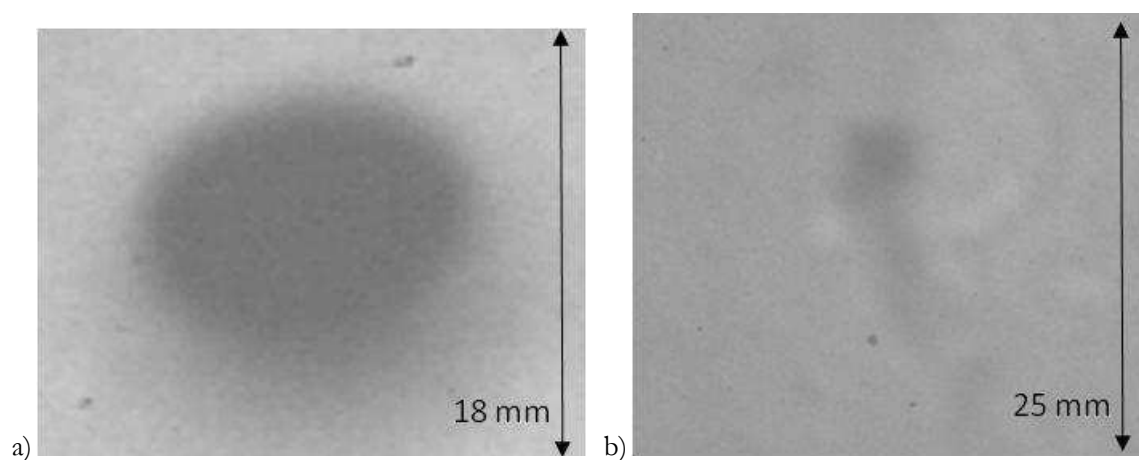


Figure II.14 : Images d'une goutte de a) DEHA et b) butanol obtenue par ORR

1.4.3. *Campagnes EMA 2012 (EMA_12)*

Les essais réalisés à l'EMA ont eu pour objectif de compléter les essais de mesure du débit de rejet gravitaire réalisés durant la campagne CEC 12. Le réservoir a été immergé dans l'aquarium et la balance est la même que celle utilisée au Cedre. Tous les essais concernent des rejets de DEHA. Le Tableau II.6 récapitule les combinaisons d'ouvertures du réservoir réalisées durant cette campagne.

Tableau II.6 : Essais réalisés

Nombre d'orifices ouverts	Diamètre orifice supérieur [mm]	Diamètre orifice inférieur [mm]
1	30	/
1	40	/
1	10 x 70	/
1	20 x 70	/
2	20	13
2	30	13
2	60	13
2	13	30
2	40	30
2	60	30

1.4.4. Dénomination des essais

Dans la suite, les essais sont désignés de la façon suivante :

Type d'essai – Produits – Taille de l'orifice supérieure (mm) / Taille de l'orifice inférieur (s'il y a lieu) Campagne d'essais

La terminologie des types d'essais est décrite dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Terminologie des types essais réalisés

Type d'essai	Terminologie
Rejet gravitaire 1 orifice	Urne1
Rejet gravitaire 2 orifices	Urne2
Goutte à goutte	GG
Injection massive	Mass

Par exemple, « Urne1-DEHA-70x10-CEC_12 » désigne l'essai de rejet gravitaire à 1 orifice de 70 x 10 mm de DEHA réalisé durant la campagne CEC de 2012 et « Urne2-DEHA-70x10/100-CEC_12 » désigne l'essai de rejet gravitaire à 2 orifices de DEHA réalisé durant la campagne CEC de 2012 : 70 x 10 mm étant la taille de l'orifice supérieur et 100 mm le diamètre de l'orifice inférieur.

2. Méthodes d'analyse

2.1. Débit à la brèche

Le débit à la brèche d'un rejet gravitaire est mesuré au moyen d'une balance, permettant l'acquisition de la masse dans la boîte à une fréquence de 5 Hz. La variation de la masse qui est mesurée lors des essais correspond à la différence entre le volume de produit sortant (phase dispersée : indice d) remplacé par le même volume d'eau (phase continue : indice c) [II.2]. On en déduit le débit de vidange selon la formule [II.3].

$$m = V(\rho_c - \rho_d) \quad \text{[II.2]}$$

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\rho_c - \rho_d} \frac{dm}{dt} \quad \text{[II.3]}$$

Avec m , la masse mesurée, V le volume de produit sorti (ou d'eau entrée), ρ_c et ρ_d les masses volumiques respectivement des phases dispersée (produit) et continue (eau), Q le débit volumique de vidange.

2.2. Les images

2.2.1. Goutte isolée : traitement d'images automatisé

Afin de définir les longueurs caractéristiques représentatives des gouttes, les images ont été analysées au moyen d'un programme de traitement d'images réalisé avec le logiciel Vision Assistant de National Instruments. Les traitements réalisés sont décrits en Annexe B. Les paramètres caractéristiques définis dans le Tableau II.8 (à partir des objets décrits dans le Tableau II.9) sont extraits de l'analyse des gouttes détectées.

Tableau II.8 : Paramètres caractéristiques des gouttes obtenues par traitement automatique

Mesure	Définition	Symbole
Centre de masse X	Coordonnée X du centre de masse de la particule	CM_x
Centre de masse Y	Coordonnée Y du centre de masse de la particule	CM_y
Largeur	Largeur du rectangle englobant ⁹	l

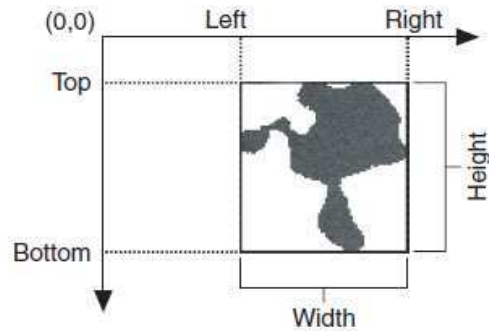
⁹ Les définitions de ces objets se trouvent dans le Tableau II.9

Hauteur	Hauteur du rectangle englobant ⁹	h
Périmètre	Longueur de la frontière extérieure de la particule	P
Grand axe de l'ellipse équivalente	Longueur du grand demi-axe de l'ellipse équivalente ⁹	a
Petit axe de l'ellipse équivalente	Longueur du petit demi-axe de l'ellipse équivalente ⁹	b
Section	Section de la particule	S

Tableau II.9 : Définitions des objets permettant la description des particules (National Instruments, 2007)

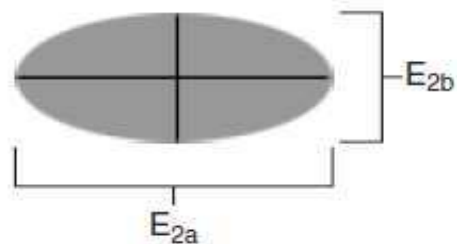
Rectangle englobant

Plus petit rectangle entourant entièrement la particule dont les côtés sont parallèles aux axes x et y



Ellipse équivalente

Ellipse de même périmètre et de même section que la particule



Une même goutte apparaissant sur plusieurs images, un programme Matlab permet de rassembler les paramètres par gouttes et d'obtenir leur évolution au fil des images et donc du temps. La moyenne de ces données est utilisée par la suite.

Les images d'ORR présentent la réflexion de la source de lumière sur les vitres de la CEC, le traitement automatisé des gouttes est donc limité à la zone d'étude de la Figure II.15.

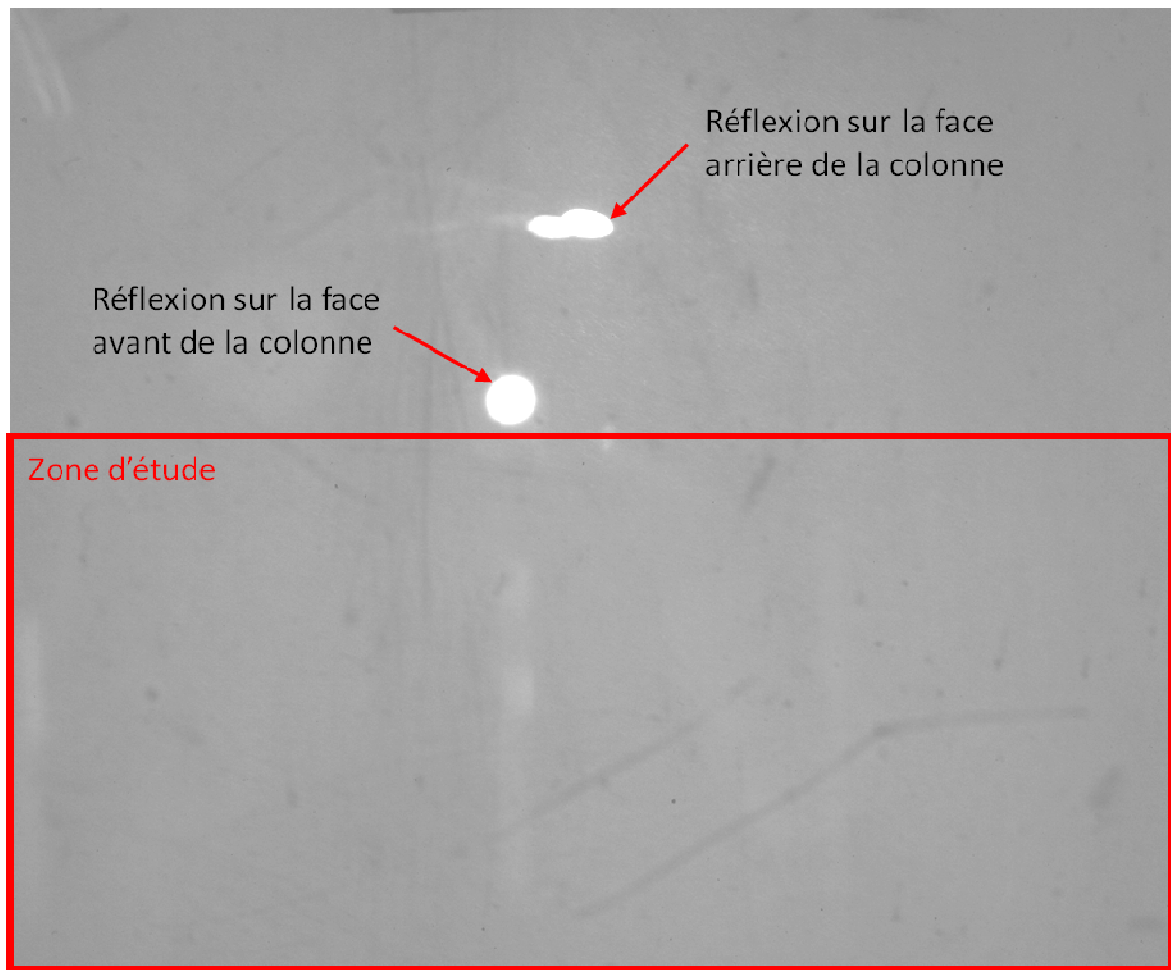


Figure II.15 : Définition de la zone d'étude sur les images d'ORR pour le traitement automatisé

Mesure de vitesse

Différentes vitesses peuvent être considérées au vu des paramètres décrits précédemment :

- vitesse verticale du centre de masse (CM) de la goutte,
- vitesse totale du CM (vitesse verticale et horizontale),
- vitesse du haut ou du bas de la goutte (c'est-à-dire vitesse verticale du premier ou dernier pixel).

La Figure II.16 présente les vitesses calculées à chaque pas de temps pour 1 goutte de l'essai GG-DEHA-6-CEC_12. On peut noter que les vitesses du haut et bas de la goutte sont beaucoup plus dispersées (écart type de 0,6 à 2,1 cm/s) que les vitesses du CM (écart type de 0,5 à 1,3 cm/s). Les fluctuations des vitesses du haut et du bas de la gouttes sont représentatives des effets d'oscillations propres à la goutte.

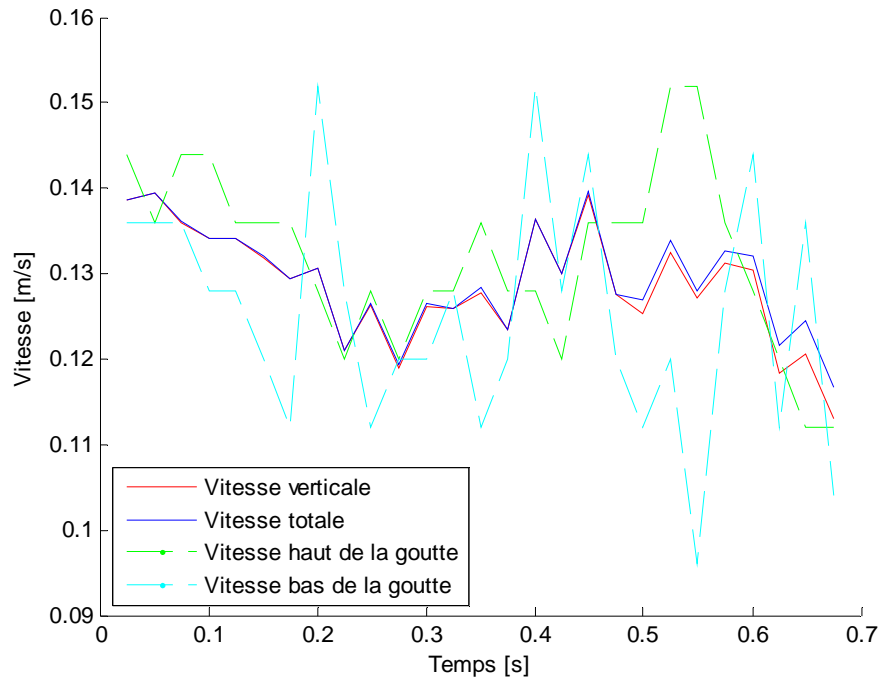


Figure II.16 : Vitesse verticale, totale, du haut et du bas de la goutte (Essai GG-DEHA-6-CEC_12)

Il est intéressant de définir une seule vitesse pour chaque goutte. On peut donc définir cette vitesse par la moyenne des vitesses calculées à chaque pas de temps. Celle-ci revient au calcul de la vitesse de la goutte entre la première et la dernière image où celle-ci apparaît. On peut également définir la vitesse par la pente de la régression linéaire appliquée au déplacement de la goutte. Comme le montre la Figure II.17, les vitesses calculées par ces deux méthodes (pour la vitesse verticale) donnent des résultats très proches avec une différence maximale de 2,4% est observée pour l'essai GG-DEHA-6-CEC_12 en haut de colonne.

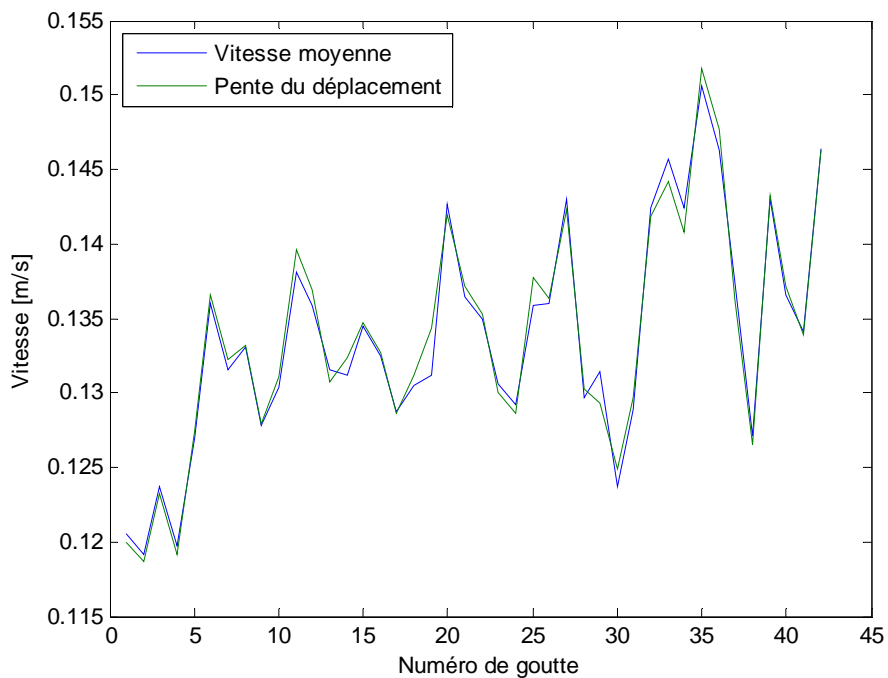


Figure II.17 : Comparaison des vitesses moyennes et des pentes du déplacement pour les gouttes de l'essai GG-DEHA-6-CEC_12 en haut de colonne

Dans la suite de l'étude, la vitesse de la goutte durant la traversée du champ de vision d'une caméra désignera sa vitesse verticale moyenne.

Une dernière vitesse peut être mesurée : la vitesse de remontée entre les caméras 1 et 2 (ORR bas et haut). En effet, ces caméras étant synchronisées, le temps écoulé entre l'apparition d'une goutte en bas et en haut de colonne est connu, on peut donc en déduire une vitesse qui sera appelée vitesse moyenne sur la hauteur de colonne.

2.2.2. Analyse de l'amas de gouttes

L'amas de gouttes est plus difficile à analyser automatiquement que la goutte isolée. Dans un amas, la détection des contours ne permet pas de distinguer des gouttes « superposées », c'est-à-dire qui ne sont pas dans le même plan et apparaissent donc liées sur l'image (Figure II.18).

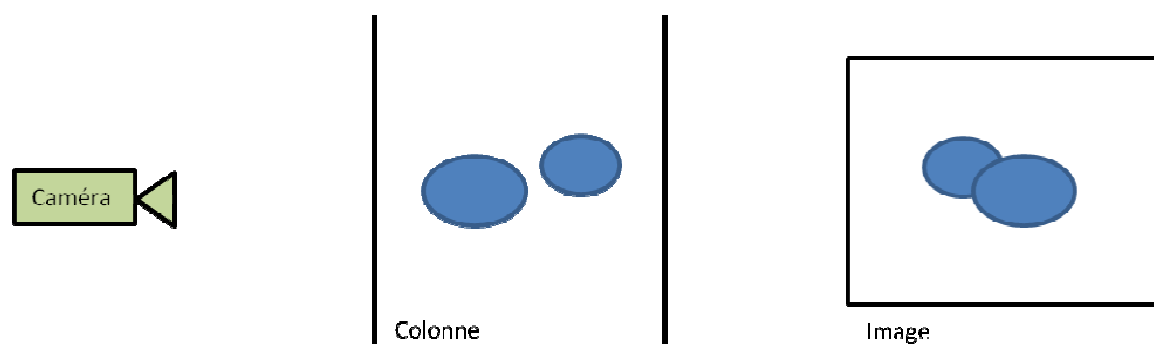


Figure II.18 : Vue de côté et image résultant de la superposition de deux gouttes

La Figure II.19 présente un amas de gouttes en haut de colonne. Le traitement automatisé précédemment décrit a été appliqué à cette image et la Figure II.20 illustre le résultat de cette analyse. De nombreuses gouttes n'ont pas été identifiées dans cette analyse. Les petites gouttes trop floues n'apparaissent pas et les gouttes superposées ne peuvent pas être traitées séparément.

Un filtrage supprimant les objets détectés qui ne sont pas des gouttes isolées permet de dénombrier 151 gouttes. Cependant la majorité des « grandes » gouttes sont perdues durant cette opération.

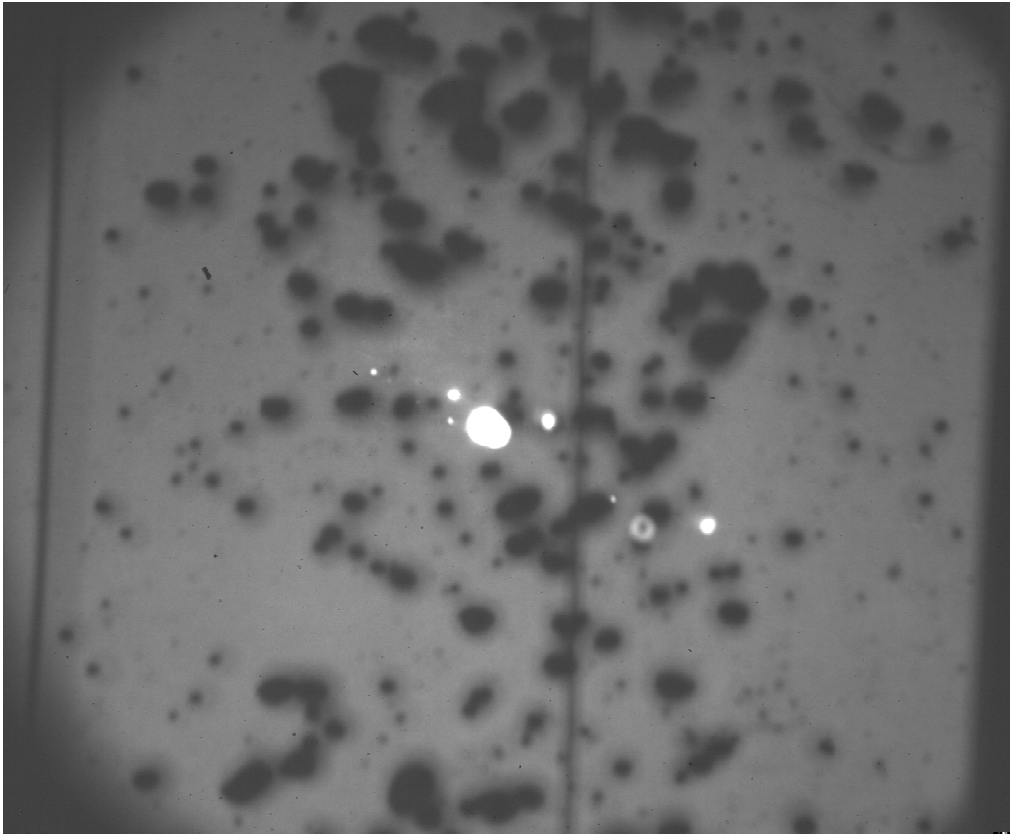


Figure II.19 : Amas de gouttes en haut de colonne (extrait de l'essai Urne2-DEHA-20/100-CEC_12)

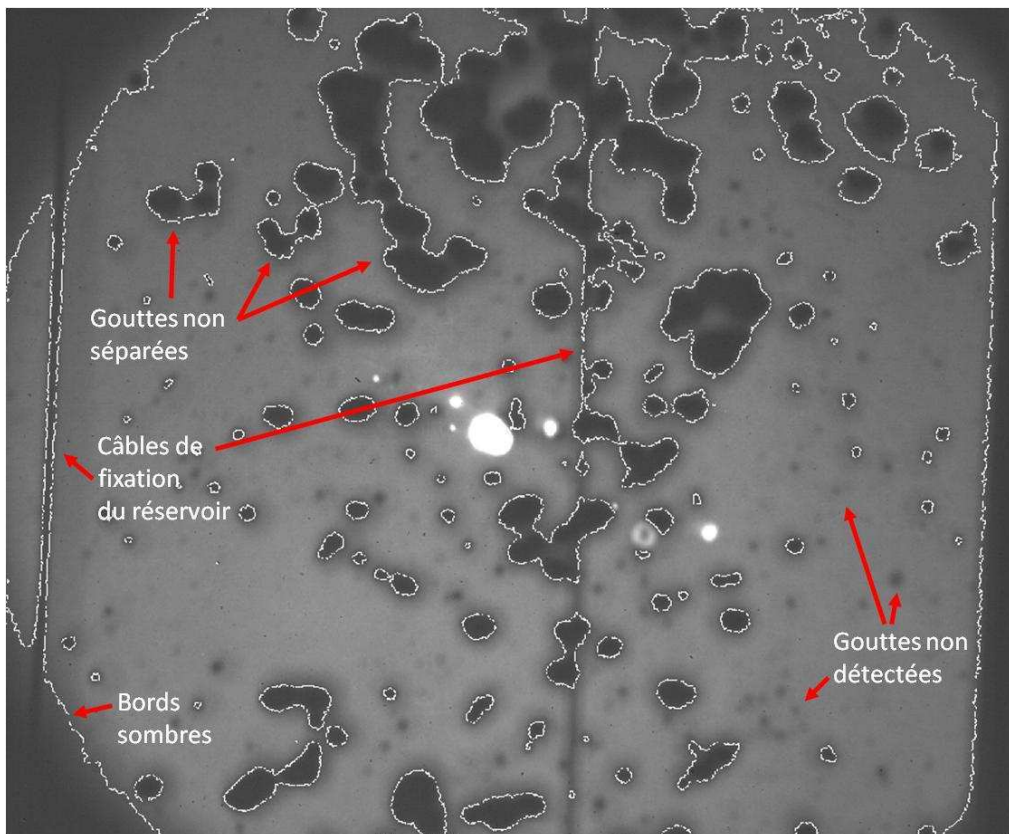


Figure II.20 : Traitement automatisé de l'amas de gouttes présenté en Figure II.19

Un traitement manuel a donc été réalisé sur les images d'amas de gouttes. Celui-ci ne permet pas d'obtenir la même caractérisation des gouttes que le traitement automatisé (Tableau II.8). En effet, la détermination de la position du centre de masse, de la section et du périmètre de la goutte est difficile à obtenir. Cependant, la hauteur et la largeur du rectangle englobant ainsi que le petit et le grand axe de la goutte sont mesurables (Figure II.21). Il faut noter que les axes de la goutte ne correspondent pas exactement à la définition de ceux de l'ellipse équivalente définie par le logiciel de traitement d'image (Tableau II.9), mais ils sont très proches.

L'analyse manuelle de l'image précédente a permis de relever toutes les gouttes, soit un total de 265 gouttes (Figure II.22).

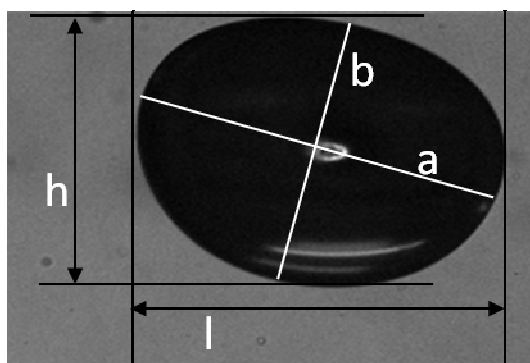


Figure II.21 : Mesures sur la goutte : h la hauteur, l la largeur et a et b les grand et petit demi-axes de la goutte

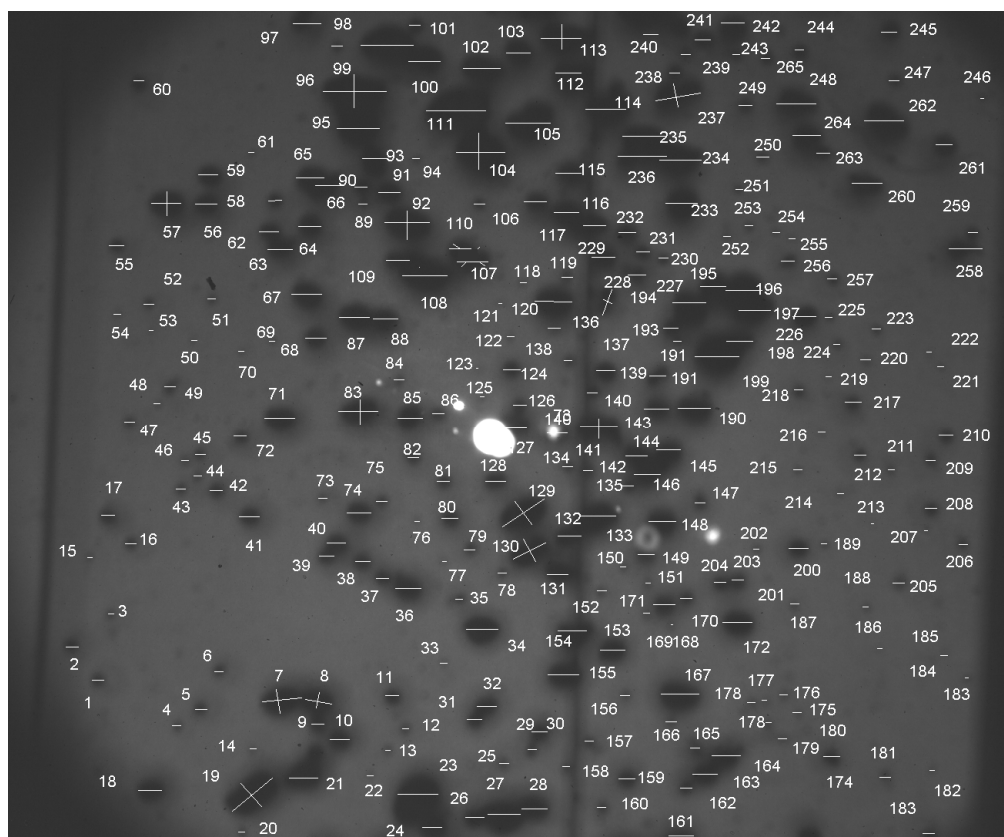


Figure II.22 : Traitement manuel de l'amas de gouttes présenté en Figure II.19

L'analyse des tailles de gouttes a été réalisée manuellement sur l'ensemble du champ de vision pour les essais formant des amas de gouttes. La Figure II.22 montre que très peu de gouttes sont inclinées ou présentent une forme elliptique. Le Tableau II.10 reprend les caractéristiques de ces gouttes. Il n'y en a que 13 sur 265 gouttes comptabilisées (0,5%). Il a donc été décidé que l'analyse des amas de gouttes serait réalisée en considérant la largeur comme étant la dimension la plus représentative des gouttes. Ce paramètre, en plus d'être le plus accessible manuellement, est représentatif du maître couple des gouttes.

Tableau II.10 : Récapitulatif des gouttes elliptiques de l'amas de goutte présenté en Figure II.19

Particule	a [mm]	b [mm]	b/a
7	11	7	0,62
8	8	5	0,61
19	14	9	0,61
57	8	7	0,80
83	11	7	0,63
92	12	8	0,64
96	17	9	0,53
113	11	7	0,62
129	14	8	0,59
130	10	7	0,71
136	8	3	0,36
141	10	6	0,55
237	13	7	0,53

À partir de ces mesures, une fonction de densité de probabilité (PDF : Probability Density Function) est tracée pour 3 ou 4 instants différents durant le rejet. Une ou plusieurs images sont analysées pour avoir une population contenant au minimum 100 gouttes indépendantes par PDF. Dans le cas où plusieurs images sont nécessaires, celles-ci sont choisies dans un intervalle de temps inférieur à un dixième du temps de vidange (par exemple, pour une vidange durant 10 minutes, plusieurs images sont analysées dans un intervalle de 1 minute).

Enfin, le nombre de classes N_C est déterminé par le critère de Sturges (Sturges, 1926) qui le définit par la formule [II.4] (avec n le nombre de gouttes dans l'échantillon considéré). Lors de la comparaison de plusieurs histogrammes, ce critère est appliqué au plus petit échantillon.

$$N_C = (1 + \log_2 n)_{\text{entier}} \quad \text{[II.4]}$$

2.2.3. Incertitudes de mesure

La caractérisation expérimentale du comportement de gouttes de produit chimique dans une colonne d'eau a été réalisée ici par imagerie numérique. Dès qu'il s'agit d'expérimentations, des incertitudes de mesure sont introduites. Elles ont différentes sources qu'il est nécessaire d'identifier pour permettre leur quantification. Pour caractériser les gouttes, on distingue 4 sources d'incertitude :

- Incertitude relative au choix de la mesure réalisée (incertitude de principe),
- Incertitude relative à la réalisation d'essais représentatifs d'une réalité (incertitude de mise en œuvre),
- Incertitude relative aux moyens de mesure employés (incertitude métrologique),
- Incertitude relative au traitement des mesures (incertitude de traitement).

Le Tableau II.11 reprend les questions inhérentes à ces 4 sources d'incertitude dans le cas général et dans le cas de cette étude. Les paragraphes suivants décrivent ces incertitudes et les quantifient.

Tableau II.11 : Descriptions des différentes incertitudes de mesures rencontrées dans cette étude

	Cas général	Cas présent
Incertitude de principe	Peut-on mesurer la réalité du phénomène ?	Peut-on mesurer le volume ou la surface extérieure des gouttes ?
Incertitude de mise en œuvre	L'expérimentation mise en place est-elle représentative de la réalité ?	La colonne d'eau est-elle représentative de l'océan ?
Incertitude métrologique	Les mesures sont-elles représentatives de la réalité reproduite ?	L'image obtenue représente-elle la réalité de la colonne d'eau ?
Incertitude de traitement	Le traitement des mesures introduit-il des incertitudes ?	Quelle incertitude est introduite par le traitement automatisé ou manuel des images ?

Les erreurs présentées ci-après sont calculées d'après la relation

$$Erreur = \frac{\text{mesure} - \text{référence}}{\text{référence}} \quad \text{[II.5]}$$

2.2.3.1. Incertitude de principe

Les différents aspects étudiés dans ce travail nécessitent de mesurer des grandeurs dont la détermination peut être délicate. Parmi les grandeurs purement géométriques, citons :

- Le volume, impliqué dans la force de remontée (poussée d'Archimède) et la quantité de matière de la goutte pouvant être solubilisé ;

- Le maître-couple, correspondant à la section transversale maximale qu'oppose la goutte au mouvement relatif du fluide autour d'elle. C'est une grandeur déterminante relative à la force opposée au mouvement de la goutte. Cette force exerce également des contraintes sur la goutte déformant ainsi cette dernière ;
- La surface extérieure, correspondant à l'interface où a lieu le transfert de matière. La surface extérieure est également une grandeur déterminant la granulométrie d'une population de goutte par expression de la tension interfaciale.

D'autres mesures physiques ou chimiques telles que la température, les concentrations, la pression, la masse sont également nécessaires.

L'incertitude de principe apparaît lorsqu'une mesure réelle n'est pas possible et est remplacée par une mesure supposée équivalente. Par exemple, un milieu fluide peut ne pas être homogène et toute mesure de concentration locale visant à déterminer la quantité de matière totale entraîne de fait une incertitude sur la quantité de matière contenue réellement.

Dans le cadre de ce travail, les difficultés concernent essentiellement les mesures géométriques. En effet, la détermination de la surface extérieure, du volume réel et du maître couple impliquent des méthodes expérimentales 3D non accessibles dans le cadre de ce travail. Des mesures 2D sont possibles mais sont rendues délicates car les gouttes, de par leur nature fluide, n'ont pas de forme fixe. L'abaque de Grace (1976 - Figure I.22) et la relation de Clift (1978) définissant le diamètre maximum des gouttes avant fragmentation [I.15] montrent que les formes de gouttes sont de trois natures (Chapitre I.2.3.2) :

- la sphère,
- l'ellipsoïde de révolution,
- l'ovoïde irrégulier.

La Figure II.23 présente quelques exemples de formes de gouttes. Des ellipses peuvent être ajustées et montrent que dans le cadre de cette étude, les gouttes sont plutôt des sphères et des ellipsoïdes de révolution autour de leur petit axe.

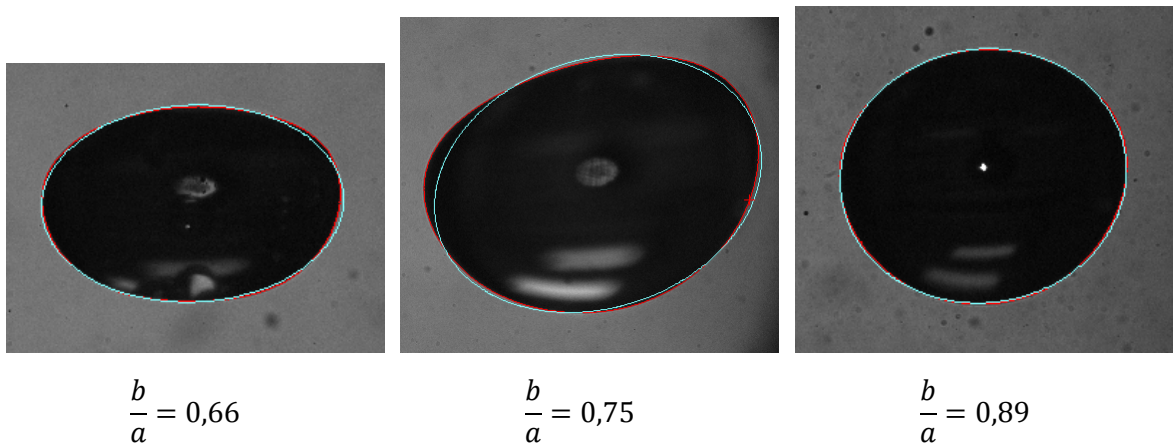


Figure II.23 : Exemple de gouttes et propriété des ellipses (contour bleu) correspondantes

Le maître-couple est la seule grandeur qui pourrait être mesurée par une vue 2D grâce à une caméra positionnée verticalement au dessus de la colonne. Toutefois, cette mesure n'est possible que pour la première goutte, les suivantes étant cachées par celle-ci. De plus, les montages optiques permettant de mettre en évidence les gouttes devraient être positionnés en-dessous et au-dessus de la colonne, ce qui nécessiterait une colonne à fond transparent et un support pour celle-ci n'obstruant pas l'axe optique. Ces mesures n'ont donc pas été réalisées.

Etant donné que le volume, le maître couple et la surface extérieure des gouttes ne sont pas accessibles dans le cadre de ce travail, il a été nécessaire de mesurer d'autres grandeurs et de se poser la question de l'incertitude ainsi introduite. Les mesures ont été restreintes à :

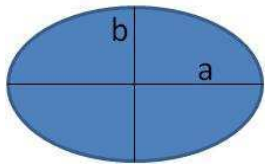
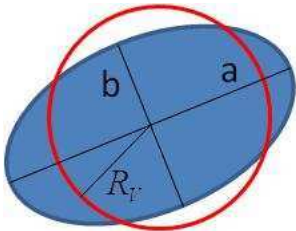
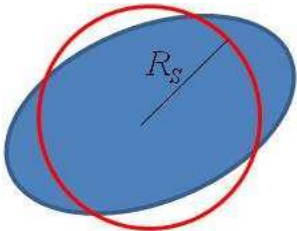
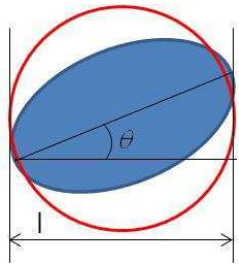
- l'aire de la section (appelée simplement section dans ce document),
- la largeur maximale horizontale de la section,
- les grand et petit axes de la forme résultant de la section.

Ces mesures permettent de définir les longueurs caractéristiques de la goutte :

- le diamètre équivalent en section, c'est-à-dire le diamètre du disque équivalent en surface à la section mesurée expérimentalement (noté d) ;
- la largeur maximale (noté l);
- le diamètre équivalent en volume (noté d_v), c'est-à-dire le diamètre de la sphère équivalente en volume à l'ellipsoïde de révolution correspondant aux grand et petit axes mesurés.

On dispose alors de 3 longueurs caractéristiques de la goutte (Tableau II.12). Les formules de calcul correspondantes sont reportées en Annexe C. L'ellipsoïde de référence est supposée « plate » (le grand axe est horizontal) alors que les images (Figure II.23) montrent que les gouttes sont inclinées (d'un angle θ). En réalité, l'inclinaison de la goutte varie (cf. Chapitre 2.2.2.3.3) et l'on considère, pour la référence, la position moyenne c'est-à-dire horizontale. Cependant, pour la mesure de la largeur, cette inclinaison doit être prise en compte.

Tableau II.12 : Illustrations de la goutte de référence et des gouttes « expérimentales »

Référence	Mesures		
	Sphère de diamètre équivalent au volume	Sphère de diamètre équivalent à la section	Sphère de diamètre égal à la largeur
			

Vouloir quantifier les grandeurs recherchées (volume, maître-couple, surface extérieure) à partir des mesures possibles (section, largeur maximale, demi- grand et petit axes) introduit donc une incertitude de principe de mesure. Afin d'évaluer ces incertitudes, et étant donné qu'il n'a pas été possible de mesurer le volume, le maître couple et la surface extérieure vraies d'une goutte, une base de données a été créée. Il s'agit d'un ensemble de gouttes parfaitement ellipsoïdales, de volumes compris entre 1 μL et 10 mL. Ces gouttes sont de formes variées, d'un rapport b/a variant de 0,2 à 5. A noter que l'échelle a été construite de manière à présenter les mêmes rapports petit sur grand axes pour les 2 types de gouttes (allongées verticalement ou horizontalement). b étant toujours considéré vertical et a horizontal. Par exemple, un rapport b/a de 0,25 pour une goutte horizontale correspond à un rapport b/a de 4 pour une goutte verticale.

Cette base de données permet de calculer un ensemble de volume, maître couple et surface extérieure vraies, ainsi que la section, la largeur et les petit et grand demi axes.

Incertitude de principe en utilisant la section

Les erreurs induites par l'utilisation de la section de la goutte dépendent uniquement de ses petits et grands demi-axes. La Figure II.24 représente l'erreur sur le volume, le maître couple ainsi que la surface extérieure lorsque le rapport b/a varie. Lorsque $b/a = 1$, il s'agit d'une sphère dont le diamètre réel et calculé à partir de la section est le même. Pour des gouttes très déformées, l'erreur peut dépasser 50% pour les gouttes horizontales et jusqu'à 400% pour le maître couple pour les gouttes verticales.

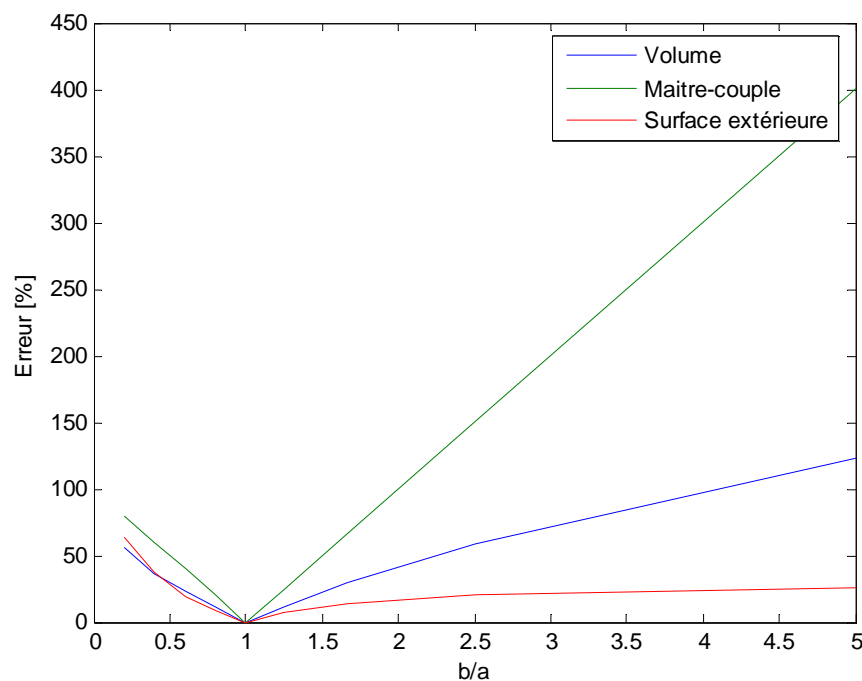


Figure II.24 : Erreur induite par l'utilisation de la section en fonction du rapport b/a

Incertitude de principe en utilisant la largeur

Les incertitudes induites par l'utilisation de la largeur dépendent en plus de l'angle θ entre l'horizontale et le grand axe de la goutte (Figure II.25 – pour $\theta = 0^\circ$).

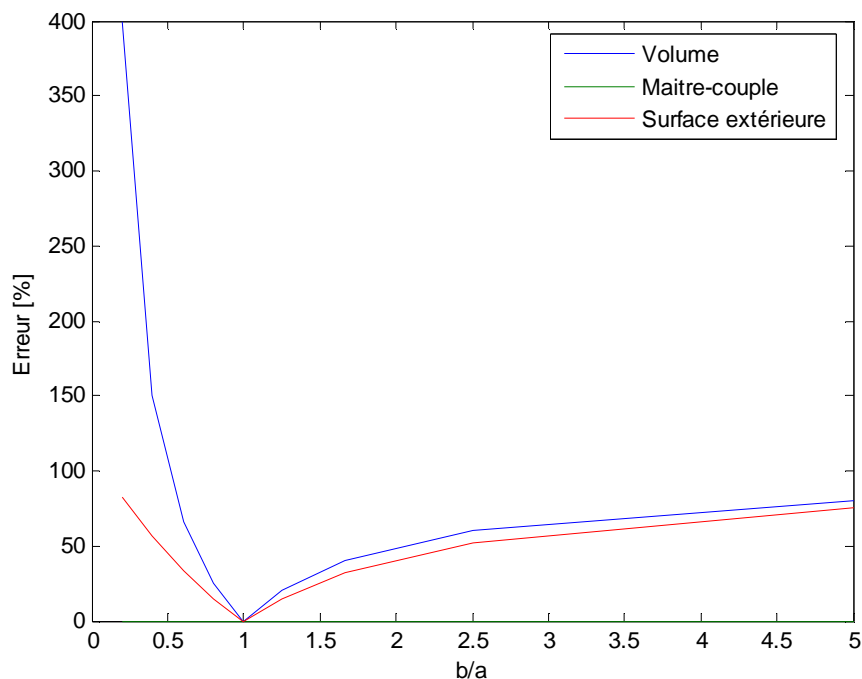


Figure II.25 : Erreur induite par l'utilisation de la largeur en fonction du rapport b/a pour $\theta = 0^\circ$

Dans ce cas encore l'erreur est nulle pour un rapport $b/a=1$ car il correspond à une sphère. Pour l'utilisation de la largeur pour $\theta=0^\circ$, le maître-couple est également nul car la largeur correspond au grand axe de la goutte.

Les graphiques précédents montrent que, pour des gouttes allongées horizontalement ($b/a < 1$), l'erreur sur le volume est maximale avec l'utilisation de la largeur, alors que pour des gouttes de rapport $b/a > 1$, cette erreur est maximale avec l'utilisation de la section. Pour la surface extérieure, l'erreur est plus importante pour l'utilisation de la largeur tandis que pour le maître-couple, l'erreur est plus importante pour l'utilisation de la surface.

Les erreurs présentées pour l'utilisation de la largeur pour $\theta=0^\circ$ sont indépendantes du volume de la goutte de référence. Cependant, pour un angle d'inclinaison donné, les différentes erreurs calculées dépendent du volume. Les figures suivantes (Figure II.26 à Figure II.28) présentent ces erreurs en fonction du volume pour différents rapports b/a pour un angle $\theta=40^\circ$. Pour une sphère ($b/a=0$), l'erreur est nulle. Pour des ellipses, l'erreur (dans tous les calculs considérés) tend très rapidement vers 100%. Si la goutte de référence est inclinée de 45° , pour une goutte de 1 mL et un rapport $b/a = 0,8$, l'erreur sur le volume est de 75%, sur le maître-couple de 62% et sur la surface extérieure de 60%.

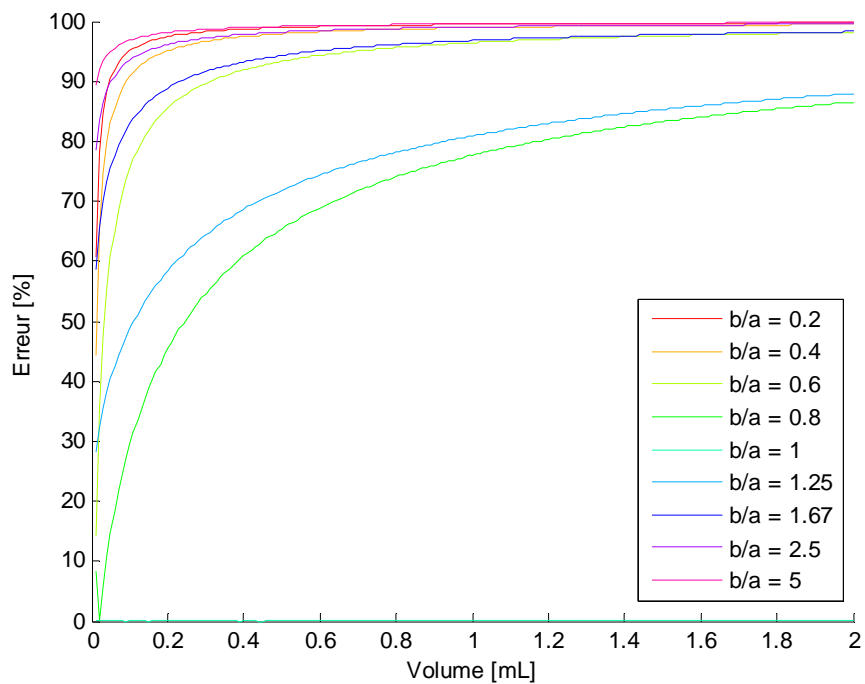


Figure II.26 : Erreurs sur le volume induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $\theta = 45^\circ$

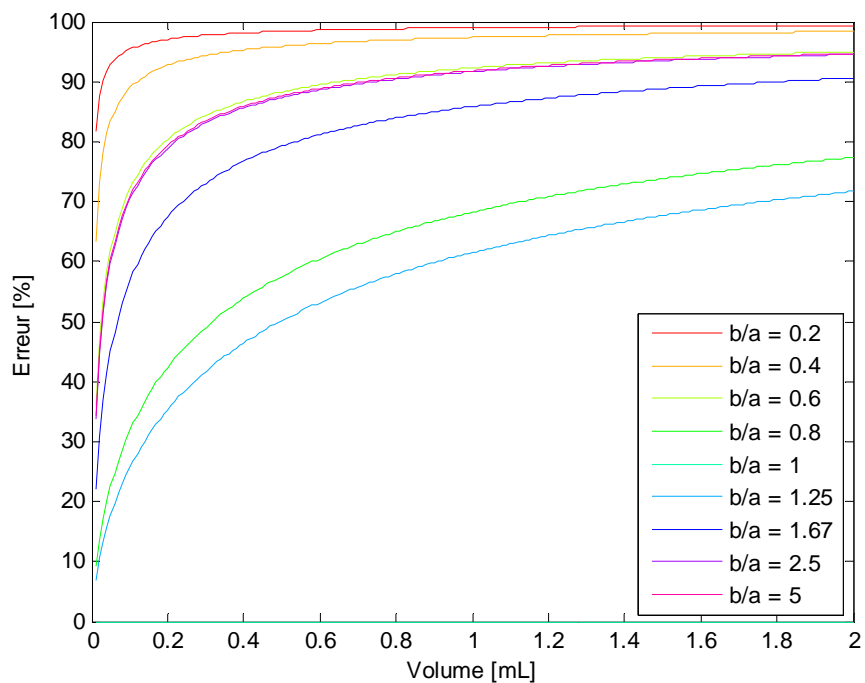


Figure II.27 : Erreurs sur le maître-couple induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $\theta = 45^\circ$

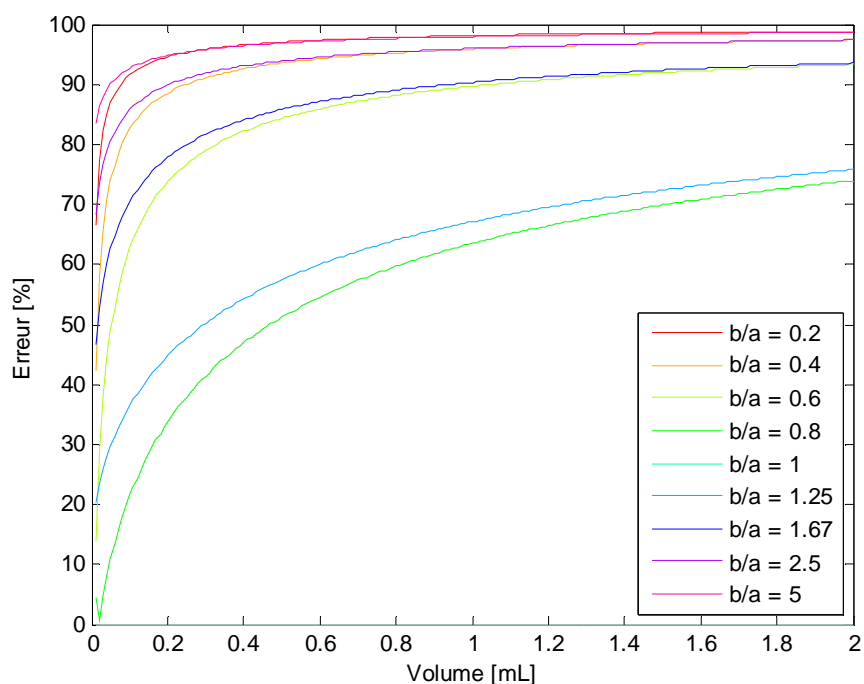


Figure II.28 : Erreurs sur la surface extérieure induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $\theta = 45^\circ$

Les figures suivantes présentent également les erreurs en fonction du volume mais pour un rapport b/a fixe pour différents angles θ . Pour $\theta=0^\circ$, on retrouve les erreurs de la Figure II.25. On remarque que pour tout θ , les erreurs ne dépassent pas 100%. De plus, il existe une combinaison des différents paramètres (volume, angle d'inclinaison et rapport b/a), tel que l'erreur est nulle.

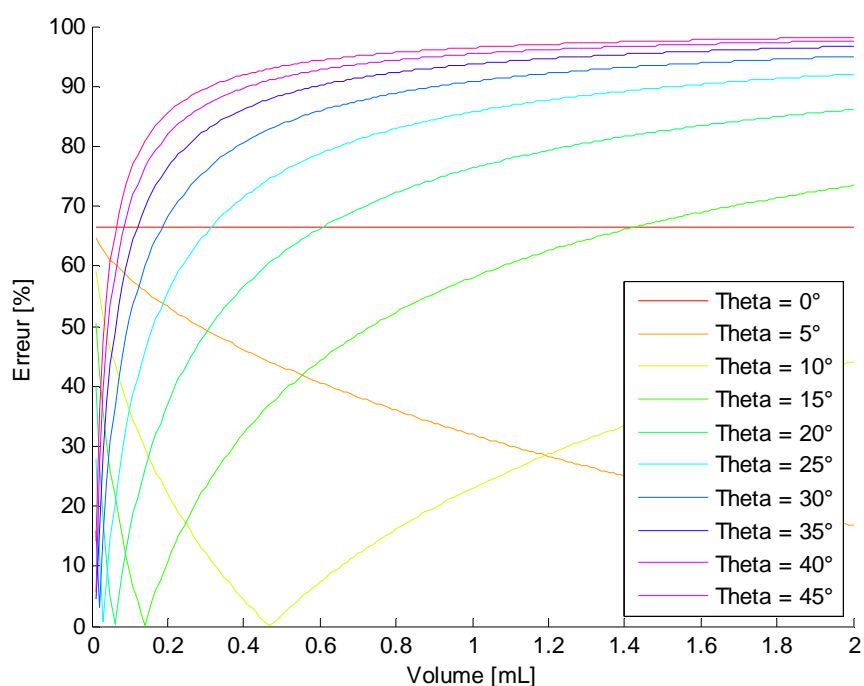


Figure II.29 : Erreurs sur le volume induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $b/a = 0,6$

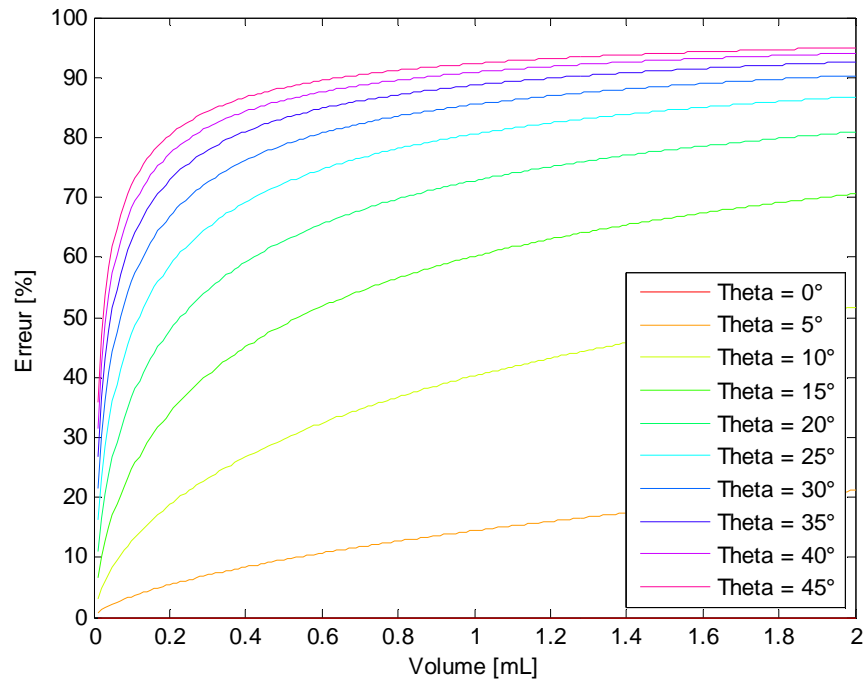


Figure II.30 : Erreurs sur le maître-couple induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $b/a = 0,6$

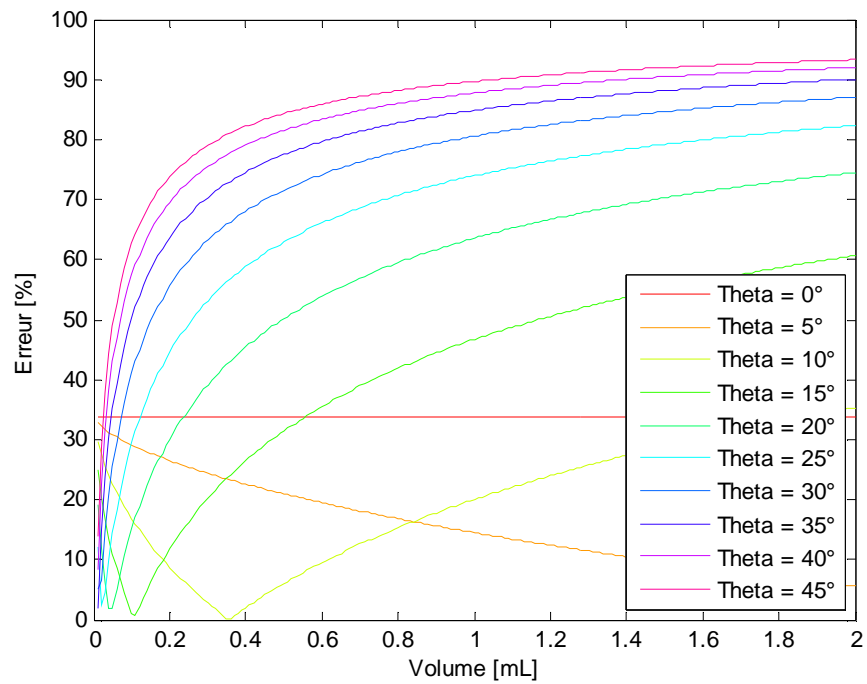


Figure II.31 : Erreurs sur la surface extérieure induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $b/a = 0,6$

Incertitude de principe en utilisant les petit et grand demi-axes

La figure suivante présente l'erreur faite sur le volume, le maître couple et la surface extérieure en considérant un diamètre équivalent en volume au volume de l'ellipsoïde de demi axes a et b.

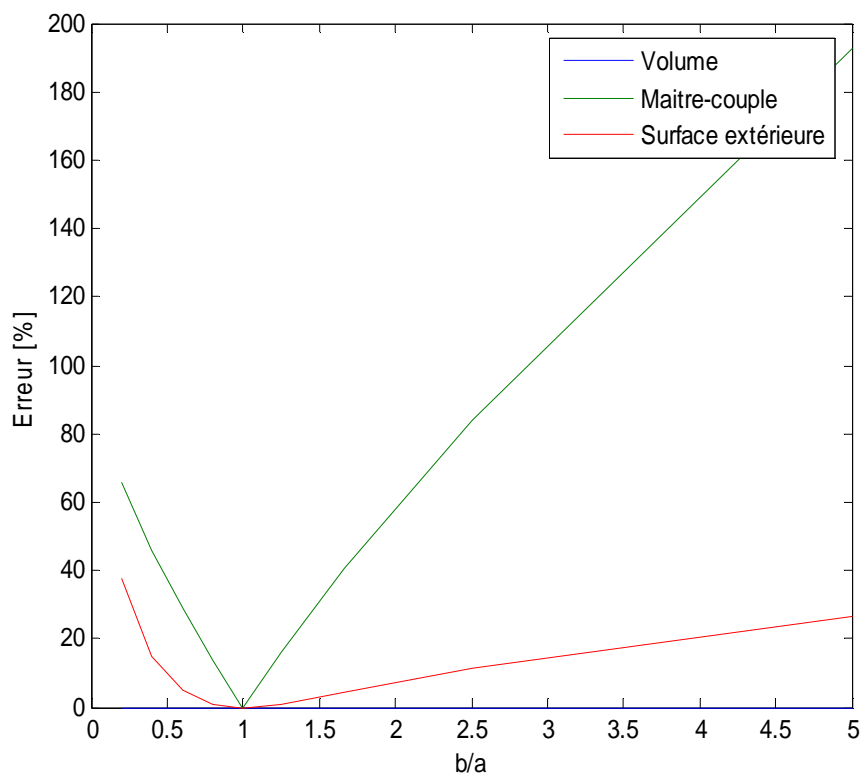


Figure II.32 : Erreurs induites par l'utilisation du diamètre équivalent en volume en fonction du rapport b/a

2.2.3.2. Incertitude de mise en œuvre

Les sources d'incertitudes de mise en œuvre répondent à la question : le montage expérimental est-il représentatif de la réalité ? L'océan est infini, à l'échelle d'une épave et de sa cargaison. Ainsi la taille de la colonne et d'éventuels effets de bord peuvent générer des erreurs de mesure. De même, l'utilisation d'eau douce à la place d'eau de mer modifie les propriétés physico-chimiques des substances étudiées. Les impuretés de l'eau et d'éventuelles matières en suspension peuvent modifier l'écoulement des gouttes.

Ces incertitudes de mises en œuvre n'ont pas été quantifiées. Cependant, l'influence des effets de bords a été vérifiée et peut être négligée (Clift *et al.*, 1978).

2.2.3.3. Incertitude métrologique

Les incertitudes métrologiques proviennent de l'instrumentation mise en place pour la mesure. Ici le montage optique utilisé présente plusieurs sources d'incertitude :

- les aberrations optiques induites par les objectifs,
- la calibration,
- une incertitude propre à l'ORR : cette technique présente un grandissement de l'image par rapport à l'objet en fonction de la position de ce dernier sur l'axe optique, c'est-à-dire entre la source de lumière et l'écran.

Les aberrations optiques sont les erreurs induites par la non-perfection d'un système optique. Ces erreurs varient selon la qualité des objectifs. Ces erreurs n'ont pas été quantifiées, car elles sont minimales par rapport aux erreurs décrites ci-après.

Calibration

Pour déterminer le grandissement, c'est-à-dire la relation entre le nombre de pixels d'une image à une longueur physique il faut calibrer le système. Cette calibration consiste à réaliser une image d'un objet de taille connue (sphère de diamètre connu ou rectangle de longueur connue) positionné précisément dans le plan d'intérêt du système. Cette calibration doit être effectuée pour chaque caméra et à chaque modification d'un réglage de la caméra.

L'ombroscopie directe ne présente que le grandissement de l'optique, cette calibration est donc caractéristique du système. Pour l'ORR, le grandissement sur l'écran dépend de la position de l'objet dans le système ([II.6] - Figure II.33). Il est donc essentiel que l'objet servant à la calibration se situe exactement dans le plan de passage supposé des gouttes, soit au centre de la colonne.

En supposant que l'objet est situé à ± 10 cm du plan central (Figure II.33), le grandissement peut varier de -4,2% à +4,6% (en haut de colonne, essais CEC 2012).

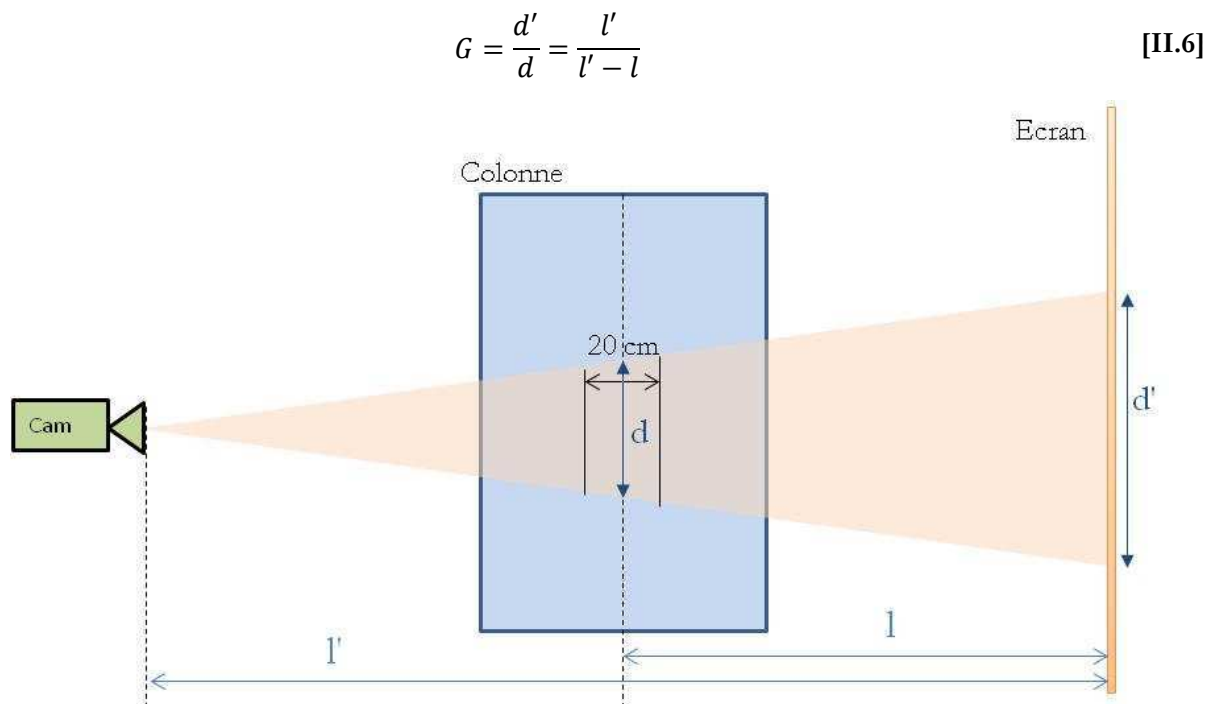


Figure II.33 : Position et grandissement de l'objet par ombroscopie rétro-réfléchissante

L'erreur sur la calibration dépend de la taille de l'objet utilisé, de la métrique et de la qualité du capteur. En effet, plus l'objet est grand par rapport à la taille au champ de vision des caméras, c'est-à-dire pour une petite métrique, plus l'erreur sera minimisée. Durant la campagne 2012, un objet de 50 mm de long a été utilisé pour calibrer les caméras. La métrique de l'ombroscopie directe étant de $70 \mu\text{m}/\text{pix}$, une incertitude de 8 pixels engendre une erreur de 1,12% sur la mesure de cet objet. Cette erreur est faible et peut donc être négligée.

Pour l'ORR, l'erreur est de 3,2% (pour une incertitude de 8 pixels) auquel s'ajoute l'incertitude sur le grandissement à l'écran (environ $\pm 4\%$). Ainsi une image de calibration « classique » peut ne pas être fiable dans cette situation. La calibration a donc été rectifiée grâce au montage d'ombroscopie directe (CAM 3/CEC_12). Un essai de goutte à goutte d'un produit non soluble a été réalisé dans ce but. En effet, les gouttes ayant la même taille tout au long de la remontée dans la colonne, les tailles mesurées à chaque hauteur (i.e. pour les 3 caméras) peuvent être comparées et les mesures des caméras 1 et 2 ont été ajustées par rapport aux mesures de référence de la caméra 3 (ombroscopie directe).

Position dans la colonne : oscillations et gouttes en amas

La forme de la goutte varie au cours de la remontée, car cette dernière subit des mouvements secondaires. La Figure II.34, qui présente la trajectoire d'une goutte en bas et en haut de colonne, permet de visualiser les deux types de mouvements secondaires (Clift *et al.*, 1978) :

- La goutte ne remonte pas rectilignement, elle se déplace dans la colonne selon une trajectoire en « zig-zag » ou en spirale. Clift *et al.* (1978) expliquent qu'une trajectoire rectiligne devient instable pour des particules fluides.
- De plus elle subit des modifications de forme propre à sa nature fluide et non rigide, généralement appelées oscillations.

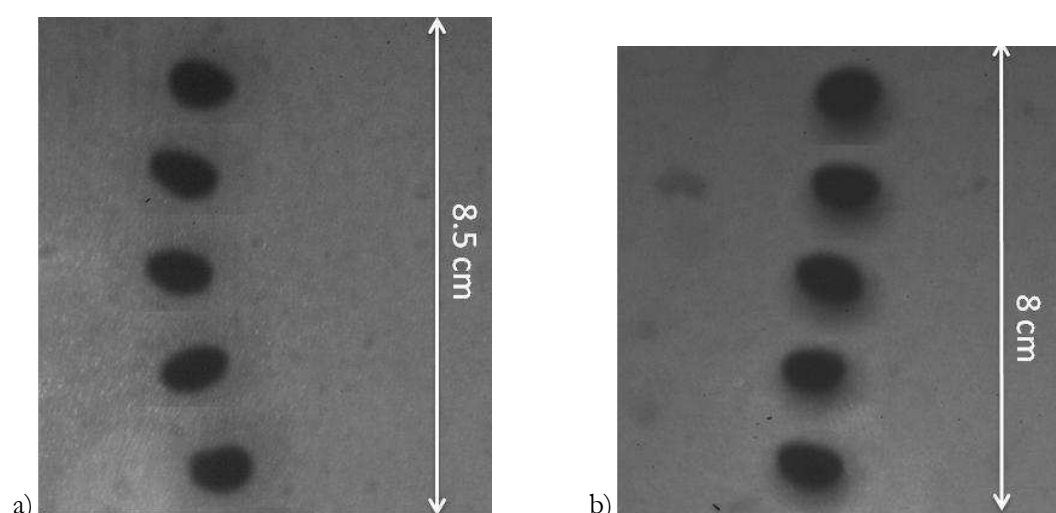


Figure II.34 : Evolution de la trajectoire d'une goutte a) en bas, b) en haut de colonne. $\Delta t = 125 \mu\text{s}$ entre deux gouttes (Essai GG-DEHA-6-CEC_12)

Les mouvements de la goutte dans la colonne d'eau sont visibles sur la Figure II.34, la goutte se déplace horizontalement sur l'image. Elle se déplace donc également dans l'axe de la

caméra, ce qui modifie sa taille apparente. En effet, lorsque la goutte s'éloigne du centre de la colonne, elle s'éloigne du plan de calibration. Si elle se rapproche de la caméra, elle semble plus grande et si elle s'en éloigne elle semble plus petite (Figure II.35).

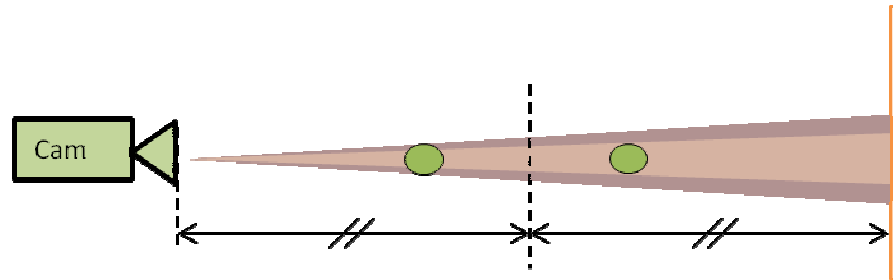


Figure II.35 : Effet d'échelle suivant la position des gouttes dans la colonne d'eau

De plus les amas de gouttes des rejets gravitaires occupent une grande partie de la colonne. Durant les expérimentations, les amas de gouttes n'ont jamais touché ses parois. La distance entre les parois de la colonne du Cedre est de 1 m, on suppose donc que les gouttes se situent dans un cylindre de 0,45 m maximum de rayon. L'erreur induite en supposant la goutte 0,45 m devant le plan de calibration est de 24,5%, en la supposant derrière, elle est de -16,5%.

2.2.3.4. Incertitude de traitement

Lors de la détection d'un contour ou d'une longueur durant le traitement d'image (qu'il soit automatisé ou manuel), une incertitude de plusieurs pixels peut être introduite du fait du bord flou de l'objet. Cette partie a pour objectif de caractériser cette incertitude et les éventuelles répercussions sur les paramètres calculés.

Selon le contraste de l'image, la définition des paramètres de la goutte est difficile (Figure II.36). Pour une image très contrastée, comme c'est le cas pour les images de gouttes par ombroscopie directe, le contour peut être « décalé » d'un pixel par unité de longueur. Pour l'ORR, nous avons vu que les bords étaient flous (Chapitre 2.1.4.2.5 - Figure II.36) et l'incertitude peut aller jusqu'à 4 pixels de chaque côté, soit 8 pixels de différence.

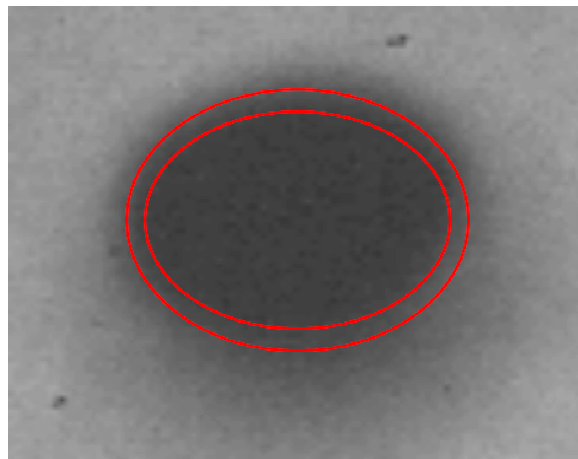


Figure II.36 : Définition de l'erreur possible lors de la détection d'un contour

On admet que le traitement d'images (automatisé et manuel) positionne le contour au centre des bornes définies sur la Figure II.36, c'est-à-dire qu'on considère une incertitude de ± 2 pixels de chaque côté, soit ± 4 pixels au total.

La Figure II.37 présente l'évolution de l'erreur sur la longueur mesurée engendrée par une incertitude de 4 pixels et pour une résolution de 0,2 mm/pix. Ainsi, pour une longueur mesurée de 10 mm, l'erreur est de $\pm 8\%$, soit une largeur vraie de 9,2 à 10,8 mm.

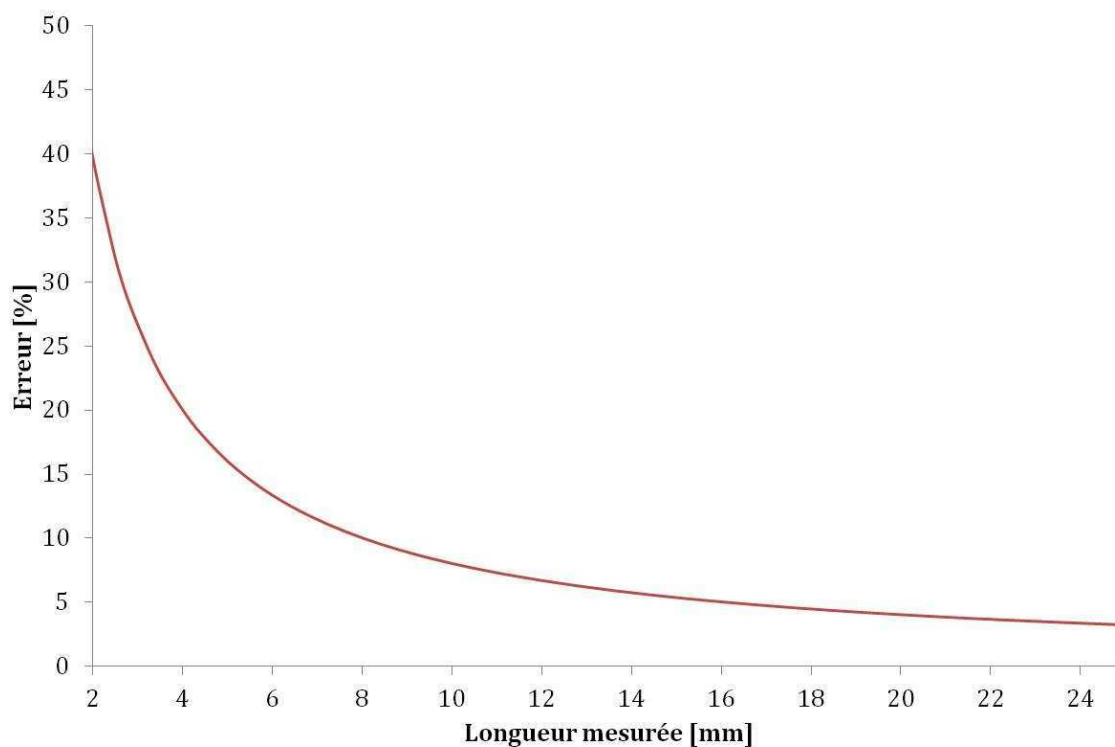


Figure II.37 : Erreur engendrée par une incertitude de 4 pixels sur la longueur mesurée et une résolution de 0,2 mm/pix

2.2.3.5. Conclusion

Les différentes incertitudes de mesure décrites dans ce paragraphe présentent et quantifient les incertitudes de mesure rencontrées durant les expérimentations. Les incertitudes de métrologie, de traitement et celle induite par l'utilisation de la section sont indépendantes de la taille de la goutte.

L'incertitude liée à l'utilisation de la largeur varie en fonction du volume vrai de la goutte si celle-ci est inclinée. Cependant, lors du traitement automatisé d'images, les mesures sur la goutte sont moyennées par rapport au temps, l'influence de l'inclinaison est donc minimisée. De même, le traitement manuel d'image a montré que très peu de gouttes sont inclinées par rapport à l'ensemble des gouttes d'une image. L'influence de l'inclinaison peut donc être négligée dans la suite.

Le Tableau II.13 reprend les incertitudes maximales de mesures. Un rapport $b/a = 0,6$ a été choisi car il correspond à la moyenne de ces rapports pour les gouttes extraites de l'exemple de traitement manuel présenté au Chapitre II.2.2.2 (Tableau II.10).

Tableau II.13 : Récapitulatif des incertitudes de mesures dans leur cas extrême

Incertitude	Cas extrême	Incertitude maximal		
De principe	Le rapport du petit sur le grand axe de la goutte est au maximum de $b/a = 0,6$	Volume	23%	
		Section	Maître-couple	40%
			Surface extérieure	20%
		Diamètre équivalent	0%	
	La goutte est inclinée de $\theta = 0^\circ$	Volume	66%	
		Largeur	Maître-couple	0%
			Surface extérieure	33%
			Diamètre équivalent	29%
De métrologie	La goutte se situe 0,45 m devant ou derrière le plan de calibration	Devant	24,5%	
		Derrière	- 16,5%	
De traitement	L'incertitude sur la mesure d'une longueur de la goutte est de ± 4 pixels	± 4 pix		

Dans la suite de cette étude, ces incertitudes sont calculées au cas par cas, suivant l'utilisation de la largeur ou de la section.

Chapitre III. Résultats et discussions

Ce chapitre présente les principaux résultats expérimentaux obtenus lors des essais réalisés au *Cedre* et à l'Ecole des Mines d'Alès et leurs comparaisons aux modélisations développées. Cette partie se décompose selon les points suivants :

- Observation et description phénoménologique des essais
- Etude de la dynamique de vidange
- Etude de la granulométrie du rejet
- Hydrodynamique de remontée
- Solubilisation des gouttes

1. Comportement des produits

Les essais réalisés en CEC en 2010 sur la remontée dans une colonne d'eau de mer de 15 produits chimiques flottants qui présentent une large gamme de propriétés physico-chimiques ont permis de caractériser qualitativement leurs comportements.

En ce qui concerne les produits flottants, une des propriétés ayant la plus grande influence sur le comportement global des substances dans l'eau est la solubilité. Selon cette dernière, on distingue trois types de comportement (Figure III.1) :

1. les produits très peu ou non solubles dont les gouttes ne présentent pas de perte de volume tout au long de la remontée dans la colonne d'eau,
2. les produits peu solubles qui évoluent sous forme dispersée (goutte) et qui ont une perte de volume durant leur remontée,
3. les produits très solubles qui se solubilisent sous forme de panache.

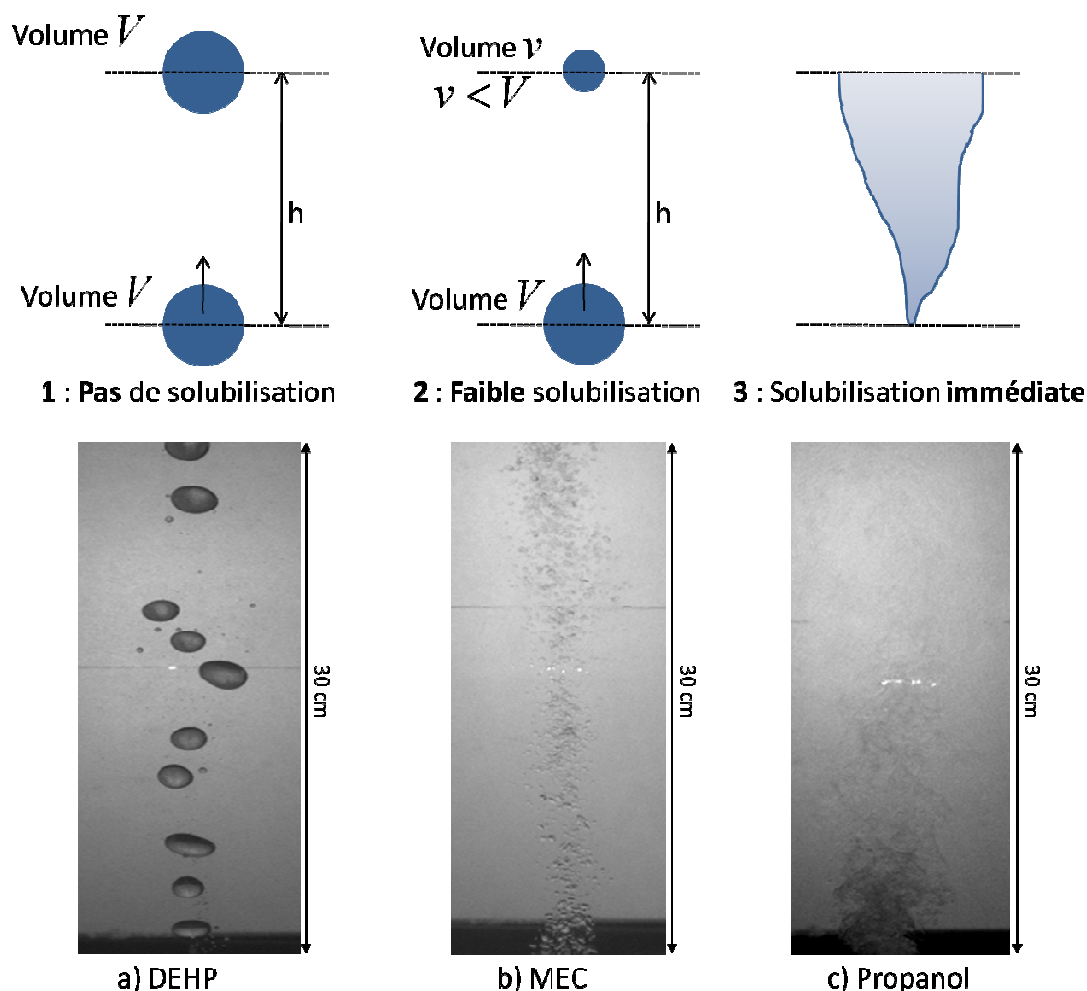


Figure III.1 : Les trois comportements de produits liquides rejetés en profondeur : a) Di-Ethyl-Hexyl-Phatalate (DEHP), b) Methyl-Ethyl-Cetone (MEC), c) Propanol (CEC_10)

Le premier type de produits, les non-solubles (Figure III.1.a), ne perdent pas de matière durant la remontée. Dans un contexte accidentel, le volume arrivant en surface suite à un naufrage correspond donc à la quantité rejetée. Ainsi l'étude de ces produits permet de caractériser la vitesse des gouttes dans l'eau dans le cadre le moins complexe, c'est-à-dire sans processus de transfert de matière. Ces produits sont ceux classés F, FE ou E par la classification SEBC (cf. Chapitre I.1.2.3).

Les produits classés FD, FED ou ED sont solubles mais forment des gouttes et les produits D ou DE peuvent appartenir aux produits solubles formant des gouttes ou un panache. Ainsi, la classification ne différencie pas les solubilités des deux autres types de produits, bien que leurs comportements suite à un rejet en profondeur soient très différents.

Les gouttes de produits solubles (type 2) présentent des comportements (formation des gouttes, trajectoires dans la colonne...) similaires aux gouttes non solubles. Cependant elles perdent de la matière durant leur remontée. Ainsi, la MEC (solubilité $S = 263$ g/L, Figure III.1.b) et le butanol ($S = 77$ g/L, Figure III.2) se solubilisent presque entièrement durant la remontée dans la colonne. Des essais, réalisés pour un diamètre d'injection de 7,95 mm et un débit de 150 mL/min (soit une vitesse d'injection à l'orifice de 5.10^{-2} m/s), montrent que les gouttes en bas de colonne présentent un diamètre moyen de 4 mm alors qu'en haut de colonne seules de très petites gouttelettes de MEC sont visibles (de l'ordre de 2 pixels = 1,2 mm) Pour le butanol, celui-ci forme des gouttelettes de l'ordre de 5 mm de diamètre en bas de colonne et de 2 mm de diamètre en haut de colonne (Figure III.2.b). Il faut remarquer que pour ces deux produits, la vitesse moyenne de remontées des gouttes est de l'ordre de 0,1 m/s.

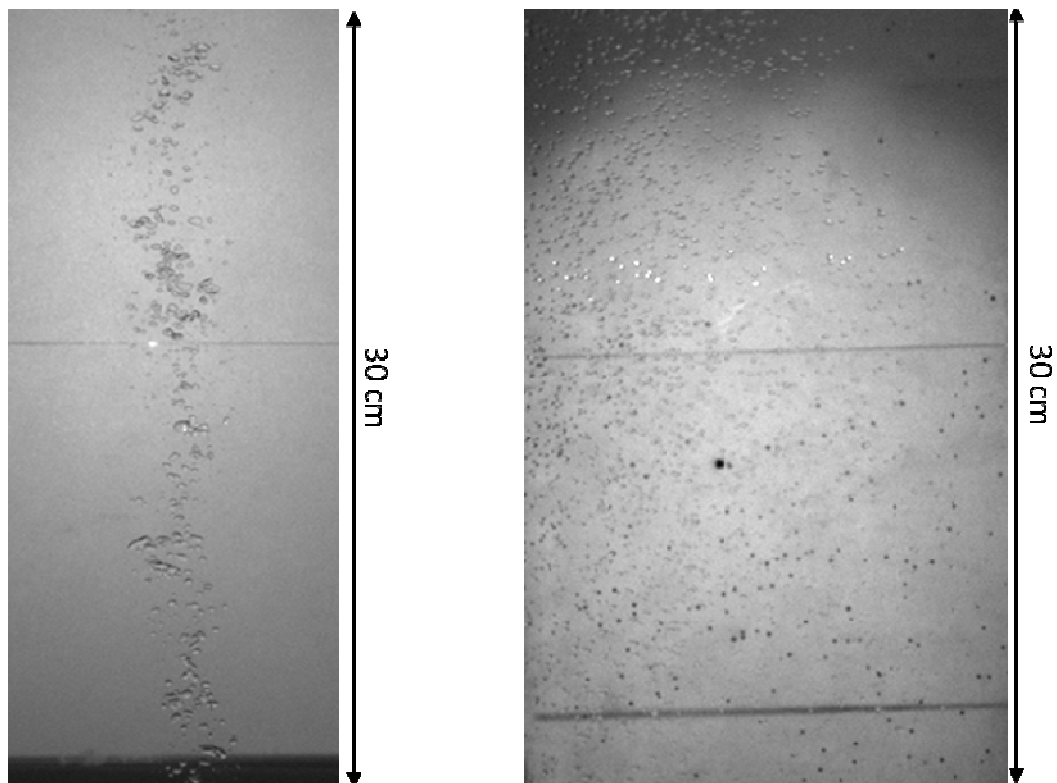


Figure III.2 : Gouttelettes de butanol a) en bas et b) en haut de colonne (CEC_10)

Les produits fortement solubles ($S > 790$ g/L : éthanol, propanol et acétone) se dissolvent presque instantanément. Ces produits génèrent un panache visible par rétroéclairage diffusant (Figure III.1.c).

En bas de colonne, le produit concentré et dense apparaît donc très contrasté (noir) par ombroscopie directe (Figure III.3.a). En haut de colonne, seules des volutes d'éthanol sont visibles (Figure III.3.b), le panache est donc très dilué. La vitesse de remontée du panache, pour un essai avec un débit initial de 250 mL/min (soit $8,3 \cdot 10^{-2}$ m/s), calculée entre les deux caméras espacées de 2,7 m est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ m/s. Cette vitesse, beaucoup plus faible que celle des gouttes, s'explique par la densité des volutes de produit partiellement solubilisé qui se rapproche de celle de l'eau, entraînant une faible poussée d'Archimède.

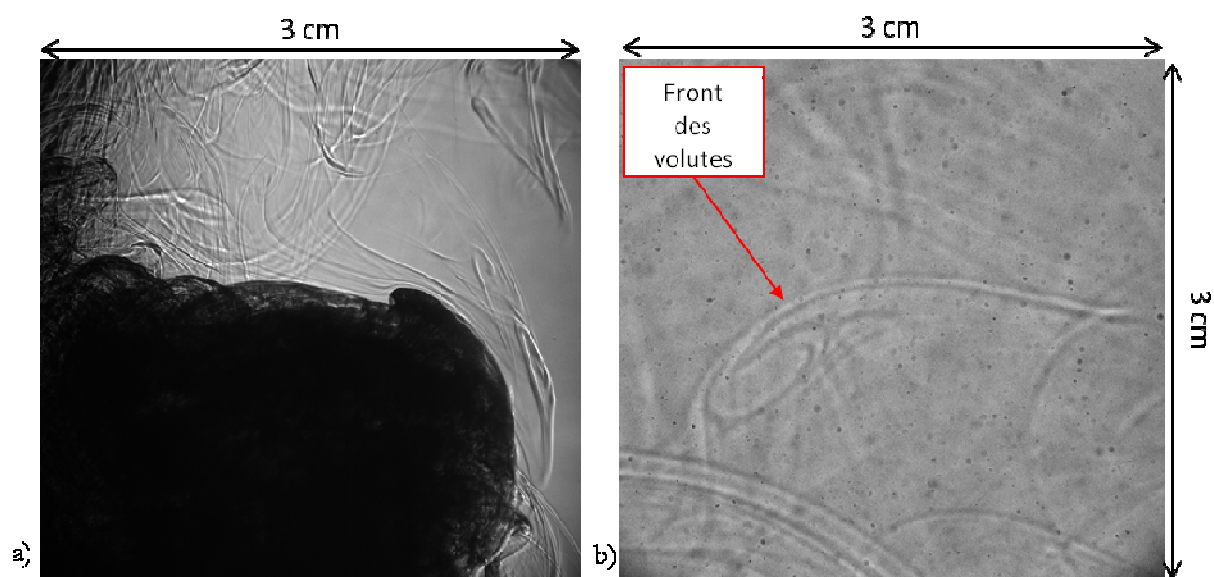


Figure III.3 : Front de panache d'éthanol a) en bas de colonne et b) en haut de colonne (CEC_11)

De par leur solubilisation quasi instantanée et leur faible vitesse de remontée, les produits chimiques totalement solubles ne sont pas étudiés dans ce travail. En effet, dans le cadre de vraies conditions marines (agitation importante due aux courants marins), il est peu probable que ce type de comportement entraîne une apparition du produit en surface et donc un danger pour les intervenants en surface.

2. Rejet à la brèche : vidange d'une cuve

Une cuve de transport de produit chimique par voie maritime est un parallélépipède pouvant atteindre 10 mètres de haut. Le taux de remplissage est variable, bien qu'il soit préférable de remplir au maximum les cuves pour éviter le phénomène de ballotage et stabiliser le navire en mer, un ciel gazeux est inévitable. La configuration initiale est donc une épaisseur gazeuse au-dessus du produit chimique (Figure III.4.A). Trois cas sont donc à considérer :

- La brèche a lieu dans le ciel gazeux (situation B), ce qui purge ce dernier et conduit à la situation C. Il peut rester une portion de ciel gazeux ne pouvant être libéré et devant donc être exclu de l'étude de la vidange ;
- La brèche a lieu au niveau du produit chimique (situation C), entraînant la libération de celui-ci. Le volume éjecté est compensé par un volume d'eau équivalent. Cette situation se poursuit jusqu'à la situation D ;
- La brèche est au niveau de l'eau en fond de cuve (D), il ne se passe plus rien.

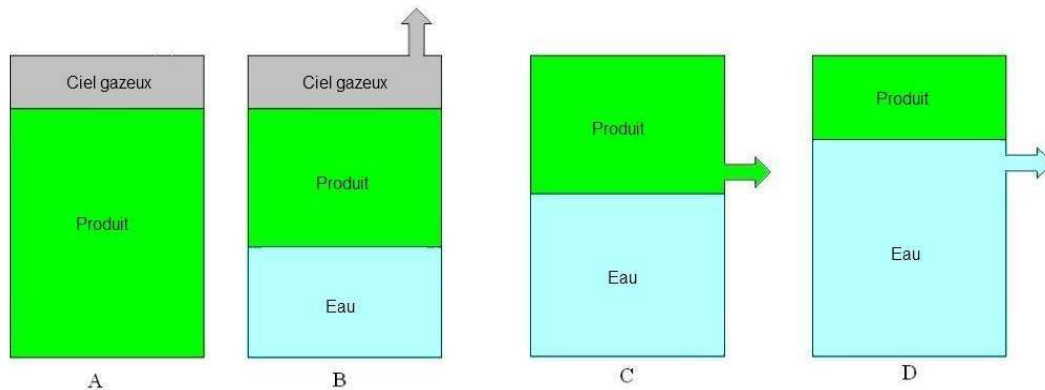


Figure III.4 : Influence de la localisation de la brèche a) cuve à l'état initial, b) brèche dans le ciel gazeux, c) brèche au niveau du produit chimique, d) brèche au niveau de l'eau présente en fond de cuve

Deux comportements hydrodynamiques sont envisageables (Figure III.5) :

- Il existe au moins un orifice permettant le passage de chaque fluide (Figure III.5.a) ;
- Il n'y a qu'un orifice, les deux fluides s'écoulent en contre-courant dans cet orifice (Figure III.5.b).

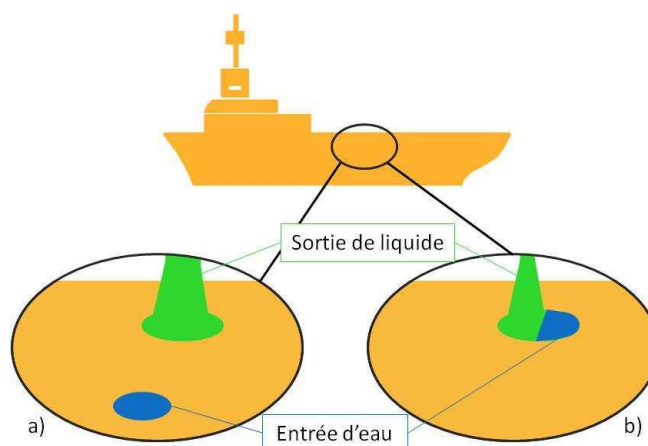


Figure III.5 : Illustrations des deux scénarii : a) la cuve percée deux fois, b) la cuve n'est percée qu'une fois

Ces deux comportements ont été expérimentés et observés (Figure III.6). Le cas a) correspondant à un écoulement simple courant et le cas b) à un écoulement à contre-courant.

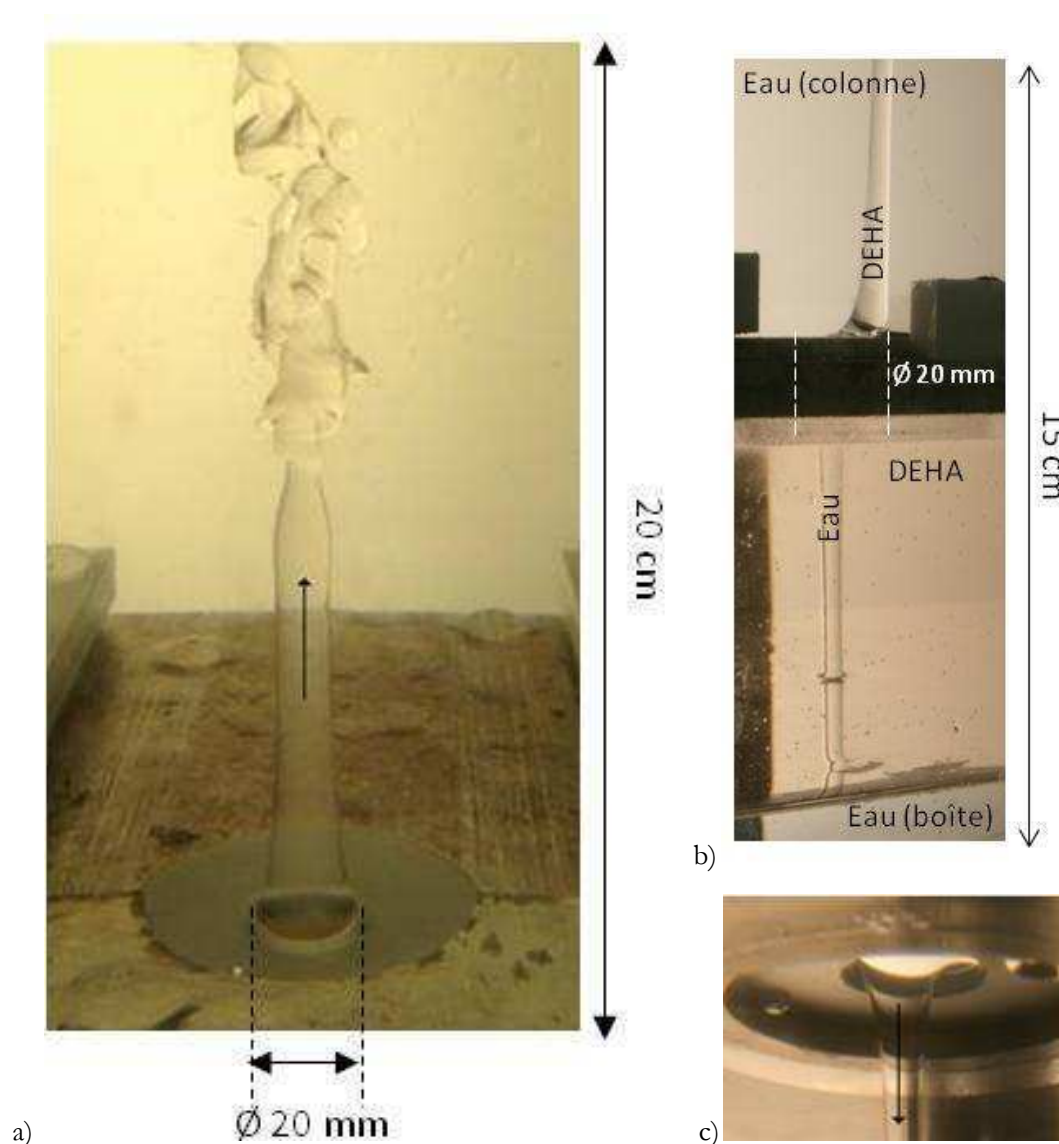


Figure III.6 : a) Sortie de DEHA au niveau de l'orifice supérieur (Urne2-DEHA-20/13-EMA_12), b) Sortie de DEHA et entrée d'eau au niveau de l'orifice supérieur (Urne1-DEHA-30-EMA_12) et c) Entrée d'eau dans la cuve au niveau de l'orifice supérieur (Urne1-DEHA-30-EMA_12)

La cuve est considérée comme un système ouvert échangeant de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. D'un point de vue conceptuel, la position et le nombre d'orifices n'ont pas d'importance. On peut considérer une cuve type telle que définie sur la Figure III.7 :

- Le point A se situe dans le jet de sortie de la phase dispersée (indice d);
- Le point B est à l'interface, dans la cuve, entre l'eau (phase continue, indice c) et le produit chimique (phase dispersée) ;
- Le point C se situe dans le jet d'entrée de la phase continue.

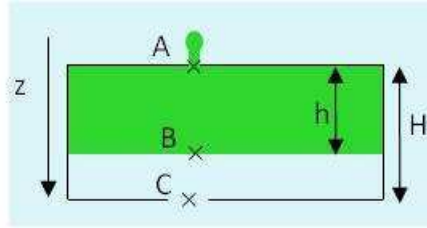


Figure III.7 : Schématisation du problème : sortie de la phase dispersée en vert et entrée de la phase continue en bleu

Pour faciliter l'illustration, les ouvertures ont été placées en haut et en bas de la cuve, mais celles-ci peuvent être placées sur n'importe quel côté tant que le point A est situé dans la phase dispersée. Dans le cas d'une cuve percée une fois les points A et C sont placés côte à côte ($H=0$) et la section de cet orifice unique est la somme des sections en A et en C (Figure III.8).

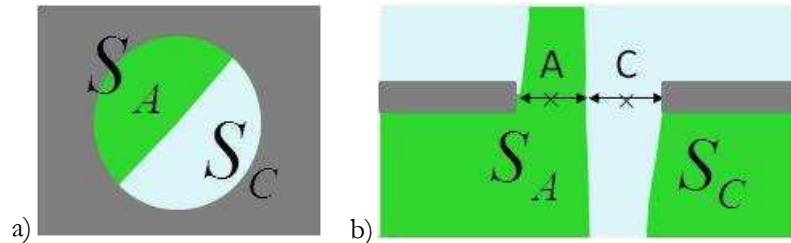


Figure III.8 : Schématisation de l'orifice d'une cuve avec sortie de produit en vert et entrée d'eau en bleu. a) Vue de dessus, b) Vue de côté

Notations

Dans la suite du document, les notations suivantes sont utilisées :

- Les étoiles * en exposants désignent les vitesses des fluides parfaits.
- Les opérateurs « point » (par exemple \dot{Q}) désignent les dérivées par rapport au temps.
- Les notations seront allégées par l'emploi de $\Delta\rho = \rho_c - \rho_d$

[III.1]

Considérations

Certaines hypothèses sont nécessaires de telle sorte à bien définir le problème :

- Le système n'est défini que durant le temps de la vidange T. Le système et donc les équations ci-après sont définis pour tout instant t tel que :

$$0 < t \leq T \text{ avec } Q(T) = 0$$

[III.2]

- Les hauteurs h et H correspondent respectivement à la hauteur de phase dispersée dans la cuve et H la hauteur totale de la cuve. On a donc :

$$z_B - z_A = h \text{ et } z_C - z_A = H$$

[III.3]

- Les fluides seront supposés incompressibles, la pression statique s'écrit alors $P_B = P_A + g\rho_c h$ et $P_C = P_A + g\rho_c H$ [III.4]

- Conservation du débit volumique Q s'écrit $Q = S_A v_A = S_B v_B = S_C v_C$ [III.5]

- La taille de la brèche est largement inférieure à la section horizontale du réservoir : $S_A \ll S_B$. Donc d'après la conservation du débit volumique [III.5] : $v_A \gg v_B$ [III.6]

2.1. Modélisation du système par un bilan énergétique local

La vidange d'une cuve peut être mise en équation par un bilan énergétique locale, c'est-à-dire avec le principe de Bernoulli. Celui-ci exprime la conservation de l'énergie mécanique totale le long d'une ligne de courant d'un fluide parfait :

$$E_C + E_P + P = cst \quad \text{[III.7]}$$

Avec :

- E_C : Energie cinétique volumique : $E_C = \frac{1}{2} \rho_d v^2$
- E_P : Energie potentielle volumique : $E_P = -\rho_d g z$
- P : Pression statique : $P = P_0 + \rho_c g z$

Dans notre cas, les fluides ne sont pas parfaits, la relation de Bernoulli peut être rectifiée des pertes d'énergie dues aux frottements par l'ajout d'une constante appelée coefficient de vitesse C_v . De plus, à l'orifice, le jet se contracte jusqu'à ce que les lignes de courant puissent être considérées comme rectilignes et parallèles (Figure III.9). Cette partie s'appelle la veine contractée, de section S inférieure à la section de l'orifice S_{or} . Ces diamètres sont liés par le coefficient de contraction C_C [III.8]. On définit alors le coefficient de décharge C comme le produit des coefficients de vitesse et de contraction [III.9].

$$S = C_C S_{or} \quad \text{[III.8]}$$

$$C = C_C C_v \quad \text{[III.9]}$$

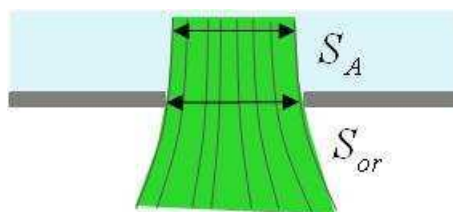


Figure III.9 : illustration de la contraction au niveau de l'orifice de sortie de la phase dispersée

2.1.1. Définition des équations

La cuve contient deux fluides, on applique donc le principe de Bernoulli sur une ligne de courant dans chacun de ces fluides. Donc de B vers A, on a :

$$\frac{1}{2}\rho_d v_B^{*2} - \rho_d g z_B + P_B = \frac{1}{2}\rho_d v_A^{*2} - \rho_d g z_A + P_A \quad \text{[III.10]}$$

De même, de C vers B :

$$\frac{1}{2}\rho_c v_C^{*2} - \rho_c g z_C + P_C = \frac{1}{2}\rho_c v_B^{*2} - \rho_c g z_B + P_B \quad \text{[III.11]}$$

Par soustraction de [III.11] à [III.10] et avec [III.1], [III.3], [III.4] et [III.6], on obtient :

$$\rho_d v_A^{*2} - \rho_c v_C^{*2} = 2g\Delta\rho h \quad \text{[III.12]}$$

En corrigeant la relation des pertes d'énergie dues aux frottements avec le coefficient de vitesse C_v [III.9], l'équation [III.12] devient :

$$\rho_d v_A^2 - \rho_c v_C^2 = 2C_{vA}C_{vC}g\Delta\rho h \quad \text{[III.13]}$$

En dérivant par rapport au temps, on a :

$$\rho_d v_A \dot{v}_A - \rho_c v_C \dot{v}_C = gC_{vA}C_{vC}\Delta\rho v_B \quad \text{[III.14]}$$

D'après la conservation du débit volumique [III.5], on a :

$$\begin{cases} \dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(S_A v_A)}{dt} = \dot{S}_A v_A + S_A \dot{v}_A \\ \dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(S_C v_C)}{dt} = \dot{S}_C v_C + S_C \dot{v}_C \end{cases} \quad \text{[III.15]}$$

Donc en combinant les équations [III.14] et [III.15], on obtient :

$$\rho_d \frac{Q}{S_A} \left(\frac{\dot{Q}}{S_A} - \frac{Q}{S_A^2} \dot{S}_A \right) - \rho_c \frac{Q}{S_C} \left(\frac{\dot{Q}}{S_C} - \frac{Q}{S_C^2} \dot{S}_C \right) = gC_{vA}C_{vC}\Delta\rho \frac{Q}{S_B} \quad \text{[III.16]}$$

$$\dot{Q} \left(\frac{\rho_d}{S_A^2} - \frac{\rho_c}{S_C^2} \right) - Q \left(\frac{\rho_d}{S_A^3} \dot{S}_A - \frac{\rho_c}{S_C^3} \dot{S}_C \right) = \frac{gC_{vA}C_{vC}\Delta\rho}{S_B} \quad \text{[III.17]}$$

Posons :

$$\overline{S}_A = \frac{1}{S_A^2} ; \quad \dot{\overline{S}}_A = -2 \frac{\dot{S}_A}{S_A^3} \quad \text{[III.18]}$$

$$\overline{S}_C = \frac{1}{S_C^2} ; \quad \dot{\overline{S}}_C = -2 \frac{\dot{S}_C}{S_C^3} \quad \text{[III.19]}$$

$$\Sigma = \rho_d \bar{S}_A - \rho_c \bar{S}_C = \frac{\rho_d}{S_A^2} - \frac{\rho_c}{S_C^2} \quad \text{[III.20]}$$

Il vient :

$$\dot{Q}(\rho_d \bar{S}_A - \rho_c \bar{S}_C) + \frac{Q}{2}(\rho_d \dot{\bar{S}}_A - \rho_c \dot{\bar{S}}_C) = \frac{g C_{vA} C_{vC} \Delta \rho}{S_B} \quad \text{[III.21]}$$

$$\dot{Q}\Sigma + \frac{1}{2}Q\dot{\Sigma} = \frac{g C_{vA} C_{vC} \Delta \rho}{S_B} \quad \text{[III.22]}$$

Le débit volumique s'exprime donc par une équation différentielle de la forme :

$$\dot{Q}\Sigma + \frac{1}{2}Q\dot{\Sigma} = \text{constante} \quad \text{[III.23]}$$

Cette équation possède deux solutions particulières et une solution générale :

1. **Q est constant** donc la fonction de surface est de la forme :

$$\Sigma = At + B \quad \text{[III.24]}$$

Avec A et B des constantes

2. **Σ est constant** donc le débit est de la forme :

$$Q = \alpha t + \beta \quad \text{[III.25]}$$

Avec α et β des constantes

3. La solution générale est de type exponentielle, Σ et Q sont des fonctions exponentielles de la forme :

$$\begin{cases} Q = c_1 e^{Rt} \\ \Sigma = c_2 e^{-Rt} \end{cases} \quad \text{[III.26]}$$

Avec c_1 , c_2 et R des constantes

L'équation [III.25] peut être réécrite en tenant compte du temps de vidange défini par la relation [III.2] :

$$Q(t) = \alpha(t - T) \quad \text{[III.27]}$$

La relation [III.22] permet de définir α :

$$\alpha = \frac{g C_{vA} C_{vC} \Delta \rho}{S_B} \frac{1}{S} \quad \text{[III.28]}$$

$$\alpha = \frac{g C_{vA} C_{vC} \Delta \rho}{S_B} \frac{C_{cA} C_{cC} S_{orA}^2 S_{orC}^2}{\rho_d C_{cC}^2 S_{orC}^2 - \rho_c C_{cA}^2 S_{orA}^2}$$

2.1.2. Résultats expérimentaux

Les Figure III.10 et Figure III.11 présentent deux exemples de mesure de la perte de volume de DEHA pour un essai à un orifice et à deux orifices obtenus durant les essais en CEC 2012. Au début de l'essai la mesure est bruitée car l'ouverture rapide de la cuve la fait osciller, ce qui engendre des instabilités au niveau de la balance. Les asymptotes apparaissant en fin d'essais (vers 2,5 min pour l'essai à 1 orifice de 60 mm et 80 s pour l'essai à 2 orifices, 10x70 mm pour l'orifice 1 et 100 mm pour l'orifice 2) marquent la fin du régime permanent.

Le volume est déduit de la perte de masse, selon la relation :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{\rho_c - \rho_d} \frac{dm}{dt} \quad [\text{III.29}]$$

A noter que la cuve n'est pas totalement vide en fin d'essai, il reste entre 1 et 1,5 L de produit, ce qui correspond à moins de 1 cm de hauteur de produit. Dans cette configuration, l'écoulement est totalement différent car des contraintes de cisaillement supplémentaires apparaissent. De plus, le rejet n'est plus continu mais en goutte à goutte. Les hypothèses de Bernoulli ne sont donc plus respectées. Dans la suite, les courbes sont coupées avant le comportement asymptotique.

La Figure III.10 correspond à l'écoulement avec un orifice unique. Durant le régime permanent, la perte de volume est linéaire ce qui implique que le débit est constant.

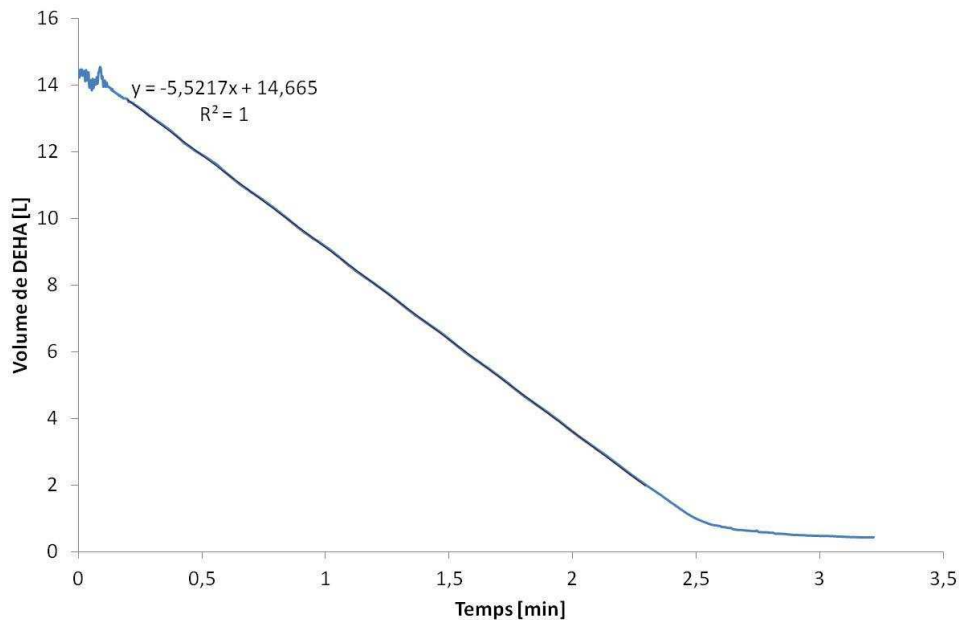


Figure III.10 : Perte de volume de DEHA (Urne1-DEHA-60-CEC_12)

La Figure III.11 correspond à l'écoulement avec deux orifices. Durant le régime permanent, la perte de volume est représentée par une fonction polynômiale d'ordre 2, ce qui implique que le débit est une fonction linéaire du temps. Les résultats expérimentaux concordent donc avec les attendus de la théorie.

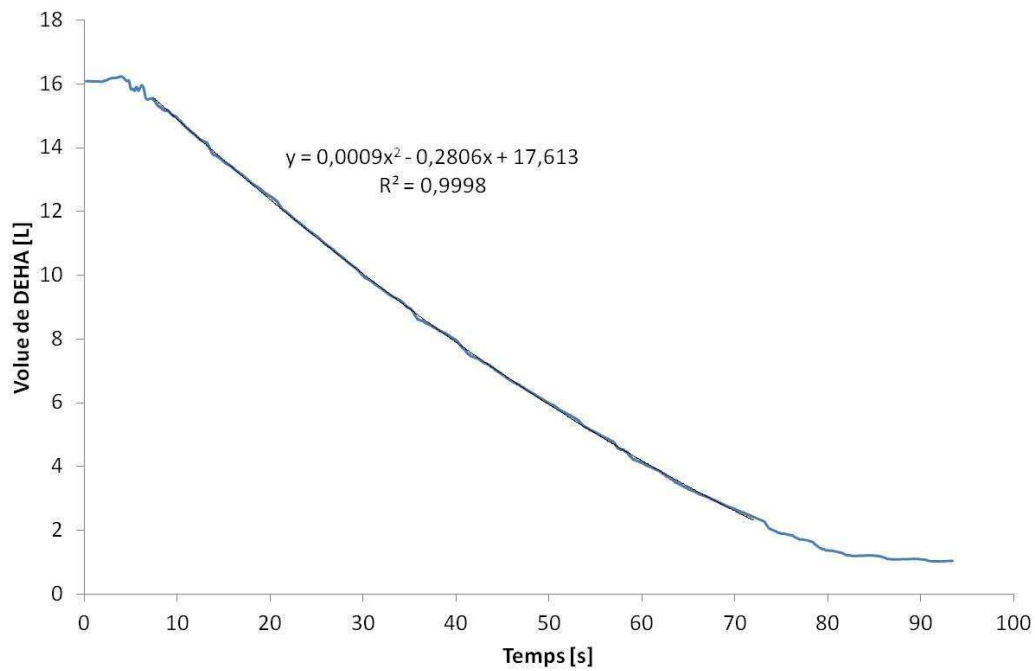


Figure III.11 : Perte de volume de DEHA (Urne2-DEHA-10x70/100-CEC_12)

Lors de certains essais réalisés avec une cuve à deux orifices, un débit de rejet constant a été observé. En effet, des entrées d'eau par l'orifice de sortie ont été observées durant l'essai avec un orifice supérieur de 60 mm de diamètre et inférieur de 13 mm de diamètre (Urne2-DEHA-60/13-EMA_12). La Figure III.12 montre l'entrée d'eau par l'orifice de sortie durant cet essai. Il apparaît que si l'orifice d'entrée d'eau n'est pas suffisamment grand, l'eau entre également par l'orifice supposé de sortie de la phase dispersée.

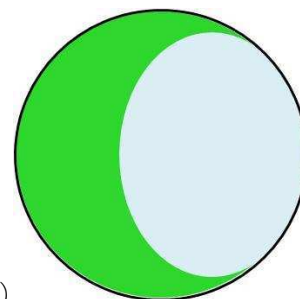


Figure III.12 : a) Sortie de DEHA et entrée d'eau à l'orifice (Urne2-DEHA-60/13-EMA_12), b) Schématisation de l'orifice vue de dessus

Ainsi, deux des formes de solutions de l'équation différentielle théorique définissant le débit volumique [III.23] concordent aux résultats expérimentaux. Mais ces deux solutions (débit constant ou linéaire) ne se différencient pas grâce aux deux types de configurations envisagés (1 ou 2 orifices). En effet, le cas 1 orifice concorde avec la solution de débit constant. Mais le cas à 2 orifices peut être exprimé par les deux solutions, selon la taille des deux orifices.

Cette relation ne permet pas de déterminer le débit de rejet à la brèche car le rapport de surface des jets entrant et sortant reste inconnu tout comme le coefficient de décharge.

2.2. Etude du coefficient de décharge de sortie

Cette partie s'attache à étudier le coefficient de décharge de la vidange. Pour cela, un cas limite a été recherché afin d'isoler la contribution de la phase dispersée de la phase continue.

2.2.1. Etude théorique

Seule la dynamique de la phase dispersée est considérée. La relation suivante peut être proposée :

$$v_A^{*2} - v_B^{*2} = 2gh \frac{\Delta\rho}{\rho_d} \quad \text{[III.30]}$$

Avec [III.6], on a :

$$v_A^* = \sqrt{2gh \frac{\Delta\rho}{\rho_d}} \quad \text{[III.31]}$$

En corrigeant la relation des pertes d'énergie dues aux frottements avec le coefficient de vitesse C_v :

$$v_A = C_v v_A^* = C_v \sqrt{2gz_B \frac{\Delta\rho}{\rho_d}} \quad \text{[III.32]}$$

D'après la conservation du débit volumique [III.5] et les définitions des coefficients de contraction et de décharge [III.8] et [III.9] la vitesse réelle de la phase continue s'écrit :

$$v_B = \frac{S_A}{S_B} v_A = C \frac{S_{or}}{S_B} \sqrt{2gz_B \frac{\Delta\rho}{\rho_d}} \quad \text{[III.33]}$$

De plus :

$$v_B = \frac{dz_B}{dt} \quad \text{[III.34]}$$

D'où

$$\frac{dz_B}{\sqrt{z_B}} = C \frac{S_{or}}{S_B} \sqrt{2g \frac{\Delta\rho}{\rho_d}} dt \quad [\text{III.35}]$$

Avec $z_B(0) = h$ et $z_B(T) = 0$, on a

$$2\sqrt{z_B(t)} = C \frac{S_{or}}{S_B} \sqrt{2g \frac{\Delta\rho}{\rho_d}} (T - t) \quad [\text{III.36}]$$

$$z_B(t) = h \left[1 - \frac{t}{T}\right]^2 \quad [\text{III.37}]$$

Avec

$$T = \frac{1}{C} \frac{S_B}{S_{or}} \sqrt{\frac{2h\rho_d}{g\Delta\rho}} \quad [\text{III.38}]$$

Le débit volumique s'exprime donc (avec [III.34]) :

$$Q = S_B v_B = C S_{or} \sqrt{2gh \frac{\Delta\rho}{\rho_d}} \left[1 - \frac{t}{T}\right] \quad [\text{III.39}]$$

On retrouve bien une fonction linéaire du temps, comme précédemment :

$$Q = at + \beta = \beta \left(1 - \frac{t}{T}\right) = \alpha(t - T) \quad [\text{III.40}]$$

Par comparaison des coefficients directeurs des deux équations de débit trouvées précédemment [III.28] et [III.39], il vient :

$$\frac{gC_{vA}C_{vC}\Delta\rho}{S_B} \frac{C_{cA}C_{cC}S_{orA}^2S_{orC}^2}{\rho_d C_{cC}^2 S_{orC}^2 - \rho_c C_{cA}^2 S_{orA}^2} = \frac{C^2 S_{or}}{T} \sqrt{2gh \frac{\Delta\rho}{\rho_d}} \quad [\text{III.41}]$$

$$\frac{gC_{vA}C_{vC}\Delta\rho}{S_B} \frac{C_{cA}C_{cC}S_{orA}^2S_{orC}^2}{\rho_d C_{cC}^2 S_{orC}^2 - \rho_c C_{cA}^2 S_{orA}^2} = \frac{C^2 S_{or}^2}{S_B} g \frac{\Delta\rho}{\rho_d} \quad [\text{III.42}]$$

$$\frac{C_{vA}C_{vC}C_{cA}C_{cC}S_{orA}^2S_{orC}^2}{\rho_d C_{cC}^2 S_{orC}^2 - \rho_c C_{cA}^2 S_{orA}^2} = \frac{C^2 S_{or}^2}{\rho_d} \quad [\text{III.43}]$$

Ainsi, si l'inégalité [III.44] est respectée, on retrouve l'expression du débit à partir de la forme généralisée.

$$\rho_d C_{cC}^2 S_{orC}^2 \gg \rho_c C_{cA}^2 S_{orA}^2 \quad \text{soit} \quad \frac{S_{orC}}{S_{orA}} \gg \sqrt{\frac{\rho_c C_{cA}}{\rho_d C_{cC}}} \quad [\text{III.44}]$$

Lorsque ce critère est respecté, la vidange du réservoir suit la loi de vidange simplifiée de l'équation [III.37]. Il est alors possible de déterminer le coefficient de décharge et de vérifier les mesures de la hauteur initiale de produit dans la cuve [III.45] et [III.46] pour les essais à 2 orifices respectant le critère précédemment mis en évidence.

$$C = \sqrt{\alpha \frac{S_B}{S_{or}^2} \frac{\rho_d}{g \Delta \rho}} \quad \text{[III.45]}$$

$$h = \beta^2 \frac{\rho_d}{C^2 S_{or}^2 2g \Delta \rho} \quad \text{[III.46]}$$

2.2.2. Résultats expérimentaux

2.2.2.1. Hauteur initiale de produit dans la cuve

La hauteur initiale de produit dans la cuve peut être estimée grâce aux mesures de masse en début et fin d'essai. Il est intéressant de confronter les hauteurs calculées théoriquement à ces données afin de vérifier la relation [III.46].

Le Tableau III.1 montre que 3 essais respectaient le critère de la relation [III.44]. Cinq essais sont en opposition de l'inégalité, ce qui indique que le modèle simplifié n'est pas acceptable. Pour le dernier essai (13/30), l'inégalité est vraie, mais la relation simplifiée sera entachée d'erreur car l'écart n'est pas suffisant.

Tableau III.1 : Hauteur initiale de produit dans la cuve obtenue par calcul [III.46] et par mesure de la masse (essais Urne2-DEHA CEC_12 et EMA_12)

Orifice supérieur [mm]	20	30	60	13	40	60	6	20	10x70
Orifice inférieur [mm]	13	13	13	30	30	30	100	100	100
$\frac{S_{orC}}{S_{orA}}$	0,42	0,19	0,05	5,3	0,56	0,25	277	25	45
$\sqrt{\frac{\rho_c C_{cA}}{\rho_d C_{cC}}}$	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95
Critère satisfait	non	non	non		non	non	oui	oui	oui
Hauteur initiale calculée [mm]	110	98	100	98	110	9000	68	111	115
Hauteur initiale mesurée [mm]	82	80	88	80	72	91	56	84	95

La confrontation entre la hauteur calculée et la hauteur expérimentale est bonne pour les essais pour lesquels le critère est respecté. De même, la prédiction est cohérente avec la mesure pour l'essai où l'inégalité est respectée mais sans nette supériorité (13/30 – en bleu). Dans le cas de l'essai 60/30 (en vert), la hauteur calculée est totalement erronée (le calcul donne 9 m de hauteur initiale).

En orange apparait l'essai pour lequel des entrées d'eau ont été observées par l'orifice de sortie de produit. Le calcul de la hauteur initiale de cet essai ne semble pas montrer d'erreur flagrante avec la mesure. Cet essai, ainsi que l'essai erroné, ne seront plus utilisés dans la suite de l'étude.

2.2.2.2. Coefficient de décharge en régime permanent

Selon les études, le coefficient de décharge dépend de la forme des parois de l'orifice et du nombre de Reynolds de l'écoulement de la phase dispersée. A noter que la forme des parois est une notion différente de la forme de l'orifice : la première décrit la manière dont la matière est interrompue à l'orifice (carré, biseauté, arrondi, rebroussé, épaulé,...) alors que la seconde décrit l'aspect frontal de l'orifice (circulaire, carré, rectangulaire, irrégulier...).

La relation [III.45] permet de calculer le coefficient de décharge pour tous les essais à double orifice. Le Tableau III.2 présente ces résultats. Le coefficient de corrélation de la régression permettant de calculer α est, pour chaque essai, de 0,99.

Tableau III.2 : Mesures des coefficients de décharge (essais Urne2-DEHA CEC_12 et EMA_12)

Orifice supérieur [mm]	20	30	13	40	6	20	10x70
Orifice inférieur [mm]	13	13	30	30	100	100	100
Coefficient de décharge	0,134	0,066	0,418	0,177	0,341	0,332	0,788

Ces coefficients de décharge ne permettent pas de calculer le débit en fin d'essai. En effet l'équation [III.39] ne prédit pas le changement d'allure de la courbe de vidange en fin d'essai.

Le coefficient de décharge a donc été recalculé pour chaque pas de temps et est présenté en fonction du nombre de Reynolds sur la Figure III.13. Pour tous les essais, l'évolution est similaire : le coefficient semble tendre vers l'infini pour de faibles nombres de Reynolds, c'est-à-dire pour de faibles vitesses de rejet. Or ce coefficient de contraction n'est pas supposé dépasser la valeur de 1.

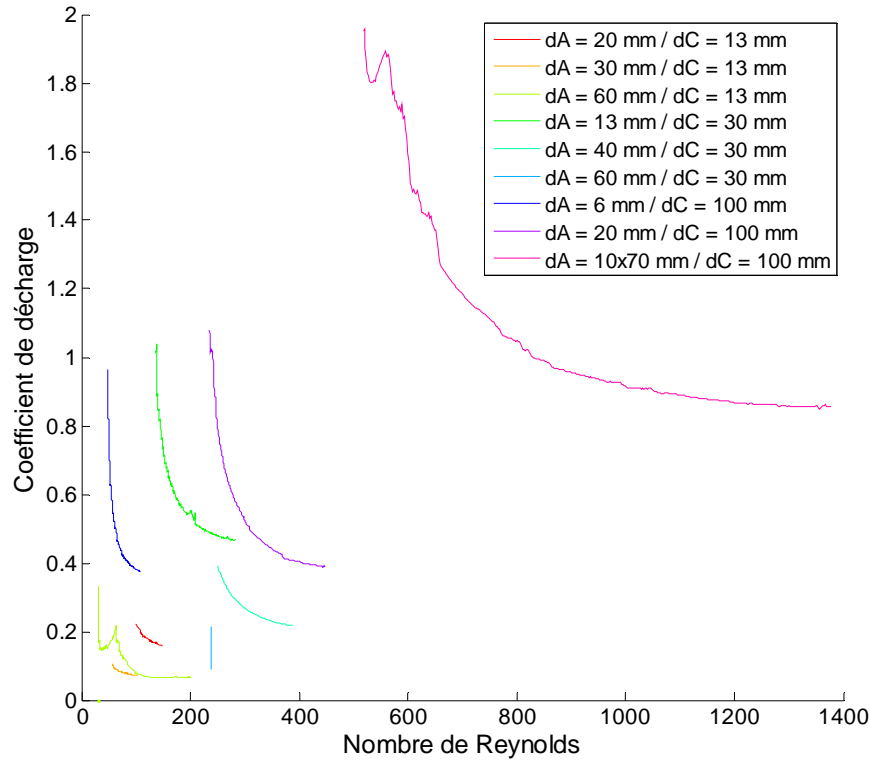


Figure III.13 : Coefficient de décharge en fonction du nombre de Reynolds (essais Urne2-DEHA CEC_12 et EMA_12)

Il apparaît que le principe de Bernoulli ne permet pas de déterminer le débit de vidange d'un système liquide-liquide. Le coefficient de décharge ne suffit pas à caractériser l'influence des viscosités des deux espèces.

2.3. Modélisation par un bilan énergétique global

Un bilan d'énergie est appliqué à un système composé de la cuve et les fluides qu'elle contient. Les pertes sont définies par l'énergie dissipée par unité de temps (puissance) par les forces de viscosité selon la relation [I.6] avec ψ une constante déterminée expérimentalement (Dugdale, 1997).

$$\dot{W} = \frac{\psi \mu Q^2}{r^3} = \frac{\psi \pi^{3/2} \mu Q^2}{S^{3/2}} \quad [\text{I.6}]$$

On définit la section S_G correspondant à la section globale des ouvertures de la cuve [III.47]. Dans le cas d'une cuve percée deux fois, il s'agit d'une section fictive. Le rapport X entre la section de sortie de la phase dispersée et la section globale est défini par la relation [III.48].

$$S_G = S_C + S_A \quad [\text{III.47}]$$

$$S_A = X S_G \quad \text{et} \quad S_C = (1 - X) S_G \quad [\text{III.48}]$$

2.3.1. Etude théorique

Le bilan d'énergie globale sur la cuve s'écrit :

$$\frac{1}{2}\rho_c v_c^2 Q + \rho_c g(H - h)Q + P_c Q = \frac{1}{2}\rho_d v_A^2 Q + \rho_d ghQ + P_A Q + \dot{W}_d + \dot{W}_c \quad \text{[III.49]}$$

Avec [III.4], on a :

$$\frac{1}{2}(\rho_d v_A^2 - \rho_c v_c^2) + \frac{\dot{W}_d + \dot{W}_c}{Q} = g\Delta\rho h \quad \text{[III.50]}$$

Avec [III.5] et [I.6], il vient :

$$\frac{Q^2}{2} \left(\frac{\rho_d}{S_A^2} - \frac{\rho_c}{S_C^2} \right) + Q\pi^{3/2} \left(\frac{\psi_d \mu_d}{S_A^{3/2}} + \frac{\psi_c \mu_c}{S_C^{3/2}} \right) = g\Delta\rho h \quad \text{[III.51]}$$

De plus, en posant $X = S_A/S_G$ [III.48], on a :

$$\frac{Q^2}{2S_G^2} \left(\frac{\rho_d}{X^2} - \frac{\rho_c}{(1-X)^2} \right) + Q \left(\frac{\pi}{S_G} \right)^{3/2} \left(\frac{\psi_d \mu_d}{X^{3/2}} + \frac{\psi_c \mu_c}{(1-X)^{3/2}} \right) = g\Delta\rho h \quad \text{[III.52]}$$

$$aQ^2 + bQ + c = 0 \quad \text{[III.53]}$$

Le débit volumique est donc défini par un polynôme du second degré. La (les) solution(s) de cette équation doivent être réelles, par conséquent, le discriminant de l'équation doit être positif [III.54] et [III.55].

$$\Delta = b^2 - 4ac \geq 0 \quad \text{[III.54]}$$

$$\Delta = \left(\frac{\pi}{S_G} \right)^3 \left(\frac{\psi_d \mu_d}{X^{3/2}} + \frac{\psi_c \mu_c}{(1-X)^{3/2}} \right)^2 + 4 \frac{g\Delta\rho h}{2S_G^2} \left(\frac{\rho_d}{X^2} - \frac{\rho_c}{(1-X)^2} \right) \geq 0 \quad \text{[III.55]}$$

Cette inégalité contient les propriétés physico-chimiques des deux fluides mis en œuvre ($\rho_d, \rho_c, \mu_d, \mu_c$), deux constantes ψ_d et ψ_c à déterminer expérimentalement et les propriétés du système : la hauteur de phase dispersée dans la cuve, la section globale d'ouverture de la cuve et les sections de sortie et d'entrée (au travers de X) des fluides.

2.3.2. Résultats expérimentaux

2.3.2.1. Débits de vidange

Essais avec un orifice unique

9 essais réalisés avec un orifice unique sont présentés dans le Tableau III.3. Les débits volumiques sont présentés en fonction du diamètre d'orifice. La hauteur n'est pas précisée étant donné que le débit ne dépend pas de la hauteur.

Tableau III.3 : Débits de vidange expérimentaux, avec 1 orifice

Diamètre d'orifice mm	SG m ²	Phase continue -	Débit expérimental m ³ /s
60	0,0057	Eau de mer	9,0.10 ⁻⁵
40	0,0025	Eau de mer	2,5.10 ⁻⁵
10x70	0,0007	Eau de mer	5,9.10 ⁻⁵
20x70	0,0014	Eau de mer	3,5.10 ⁻⁵
30x70	0,0021	Eau de mer	5,0.10 ⁻⁵
30	0,0014	Eau douce	9,0.10 ⁻⁵
40	0,0025	Eau douce	2,0.10 ⁻⁵
10x70	0,0007	Eau douce	5,9.10 ⁻⁵
20x70	0,0014	Eau douce	3,0.10 ⁻⁵

Le tracé de ces points expérimentaux en fonction de la section de vidange ne donne aucune tendance claire.

Essais avec deux orifices

9 essais réalisés avec deux orifices sont présentés dans le Tableau III.3. Les débits volumiques sont présentés en fonction des diamètres d'orifice d'entrée et de sortie des fluides. La hauteur de liquide commune pour la comparaison des débits était de 5 cm.

Tableau III.4 : Débits de vidange expérimentaux, avec 2 orifices

Diamètre d'orifice DEHA mm	Diamètre d'orifice eau mm	SG m ²	Phase continue -	X -	Débit expérimental m ³ /s	Type de rejet -
6	100	0,0158	Eau de mer	0,0036	7,1.10 ⁻⁶	Simple
20	100	0,0163	Eau de mer	0,0385	8,6.10 ⁻⁵	Simple
10x70	100	0,0164	Eau de mer	0,0427	2,1.10 ⁻⁴	Simple
30	13	0,0017	Eau douce	0,8420	2,9.10 ⁻⁵	Simple
60	13	0,0059	Eau douce	0,9550	1,0.10 ⁻⁴	Contre-courant
20	13	0,0009	Eau douce	0,7030	2,9.10 ⁻⁵	Simple
13	30	0,0017	Eau douce	0,1580	3,5.10 ⁻⁵	Simple
40	30	0,0039	Eau douce	0,6400	1,7.10 ⁻⁴	Simple
60	30	0,0071	Eau douce	0,8000	1,6.10 ⁻⁴	Simple

Les débits sont plus élevés que dans le cas d'un seul orifice. Mais aucune comparaison directe n'est possible.

2.3.2.2. Détermination des coefficients ψ_d et ψ_c

La première étape de résolution du polynôme définissant le débit consiste à déterminer les coefficients ψ_d et ψ_c . Ces deux coefficients ont été supposés constants, on peut donc calculer, à partir des données expérimentales, l'expression du terme b de l'équation [III.53] qui correspond au coefficient directeur de la droite définie par [III.56]. Les coefficients de détermination des calculs du terme b sont tous supérieurs à 0,99.

$$-(aQ^2 + c) = bQ \quad \text{[III.56]}$$

Une régression linéaire dans l'espace est ensuite réalisée pour déterminer ψ_d et ψ_c tel que :

$$b = f(\psi_d, \psi_c) \quad \text{[III.57]}$$

Cet ajustement donne les résultats [III.58].

$$\psi_d = 1030 \quad \text{et} \quad \psi_c = 166 \quad \text{[III.58]}$$

2.3.2.3. Premier exemple d'application

Un premier exemple d'application correspond à l'essai Urne2-DEHA-40/30-EMA_12. Les données de l'essai sont récapitulées dans le Tableau III.5 : Données de l'essai Urne2-DEHA-40/30-CEC_12.

Tableau III.5 : Données de l'essai Urne2-DEHA-40/30-CEC_12

Orifice supérieur mm	Orifice inférieur mm	Ratio des sections X -	Surface totale des orifices m ²	Comportement observé -
40	30	0,640	0,0039	Ecoulement monophasique

Afin de déterminer les solutions de l'équation de l'équation [III.52], les termes du discriminant Δ sont tracés en fonction du ratio des sections, pour différentes hauteurs de liquide. Les quantités b^2 et $4ac$ sont comparées afin de déterminer le débit de vidange. Deux points sont caractéristiques sur la Figure III.14 :

- **Le point A**, lieu de croisement de toutes les courbes paramétriques $4ac$ à hauteur de liquide donnée. Toutes ces courbes se croisent en ce point caractérisé par les équations [III.59] et [III.60] ce qui implique que $4ac$ ne dépend plus de X . En ce point le débit est une fonction du premier degré en h [III.61].

$$\frac{\rho_d}{X^2} - \frac{\rho_c}{(1-X)^2} = 0 \quad \text{[III.59]}$$

$$X_0 = \frac{\sqrt{\rho_c \rho_d} - \rho_d}{\rho_c - \rho_d} \quad \text{[III.60]}$$

$$Q = \frac{g\Delta\rho h}{\left(\frac{\pi}{S_G}\right)^{3/2} \left(\frac{\psi_d \mu_d}{X_0^{3/2}} + \frac{\psi_c \mu_c}{(1-X_0)^{3/2}}\right)} \quad \text{[III.61]}$$

- **Le point B**, lieu d'annulation du discriminant $\Delta=b^2-4ac$. Cette zone dépend de la hauteur de liquide h et s'écrit $X_*(h)$

Le point B est un point essentiel ; en effet lorsque X est supérieur à X_* l'équation [III.52] n'a pas de solution réelle. Pour l'essai considéré, Urne2-DEHA-40/30-CEC_12, $X = 0,64 < X_*(h)$ et il y a donc une solution réelle. L'équation [III.52] définissant le débit volumique possède deux solutions ; la solution négative est rejetée et il ne reste plus qu'une solution réelle positive.

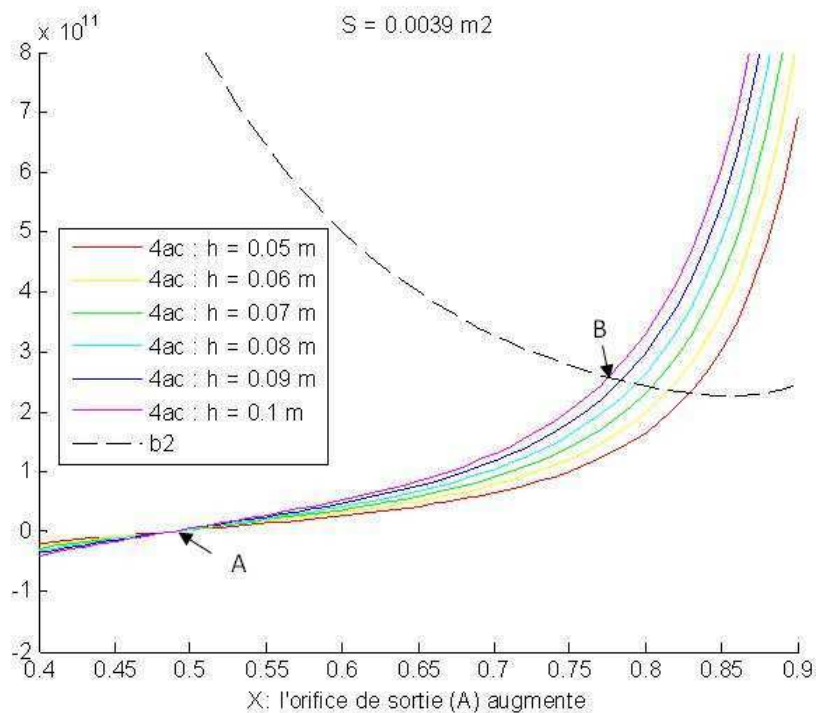


Figure III.14 : Discriminant caractéristique de l'écoulement (première application)

L'ensemble des solutions réelles correspondant à une surface totale d'orifice de $0,0039 \text{ m}^2$, paramétrées en h et en fonction de X sont représentées sur la Figure III.15. Le débit de vidange est croissant avec la hauteur de liquide mais aussi selon la valeur X qui traduit un accroissement de l'orifice d'entrée par rapport à la surface totale.

Le point caractéristique de l'essai Urne2-DEHA-40/30-CEC_12 est mis en évidence et indique un débit de vidange de $16,75 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{s}$ (10 L/min), ce qui correspond à la valeur expérimentale observée $18,4 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{s}$.

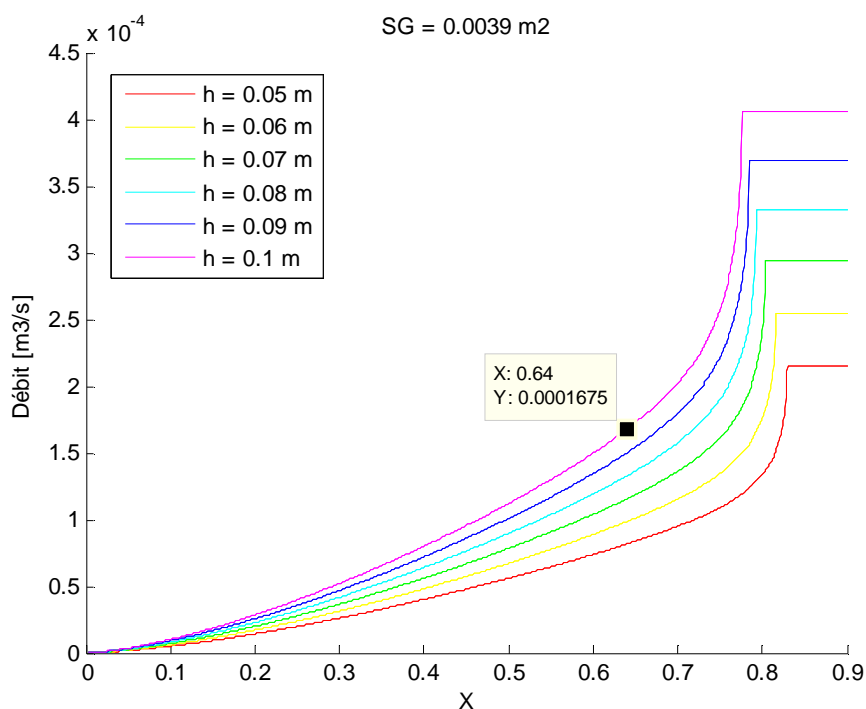


Figure III.15 : Débit de vidange en fonction du ratio des sections (première application)

Le débit de vidange peut être converti en vitesse d'éjection. Il apparaît que le liquide est éjecté avec une vitesse de $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$.

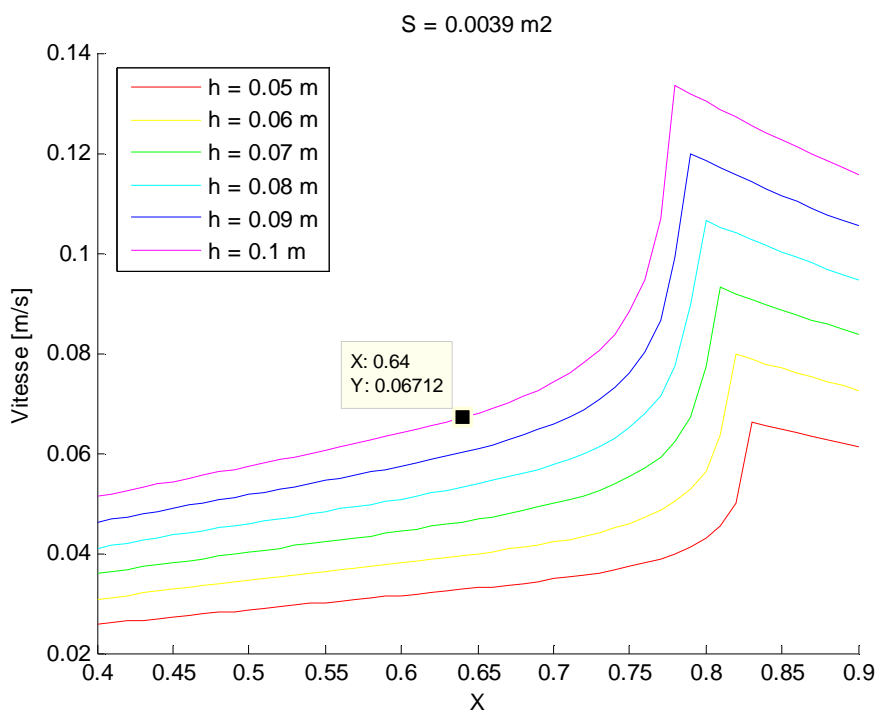


Figure III.16 : Vitesse d'éjection en fonction du ratio des sections (première application)

L'évolution du débit d'éjection en fonction de la hauteur de liquide est représentée sur la Figure III.17. Comme attendu, le débit est une fonction linéaire croissante avec la hauteur de liquide contenue dans la cuve.

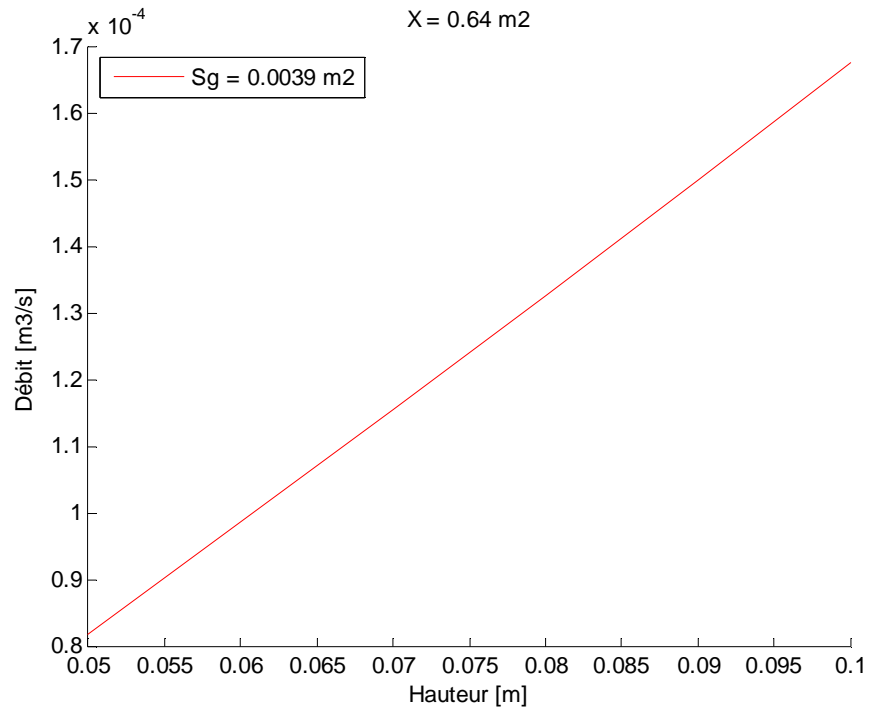


Figure III.17 : Evolution du débit d'éjection en fonction de la hauteur de liquide (première application)

2.3.2.4. Deuxième exemple d'application

Un second exemple d'application correspond à l'essai Urne2-DEHA-13/60-EMA_12. Les données de l'essai sont les suivantes :

Tableau III.6 : Données de l'essai Urne2-DEHA-13/60-CEC_12

Orifice supérieur mm	Orifice inférieur mm	Ratio des sections X -	Surface totale des orifices m ²	Comportement observé -
13	60	0,955	0,0059	Écoulement diphasique à l'orifice supérieur

Les termes du discriminant Δ sont tracés en fonction du ratio des sections, pour différentes hauteurs de liquide. Les quantités b^2 et $4ac$ sont comparées afin de déterminer le débit de vidange. Dans cet exemple, le ratio des surfaces est supérieur à l'annulation du discriminant : $X = 0,955 > X_*(h)$ et il n'y a donc pas de solution réelle.

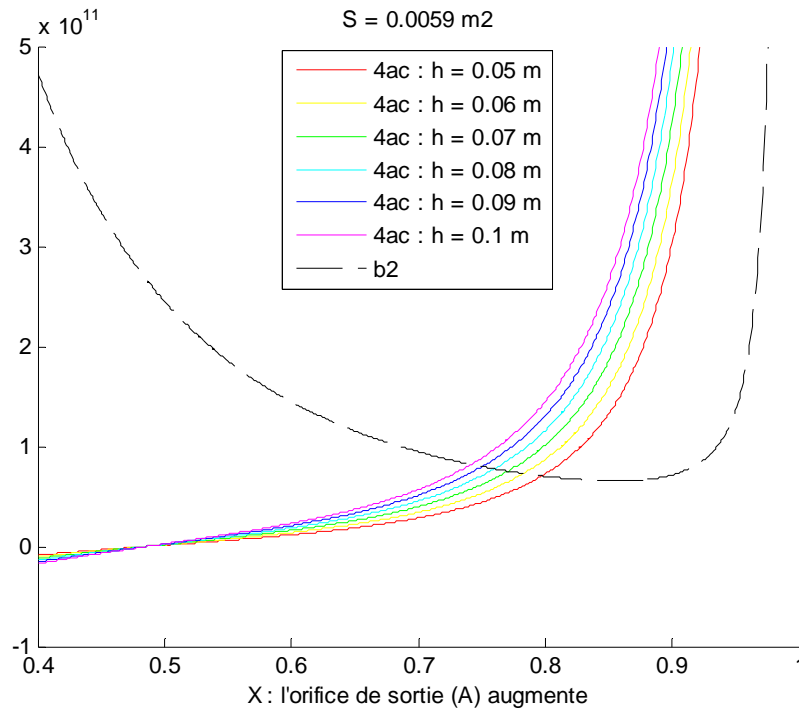


Figure III.18 : Discriminant caractéristique de l'écoulement (deuxième application)

L'équation [III.52] n'a plus de sens physique. Il est impossible que le ratio des sections X puisse donner lieu à un écoulement respectant toutes les règles hydrodynamiques : l'orifice de sortie est beaucoup trop important par rapport au petit orifice d'entrée situé en bas du réservoir. Le système va naturellement chercher un équilibre possible en diminuant X par un contre-courant d'eau entrant dans la cuve par l'orifice supérieur. Ce contre-courant, en occupant une partie de l'orifice supérieur diminue la section efficace de sortie et par conséquent X. Le premier point d'équilibre correspond au lieu d'annulation du discriminant Δ , c'est-à-dire X_* . Le débit volumique est donc de la forme $Q = -b/2a$ [III.62].

$$Q = \frac{\left(\frac{\pi}{S_G}\right)^{3/2} \left(\frac{\psi_d \mu_d}{X_*^{3/2}} + \frac{\psi_c \mu_c}{(1 - X_*)^{3/2}}\right)}{\frac{1}{S_G^2} \left(\frac{\rho_d}{X_*^2} - \frac{\rho_c}{(1 - X_*)^2}\right)} \quad \text{[III.62]}$$

Ce débit ne dépend plus explicitement de h, tel qu'attendu suite à la partie précédente (Chapitre III.2.1). Ce n'est pas tout à fait exact étant donné que X_* dépend de h et varie légèrement en fonction de h. Le débit de vidange est calculé en fonction de X pour différentes hauteurs de liquide (Figure III.19).

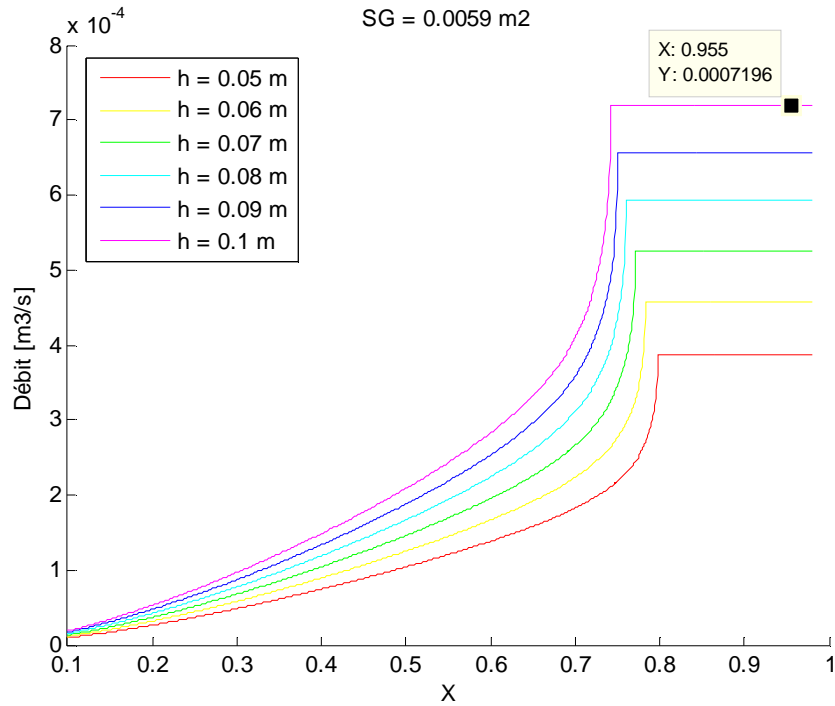


Figure III.19 : Débit de vidange en fonction du ratio des sections (deuxième application)

Le débit calculé est $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ (43,18 L/min). Ce résultat n'est pas trop éloigné de la mesure expérimentale $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. La vitesse d'éjection du liquide est assez importante et vaut $12,7 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ (Figure III.20).

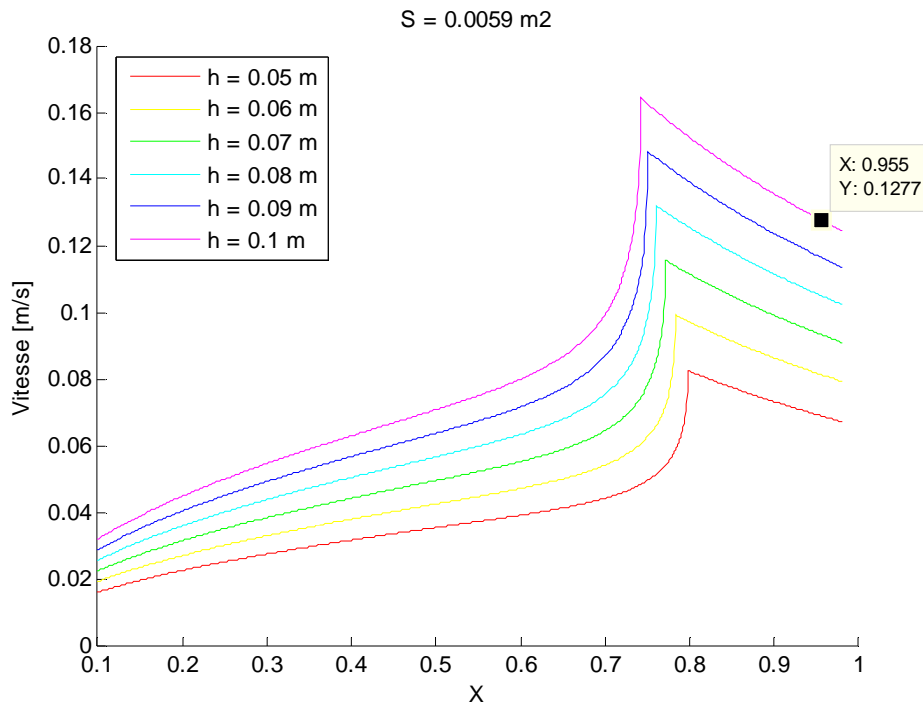


Figure III.20 : Vitesse d'éjection en fonction du ratio des sections (deuxième application)

La Figure III.21 montre l'évolution du débit en fonction de la hauteur de liquide. Là encore, le débit est une fonction linéaire croissante avec la hauteur de liquide, ce qui est inattendu (au vue de la modélisation du système et des résultats expérimentaux - Chapitre III.2.1).

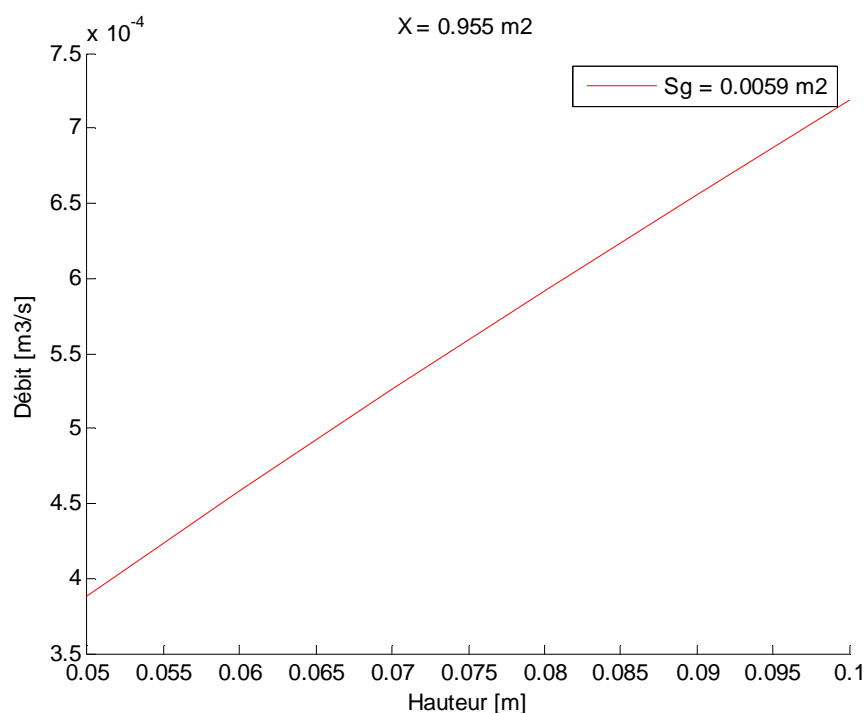


Figure III.21 : Evolution du débit d'éjection en fonction de la hauteur de liquide (deuxième application)

2.3.2.5. Troisième exemple d'application

Ce troisième exemple d'application correspond à l'essai Urne2-DEHA-10x70/100-CEC_12. Il s'agit d'un essai avec un orifice supérieur rectangulaire [10x70 mm]. Les données de l'essai sont les suivantes :

Tableau III.7 : Données de l'essai Urne2-DEHA-13/60-CEC_12

Orifice supérieur mm	Orifice inférieur mm	Ratio des sections X -	Surface totale des orifices m^2	Comportement observé -
10x70	100	0,0427	0,0164	Ecoulement monophasique

Les termes du discriminant Δ sont tracés en fonction du ratio des sections, pour différentes hauteurs de liquide (Figure III.22). Les quantités b^2 et $4ac$ sont comparées afin de déterminer le débit de vidange. Dans cet exemple, le ratio des surfaces est inférieur à l'annulation du discriminant : $X = 0,0427 < X_*(h)$ et il existe une unique solution réelle positive.

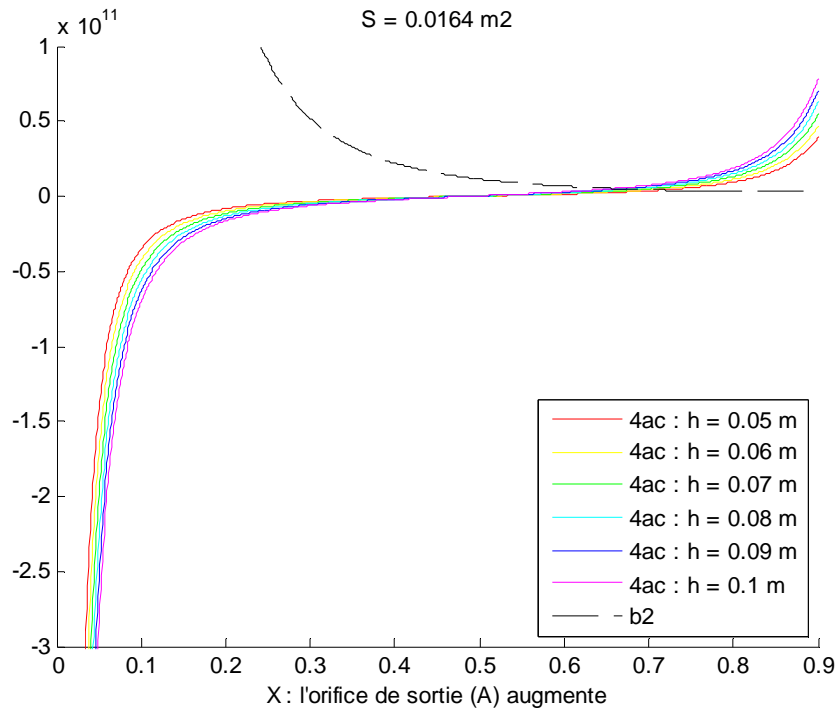


Figure III.22 : Discriminant caractéristique de l'écoulement (troisième application)

L'ensemble des solutions est représenté sur la Figure III.23. Un point caractéristique de l'essai est représenté, le débit de vidange est de $2,45 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (1,5 L/min). Il y a un écart significatif avec la valeur expérimentale ($2,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$).

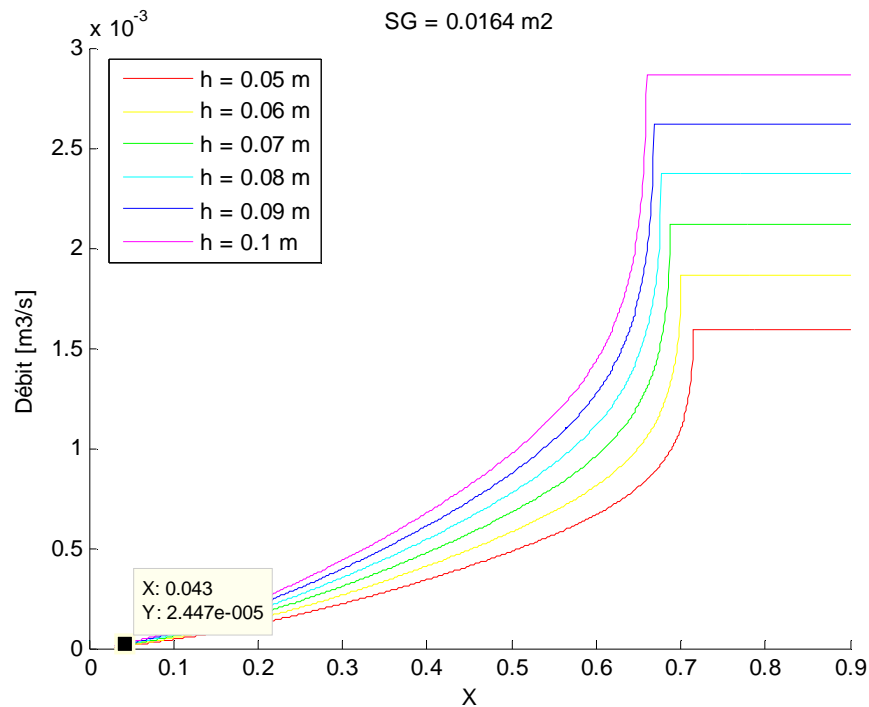


Figure III.23 : Débit de vidange en fonction du ratio des sections (troisième application)

La vitesse d'éjection est assez faible, de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ (Figure III.24).

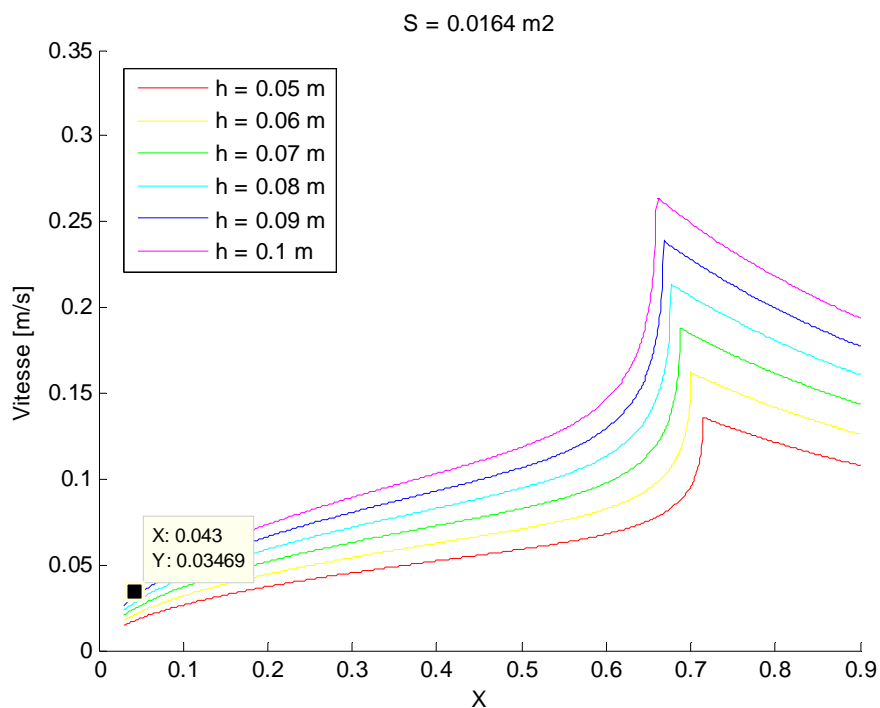


Figure III.24 : Vitesse d'éjection en fonction du ratio des sections (troisième application)

Dans cet exemple encore, le débit de vidange est une fonction linéaire croissante de la hauteur de liquide (Figure III.25).

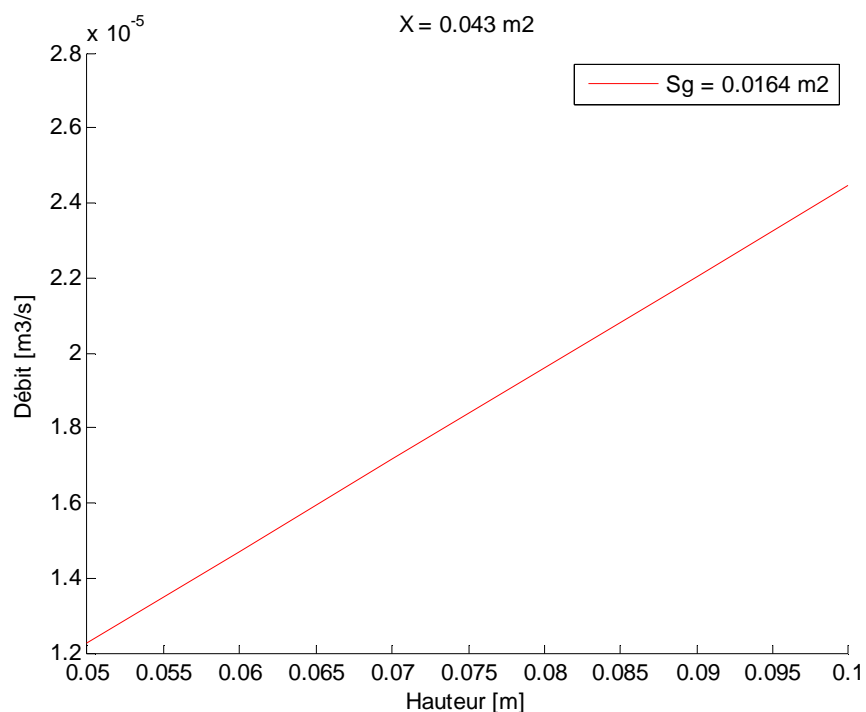


Figure III.25 : Evolution du débit d'éjection en fonction de la hauteur de liquide (troisième application)

2.4. Conclusion

La modélisation du système par l'application du principe de Bernoulli dans chaque phase mène à une équation différentielle du premier ordre. Cette dernière permet de valider la forme des résultats expérimentaux. En effet, selon le rapport des sections d'entrée d'eau et de sortie de produit, la modélisation et l'expérimentation permettent de distinguer deux comportements de vidange :

- Un débit constant est observé dans le cas à un orifice et lorsque la section d'entrée d'eau n'est pas suffisamment grande pour supporter la conservation du débit entre l'entrée et la sortie de fluide.
- Un débit de vidange linéairement décroissant par rapport au temps est observé sinon.

Cependant, le critère de distinction de ces deux cas et le débit lui-même ne peuvent être déterminés car le système présente trop d'inconnues (coefficients empiriques et répartition des sections entrée/sortie).

La deuxième partie de ce travail sur le débit de vidange présente l'étude du coefficient de décharge. L'analyse a été réalisée sur le deuxième type de vidange (débit linéaire) car il s'agit du système le mieux défini, c'est-à-dire présentant le moins d'inconnu. Néanmoins, cette approche ne permet pas de prendre suffisamment en compte les pertes par frottement.

La troisième modélisation mise en œuvre, par l'écriture d'un bilan énergétique global incluant les pertes par frottements visqueux, s'avère le plus fiable afin de prédire le débit de vidange d'un réservoir contenant un liquide flottant.

La théorie permet de retrouver deux comportements hydrodynamiques distincts : l'écoulement monophasique en brèche supérieure et l'écoulement diphasique en brèche supérieure. Néanmoins, lorsque l'écoulement en brèche supérieure est diphasique, le débit prédit dépend de la hauteur de liquide alors qu'il devrait en être indépendant (observation expérimentale).

Les valeurs de débit prédites sont vraisemblables mais dans certains cas, une erreur significative est observée. Le point clé de cette modélisation est la détermination des coefficients ψ qui ont été supposés constants, quel que soit le nombre de Reynolds et la forme de l'orifice. C'est un point qu'il serait nécessaire d'étudier davantage.

3. Dispersion du produit dans la colonne d'eau

La dispersion d'un produit non soluble issue d'une brèche commence par la formation d'un jet puis d'une fragmentation en gouttes. La Figure III.26 présente l'évolution en bas et en haut de colonne d'un rejet de DEHA issu d'une vidange gravitaire avec un orifice rectangulaire de 70x10 mm. Sur la caméra 1 en bas de colonne, soit environ 25 cm au-dessus de l'orifice, le jet de produit est visible pendant une durée de 70-80 s. Ce jet est très perturbé et pourrait correspondre au régime III défini par Tang (la surface du jet est instable et des gouttelettes s'en détachent - Figure I.16). A partir de 85 s, la longueur du jet diminue et de grosses gouttes se détachent. Ces dernières sont instables et se fragmentent très vite. Après une centaine de secondes de vidange, les gouttes sont beaucoup plus dispersées et vers 120 secondes, le régime de goutte à goutte commence en bas de colonne.

En haut de colonne, soit près de 2,5 m au-dessus de l'orifice, les gouttes arrivent 15 s après le début du rejet. L'amas de gouttes est très dense jusqu'à 100 s après le début de la vidange et le goutte à goutte apparaît en haut de colonne après 140 s.

L'analyse de la taille des gouttes a été réalisée sur les images acquises en haut de colonne, (selon la méthode décrite dans le Chapitre II.2.2.2).

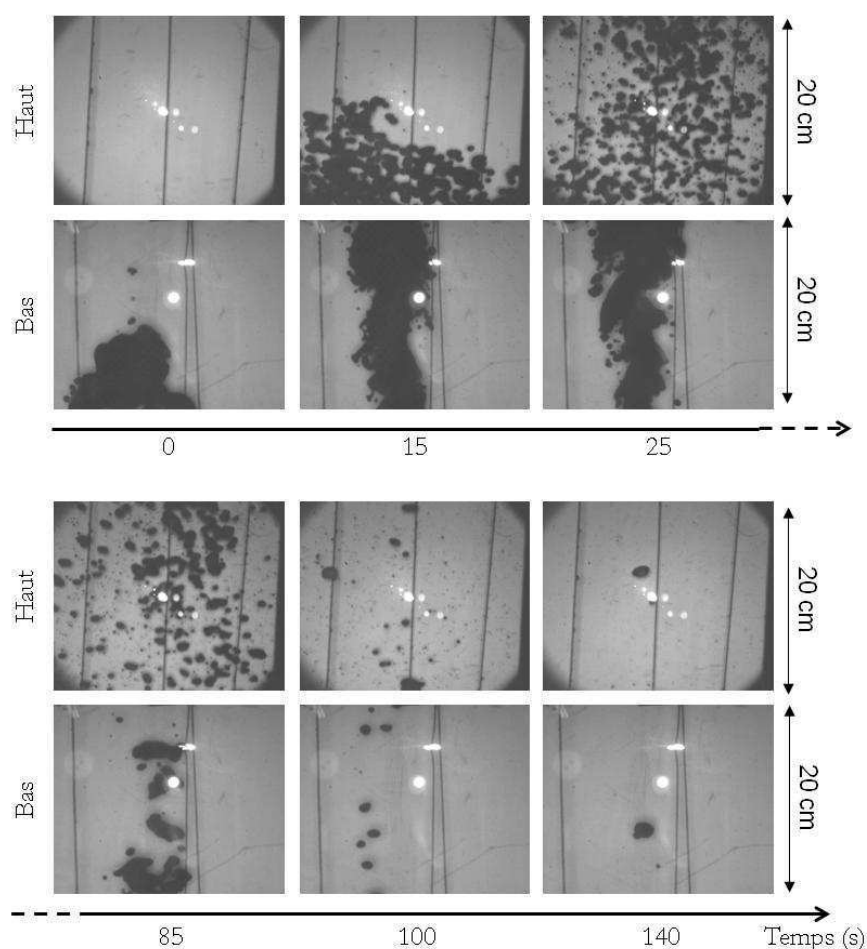


Figure III.26 : Evolution au cours du temps d'un rejet de DEHA en bas et en haut de colonne (essai Urne2-DEHA-70x10/100-CEC_12)

3.1. Evolution des distributions de tailles de gouttes au cours du temps

Les Figures suivantes présentent les distributions de tailles de gouttes pour les différents essais réalisés avec du DEHA durant les expérimentations en CEC en 2012. 8 histogrammes sont présentés, relatifs aux types d'essais suivants :

- 2 essais avec un orifice unique circulaire ;
- 3 essais avec un orifice unique rectangulaire ;
- 2 essais avec deux orifices dont l'orifice supérieur est circulaire ;
- 1 essai avec deux orifices dont l'orifice supérieur est rectangulaire ;

Pour chaque essai, les distributions de tailles de gouttes sont représentées à différents instants de la vidange. Une comparaison temporelle de l'évolution de la granulométrie peut donc être réalisée.

Vidange avec un orifice unique circulaire

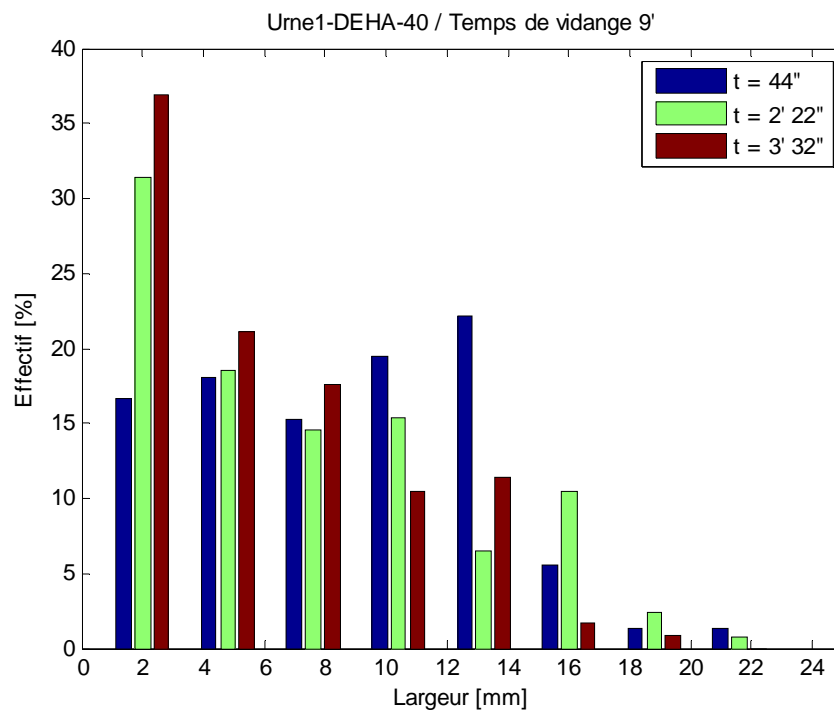


Figure III.27 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne1-DEHA-40-CEC_12

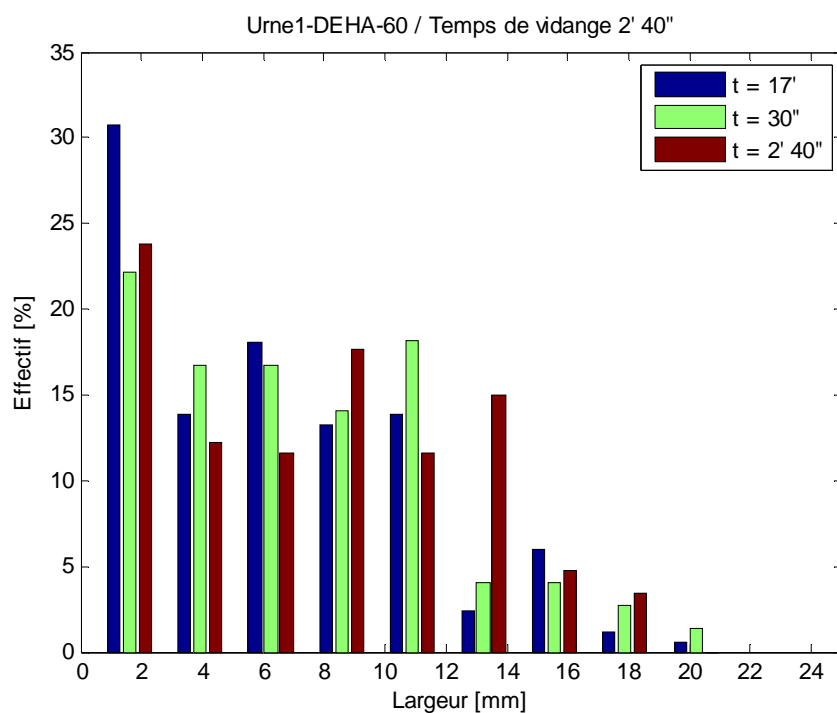


Figure III.28 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne1-DEHA-60-CEC_12

Vidange avec un orifice unique rectangulaire

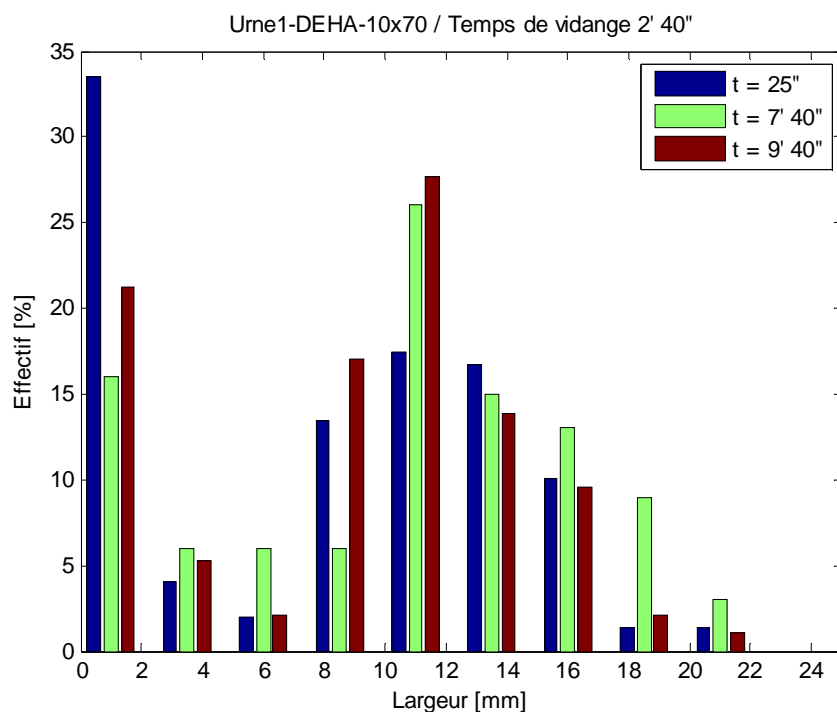


Figure III.29 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne1-DEHA-10x70-CEC_12

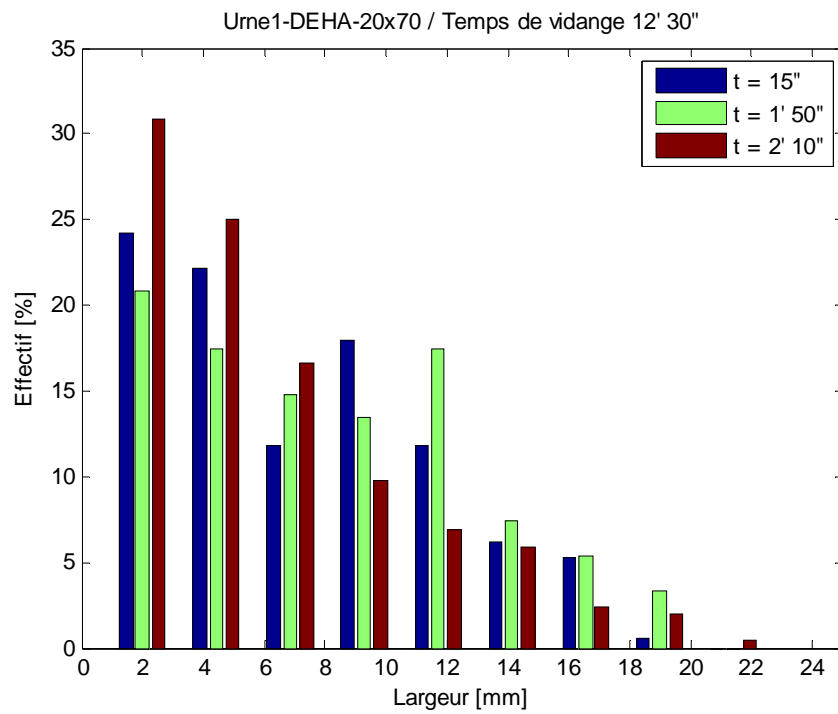


Figure III.30 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne1-DEHA-20x70-CEC_12

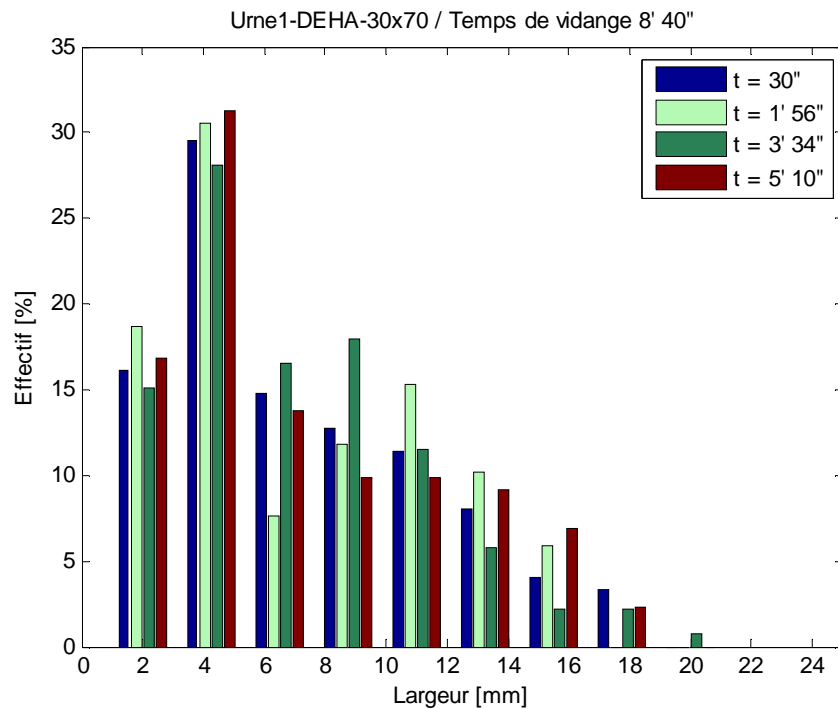


Figure III.31 : Distribution de tailles de gouttes à quatre instants de l'essai Urne1-DEHA-30x70-CEC_12

Vidange avec deux orifices

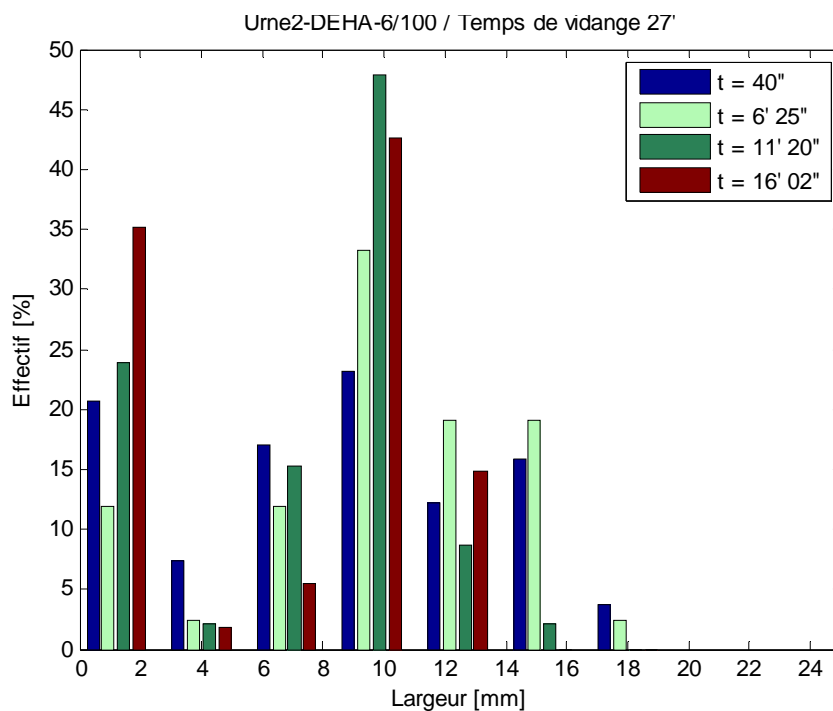


Figure III.32 : Distribution de tailles de gouttes à quatre instants de l'essai Urne2-DEHA-6/100-CEC_12

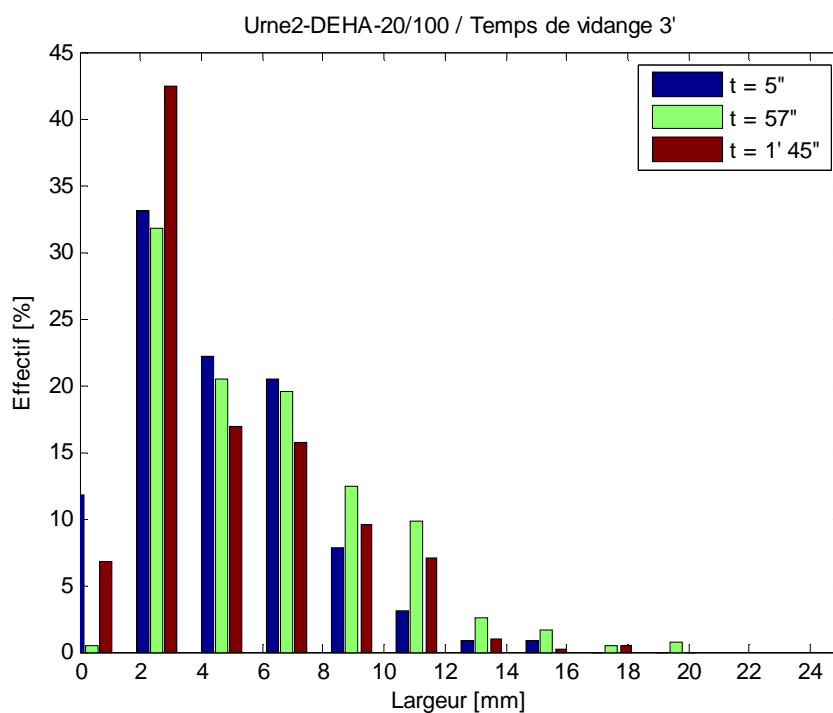


Figure III.33 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne2-DEHA-20/100-CEC_12

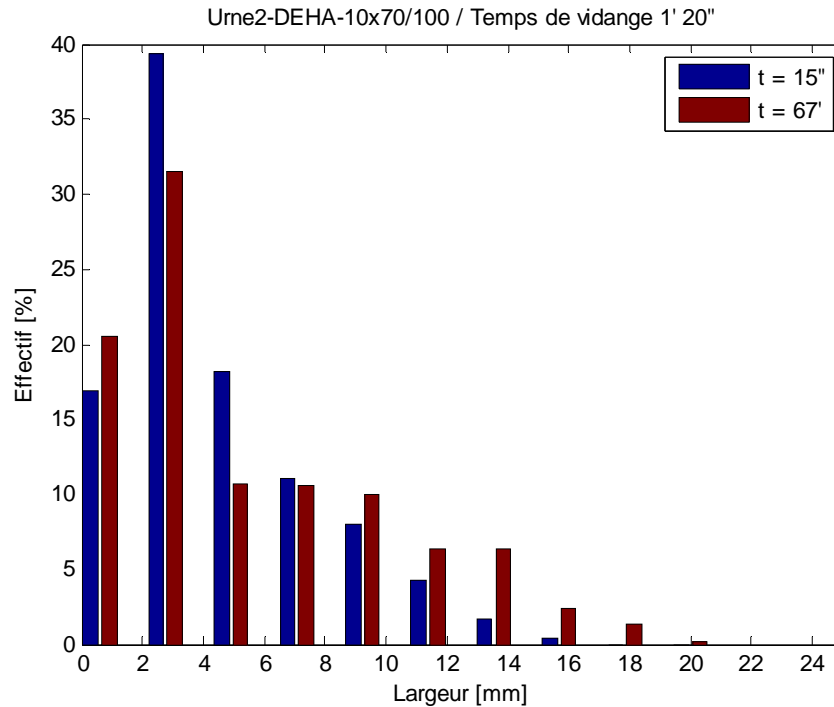


Figure III.34 : Distribution de tailles de gouttes à deux instants de l'essai Urne2-DEHA-10x70/100-CEC_12

La comparaison de ces différents histogrammes met en évidence plusieurs informations :

- La largeur maximale des gouttes est de 22 mm.
- Pour toutes les analyses, la proportion de petites gouttes (<5 mm) est d'environ 50%.
- Les distributions ne semblent pas évoluer significativement au cours du temps.

On distingue deux types de distributions de taille de goutte par rapport aux débits d'éjection mesurés précédemment :

- les essais à 2 orifices avec les orifices supérieurs de 20 et 10x70 mm de diamètre ont des débits supérieurs à 10^{-4} m³/s: ils présentent une distribution monomodale,
- les autres essais ont des débits inférieurs à 10^{-4} m³/s. Ils présentent deux modes de largeurs de gouttes : les petites gouttes de largeurs inférieures à 5 mm et une seconde classe de goutte de 10 à 12 mm de largeur.

3.2. Incertitudes

Les distributions de tailles de gouttes présentées dans ce paragraphe correspondent aux largeurs de ces gouttes. Ceci implique des incertitudes de mesure récapitulées dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Incertitudes liées aux mesures de largeurs de gouttes

Incertitude	Incertitude maximale
De principe (par rapport au diamètre équivalent des gouttes)	$I_p = 29,1\%$
De métrologie (position de ± 45 cm par rapport au centre de la colonne)	$\begin{cases} I_{m+} = 24,5\% \\ I_{m-} = -16,5\% \end{cases}$
De traitement	$I_t = \pm 4 \text{ pix}$

Les bornes inférieure et supérieure du diamètre équivalent supposé vrai sont calculées à partir de ces incertitudes et des largeurs mesurées (L_{mes}) selon les formules [III.63] et [III.64]. La première incertitude à appliquer à la mesure est donc celle de métrologie (caractérisant la position dans la colonne), puis l'incertitude de traitement et enfin celle de principe.

$$Borne_{SUP} = ((1 + I_{m+})L_{mes} + I_t)(1 + I_p) \quad [III.63]$$

$$Borne_{INF} = ((1 + I_{m-})L_{mes} - I_t)(1 + I_p) \quad [III.64]$$

La Figure III.35 montre l'intervalle de diamètre équivalent possible pour la goutte réelle en fonction de la largeur mesurée. Par exemple, pour une largeur mesurée de 22 mm, le diamètre équivalent de la goutte réelle est compris entre 13,1 et 21,4 mm.

La droite $y=x$, illustrant une mesure sans incertitude, est très proche de la borne inférieure. Ainsi, les différentes incertitudes se compensent quasiment entre elles au niveau de la borne inférieure et pour une largeur mesurée de 13,1 mm, elles sont neutralisées.

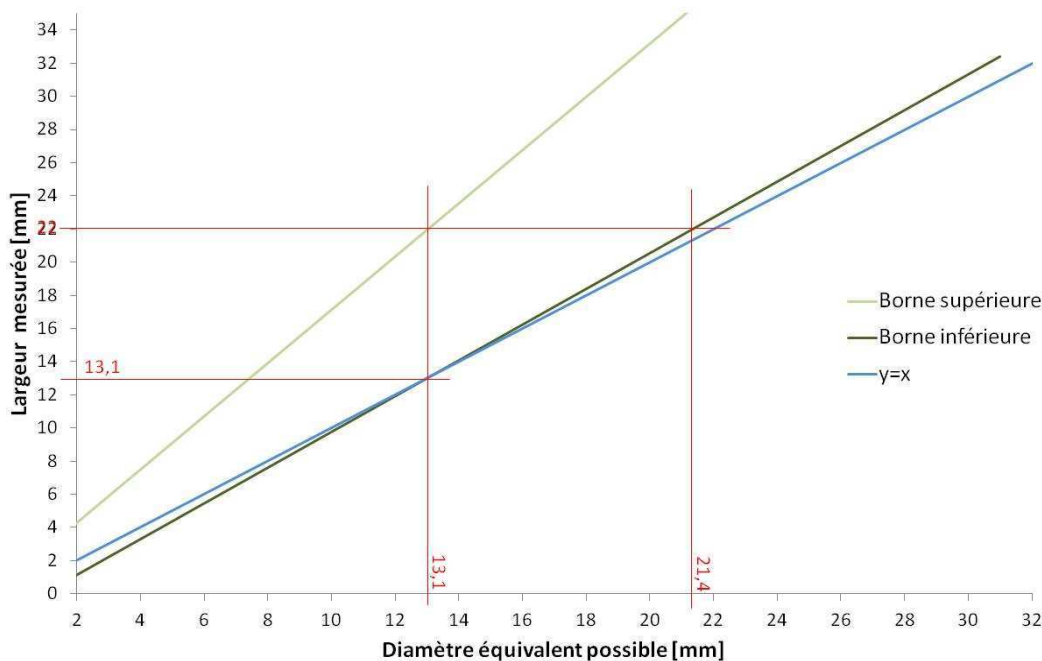


Figure III.35 : Intervalle des diamètres possibles pour la goutte réelle en fonction de la largeur mesurée

Ces incertitudes ne sont pas reportées sur les histogrammes précédents.

3.3. Discussions

3.3.1. Taille des gouttes

La bibliographie n'a pas permis de trouver les distributions de tailles de gouttes dans le type de rejet expérimenté ici. Cependant, elle indique que les gouttes ont une taille maximum avant fragmentation tel que (Clift *et al.*, 1978) :

Pour $\kappa = \frac{\mu_d}{\mu_c} > 0,5$

$$d_{frag} \approx 4 \sqrt{\frac{\sigma}{g\Delta\rho}} \quad [\text{I.15}]$$

Dans le cas du DEHA, ce diamètre est égal à 19,1 mm. La largeur maximum mesurée est de 22 mm et l'étude de l'incertitude a montré que cette largeur correspond à un diamètre équivalent de 13,4 et 20,9 mm. Les mesures obtenues semblent donc cohérentes avec ce diamètre.

3.3.2. Représentation des distributions

Les distributions de tailles de gouttes ont montré qu'il y a peu d'évolution au cours du temps. L'ensemble des données, pour chaque essai, a donc été concaténé et une ou deux distributions log-normales [III.65] ont été calculées par régression sur ces mesures. Les Figure III.36 et Figure III.37 présentent deux exemples de distributions de tailles de gouttes et les lois log-normales associées. Ainsi, cette loi semble pertinente pour représenter le système.

$$f(L) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln L - \mu}{\sigma}\right)^2}}{L\sigma\sqrt{2\pi}} \quad [\text{III.65}]$$

Avec μ et σ respectivement la moyenne et l'écart type du logarithme de la variable (largeur L)

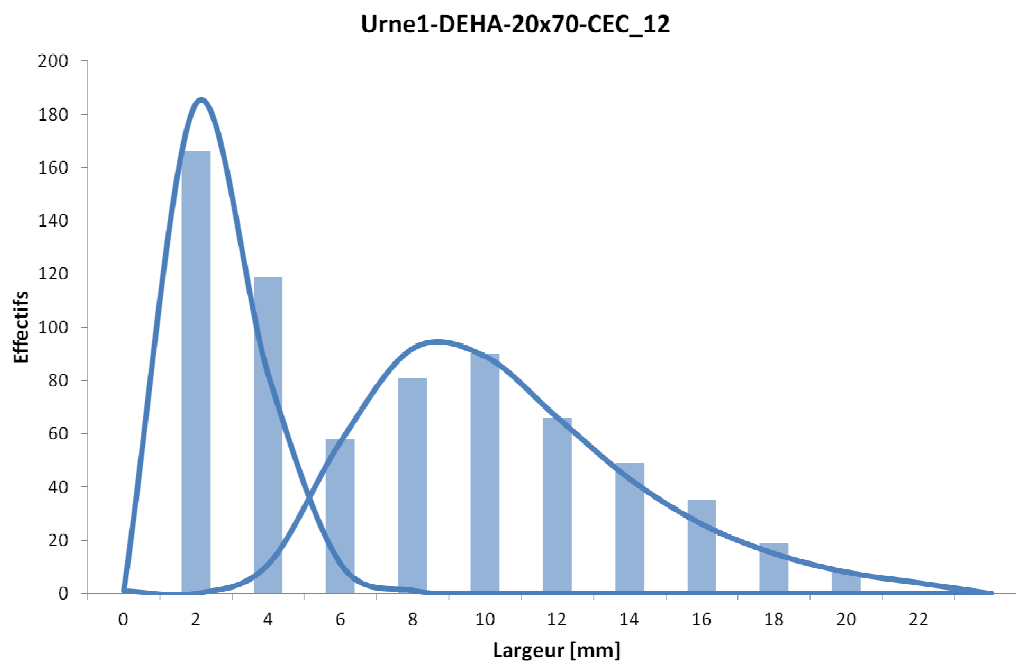


Figure III.36 : Distributions de tailles de gouttes et les 2 lois log-normales ajustées (Urne1-DEHA-10x70-CEC_12)

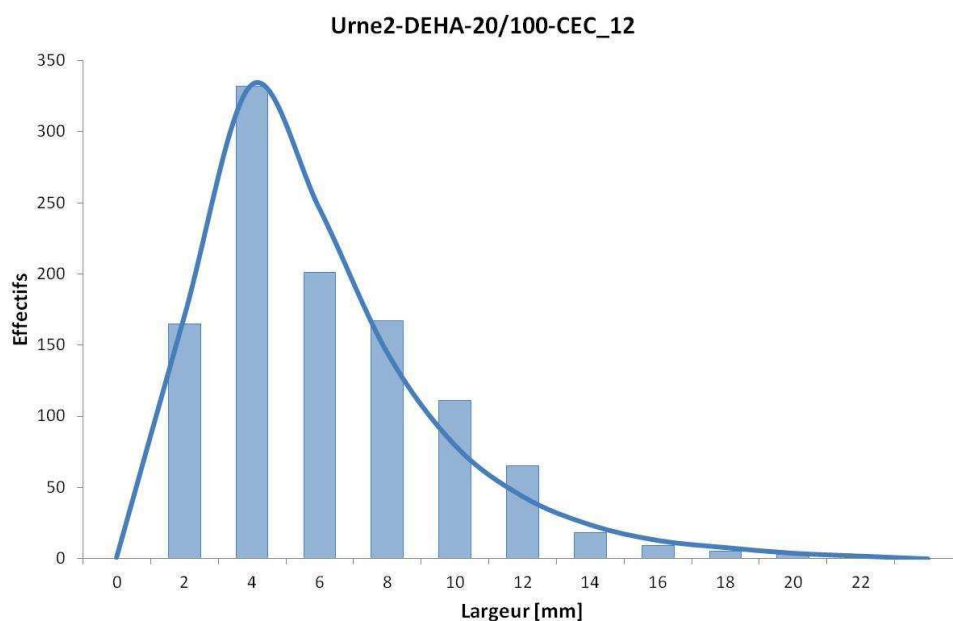


Figure III.37 : Distributions de tailles de gouttes et la loi log-normale ajustée (Urne2-DEHA-20/100-CEC_12)

Les paramètres des lois log-normales adaptées aux distributions expérimentales sont récapitulés dans le Tableau III.9 et présentées sur les Figure III.38 et Figure III.39.

Tableau III.9 : Récapitulatif des paramètres des lois log-normales adaptées aux distributions expérimentales

Critère	$Q < 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$												$Q \geq 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$	
	Orifice supérieur		60		10x70		20x70		30x70		6		20	10x70
Orifice inférieur	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	100	100	100	
$\mu \ln(L)$	-5,9	-4,6	-5,9	-4,6	-6,0	-4,4	-5,9	-4,6	-5,7	-4,6	-5,9	-4,5	-5,2	-5,4
$\sigma \ln(L)$	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,2	0,6	0,7

Ces distributions sont fortement semblables, seules 4 représentations des distributions expérimentales (en orange sur le Tableau III.9) sont décalées par rapport aux autres.

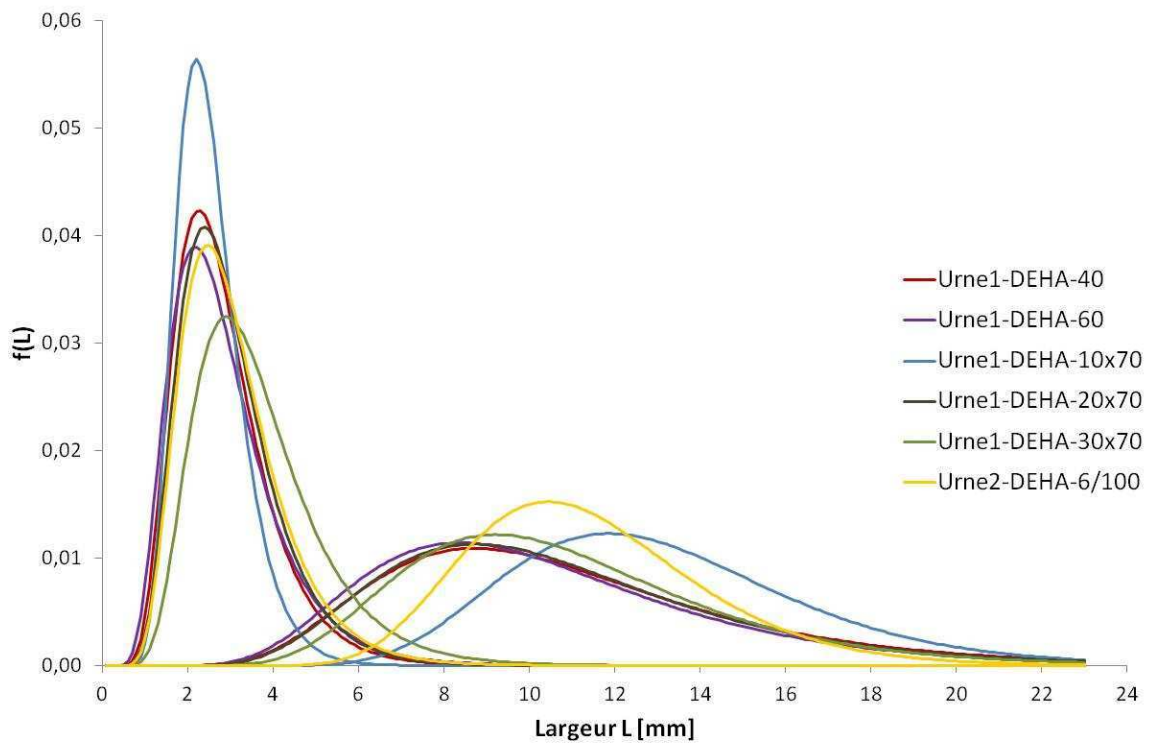


Figure III.38 : Distributions de l'ensemble des essais réalisés en CEC_12

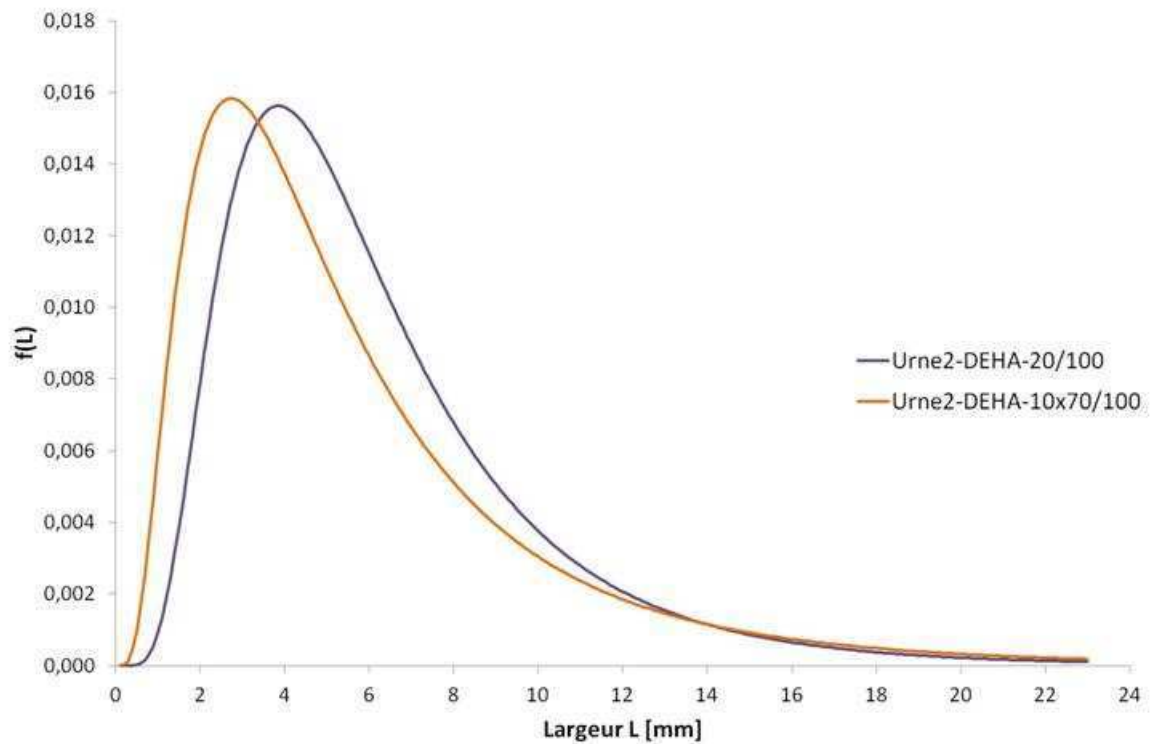


Figure III.39 : Distributions des deux essais (CEC_12)

3.4. Conclusion

Les résultats de granulométrie des rejets gravitaires ont montré deux types de distributions suivant le débit de rejet :

- $Q > 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$: les rejets présentent distribution monomodale de largeur de gouttes entre 4 à 5 mm,
- $Q > 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$: deux modes de largeurs de gouttes apparaissent durant le rejet : les petites gouttes de largeurs inférieures à 5 mm et une seconde classe de gouttes de 10 à 12 mm de largeur.

Ces distributions semblent être indépendante du temps et peuvent être représentées pas une ou deux lois log normales selon le débit d'éjection.

4. Hydrodynamique des gouttes

4.1. Résultats expérimentaux

4.1.1. Produit non soluble : DEHA

4.1.1.1. Oscillations

Chaque goutte apparaît sur plusieurs images successives. Le traitement automatisé d'images permet d'obtenir les caractéristiques d'une même goutte durant sa remontée. Comme il a été évoqué au paragraphe d'incertitude de métrologie (Chapitre 2.2.2.3.3), les gouttes subissent des oscillations mises en évidence par l'évolution des paramètres d'une goutte au cours du temps.

La Figure III.40 montre l'évolution de deux gouttes durant leur remontée.

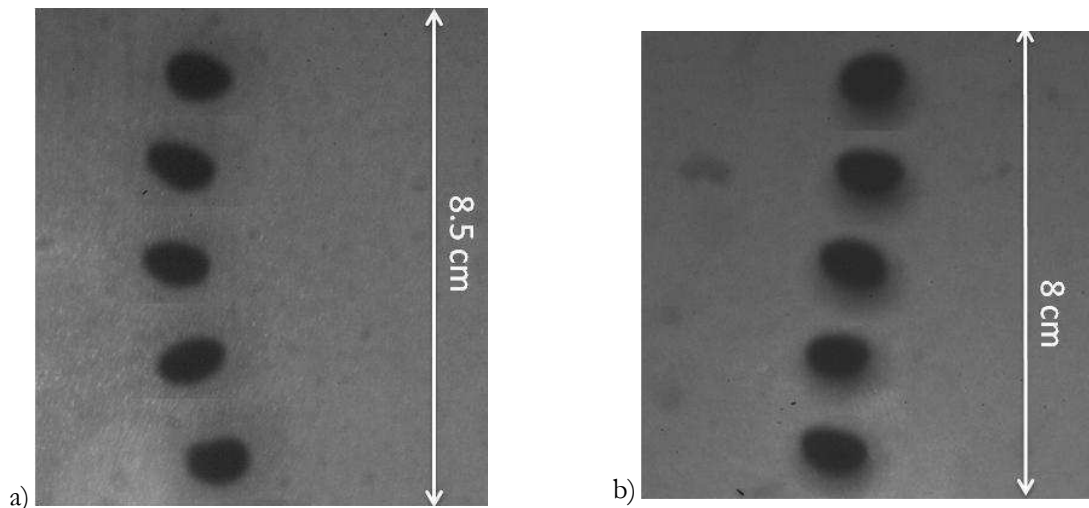


Figure III.40 : Evolution de la trajectoire d'une goutte a) en bas, b) en haut de colonne. $\Delta t = 125\mu s$ entre deux gouttes (Essai GG-DEHA-6-CEC_12)

La Figure III.41 présente les graphiques présentant les variations de la position horizontale (X) du centre de masse (CM) et de la section d'une goutte (essai GG-DEHA-6-CEC_12). Ces figures permettent de mettre en évidence les deux types de mouvements secondaires : la trajectoire en « zig-zag » ou en spirale des gouttes, et les oscillations de forme propre à la goutte.

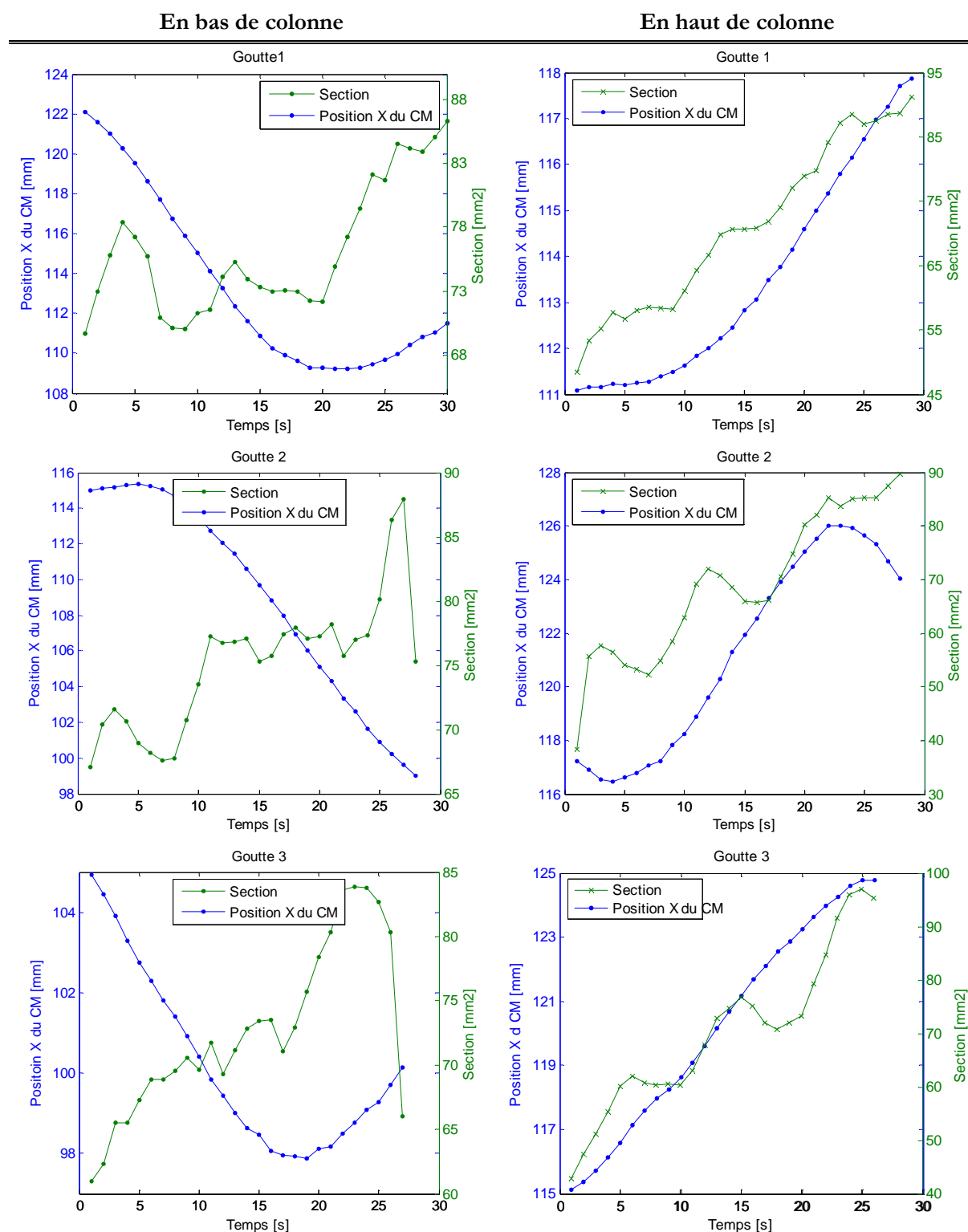


Figure III.41 : En bleu : évolution de la position horizontale (X) du centre de masse (CM) d'une goutte [mm], en vert : évolution de l'aire de la même goutte [mm²], pour 3 gouttes issues de l'essai GG-DEHA-6-CEC_12 en bas et en haut de colonne

Les oscillations propres aux gouttes se traduisent par les oscillations de « haute fréquence » (de période de 5 à 10 s) sur la section de la goutte.

Le deuxième type d'oscillation, les mouvements de la goutte dans la colonne d'eau, est caractéristique des déplacements horizontaux du CM. On observe qu'à une hauteur donnée,

les déplacements horizontaux des gouttes sont similaires. En effet lorsque les gouttes passent devant une même caméra, elles présentent des trajectoires semblables. En bas de colonne, les gouttes se déplacent d'environ 12 mm vers la gauche (la courbe de position X du CM décroît) et en haut, elles se déplacent de 10 à 15 mm de gauche à droite (la courbe croît - Figure III.41). De même, la section des gouttes présente des évolutions semblables : en omettant les oscillations, en bas de colonne, l'aire augmente d'environ 30% et en haut de colonne, l'aire augmente de près de 50%.

Les similitudes entre l'évolution de la position X du centre de masse et l'aire de la goutte tendent à confirmer le mouvement de spirale des gouttes dans la colonne. La goutte s'éloigne du centre de la colonne et donc du plan de calibration, ce qui modifie la section apparente (cf. Chapitre 2.2.2.3.3).

Le champ des caméras n'étant pas assez grand pour visualiser une période des oscillations de grandes amplitudes et pour déterminer quel instant est représentatif de la goutte réelle, il a été décidé de moyenniser les données de surface d'une même goutte. Cette surface moyenne permet de déterminer un diamètre équivalent, c'est-à-dire le diamètre du disque de même section que la goutte.

4.1.1.2. Tailles des gouttes

Les Figure III.42 et Figure III.43 présentent les diamètres équivalents des gouttes de 2 essais d'injection goutte à goutte de DEHA (CEC_12) et le Tableau III.10 présente les valeurs moyennes et les écarts-type de ces mesures pour chaque essai et chaque caméra.

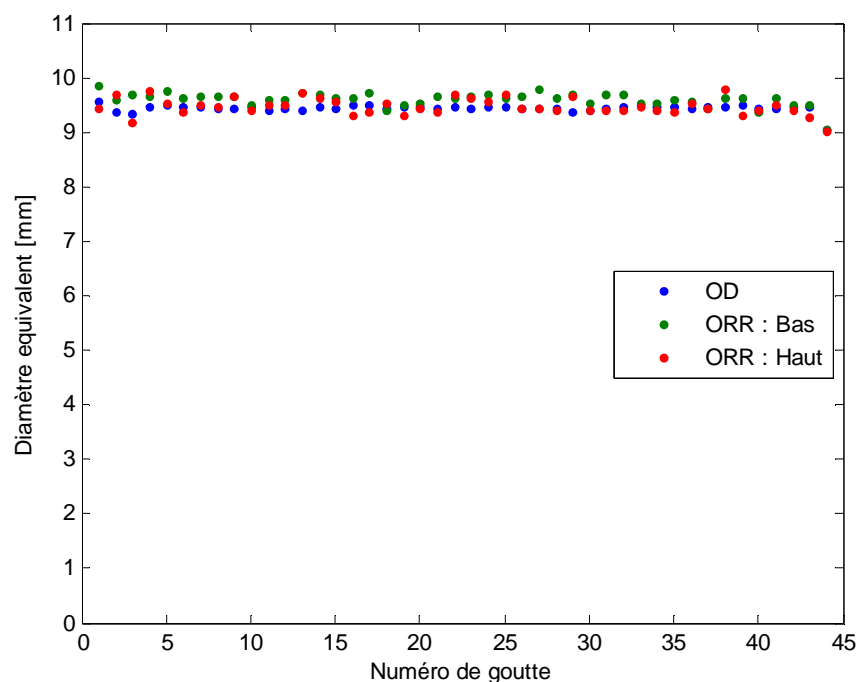


Figure III.42 : Diamètre équivalent des gouttes de l'essai GG-DEHA-6_1/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras

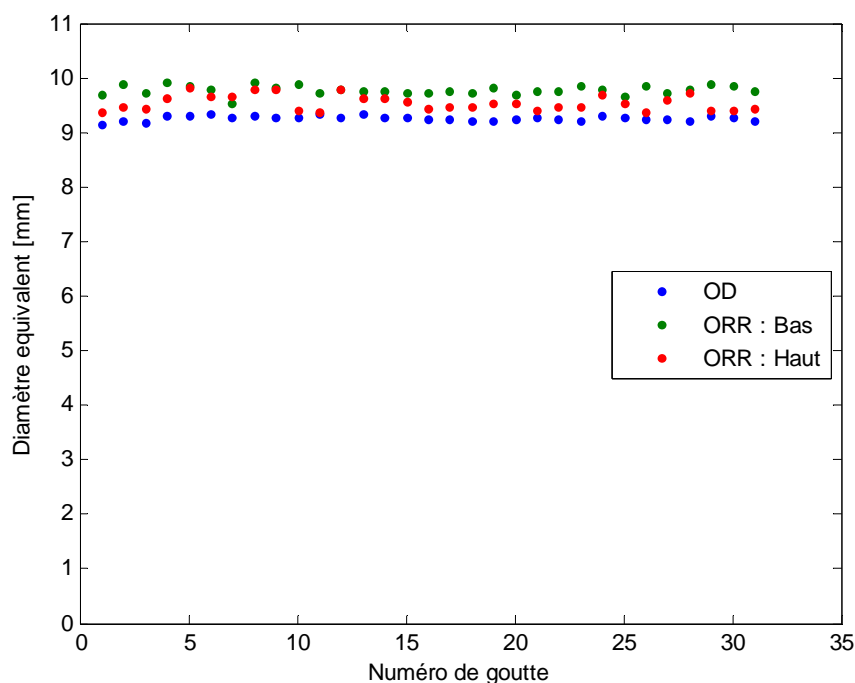


Figure III.43 : Diamètre équivalent des gouttes de l'essai GG-DEHA-6_2/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras

Tableau III.10 : Récapitulatif des moyennes et écarts-type des mesures de diamètres équivalents des essais de goutte à goutte de DEHA (CEC_12)

	Essai 1 (GG-DEHA-6_1)		Essai 2 (GG-DEHA-6_2)	
	Moyenne [mm]	Ecart-type [mm]	Moyenne [mm]	Ecart-type [mm]
OD	9,4	73.10^{-3}	9,3	46.10^{-3}
ORR : Bas	9,6	130.10^{-3}	9,8	82.10^{-3}
ORR : Haut	9,5	156.10^{-3}	9,6	141.10^{-3}

On observe que les mesures réalisées par ORR sont plus dispersées que celles réalisées par Ombroscopie Directe (OD). Cette faible dispersion s'explique par la qualité des images d'OD (goutte très contrastée). Néanmoins l'ensemble de ces mesures est compris entre 9 et 9,9 mm et les écarts-type sont très faibles. Ainsi, bien que les mesures soient sujettes à de nombreuses incertitudes et aux oscillations des gouttes, elles semblent cohérentes entre elles, c'est-à-dire entre les gouttes d'un même essai, entre les 3 caméras et entre les deux essais.

4.1.1.3. Vitesses

Les Figure III.44 et Figure III.45 présentent les vitesses « locales » de remontée pour chaque caméra et la vitesse moyenne sur la hauteur de la colonne des gouttes dont le diamètre a été

précédemment défini. Le Tableau III.11 reprend les valeurs moyennes et les écarts-type de ces mesures par essai et par caméra.

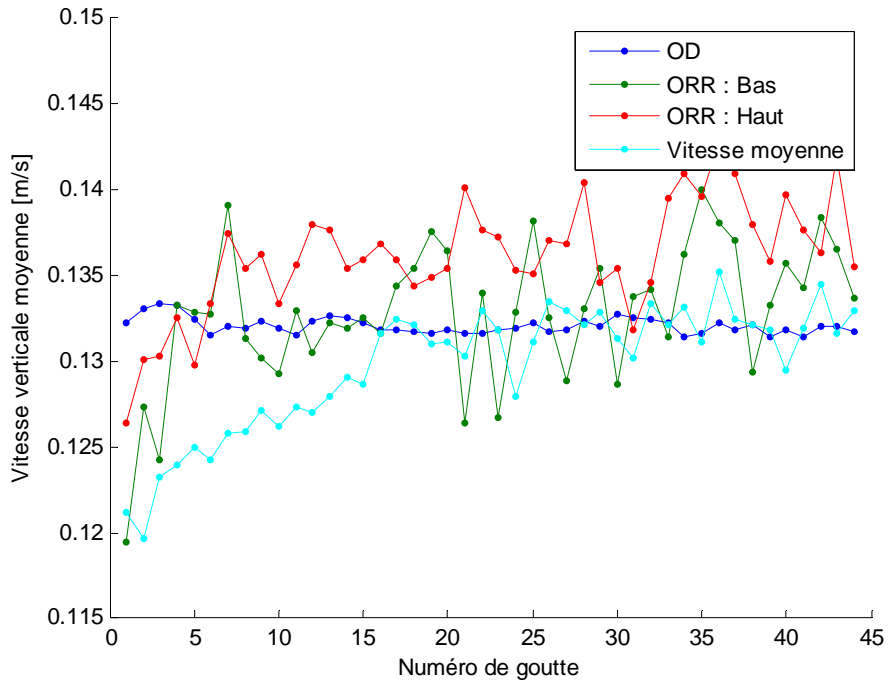


Figure III.44 : Vitesses des gouttes de l'essai GG-DEHA-6_1/CEC12 en fonction du numéro de goutte

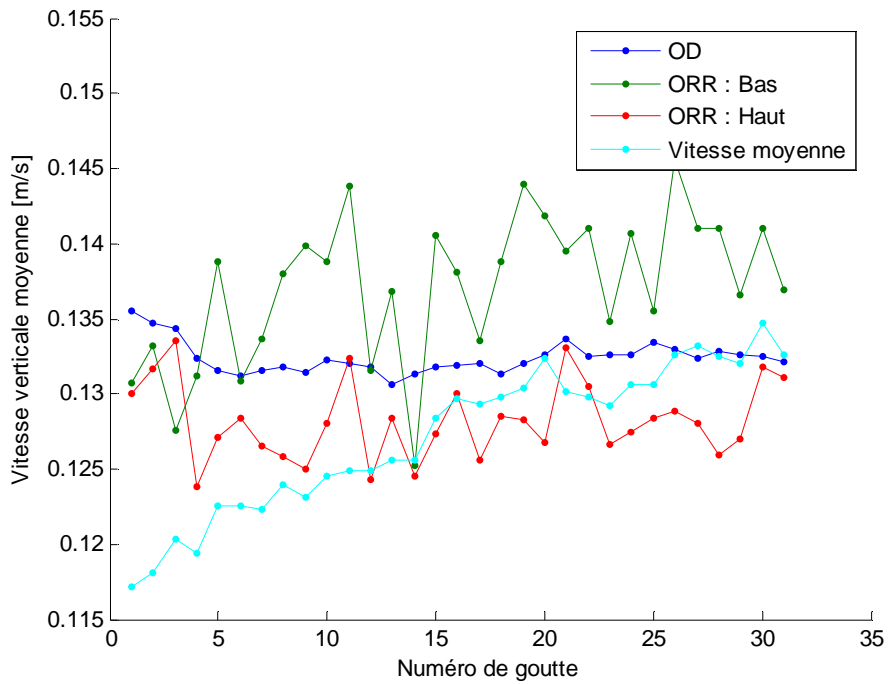


Figure III.45 : Vitesses des gouttes de l'essai GG-DEHA-6_2/CEC12 en fonction du numéro de goutte

Tableau III.11 : Récapitulatif des moyennes et écarts-type des mesures de vitesses des essais de goutte à goutte de DEHA (CEC_12)

	Essai 1 (GG-DEHA-6_1)		Essai 2 (DEHA-6_2)	
	Moyenne [m/s]	Ecart-type [m/s]	Moyenne [m/s]	Ecart-type [m/s]
OD	0,132	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,132	$1,1 \cdot 10^{-3}$
ORR : Bas	0,133	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,137	$4,9 \cdot 10^{-3}$
ORR : Haut	0,136	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,128	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Vitesse moyenne	0,130	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,127	$4,9 \cdot 10^{-3}$

De même que pour les mesures de diamètres, les données d'OD sont moins dispersées que celles d'ORR. On observe que la vitesse moyenne est plus faible pour les premières gouttes de l'injection, elle croît jusqu'aux gouttes 15-20 et se stabilise ensuite aux vitesses mesurées par les caméras ORR. Cette évolution justifie que la vitesse moyenne est légèrement plus faible que les vitesses mesurées par caméra. L'augmentation de la vitesse peut s'expliquer par la création d'un mouvement ascendant dans la colonne entraînant les gouttes.

4.1.2. *Produit soluble : butanol*

Les produits solubles formant des gouttes perdent de la matière le long de la remontée dans la colonne d'eau. La Figure III.46 présente des images de gouttes de butanol visualisées par les trois techniques optiques expérimentées dans cette étude. L'éclairage diffusant (Figure III.46.a) permet de visualiser la goutte, mais les contours ne sont pas très nets. L'ombroscopie directe (Figure III.46.b) met en évidence la goutte et la structure du sillage grâce aux variations de densité dues au transfert de matière. Enfin, l'ORR (Figure III.46.c) permet de voir la goutte et son sillage mais ils sont trop flous pour permettre de distinguer l'une de l'autre. Ainsi, le traitement d'image automatisé (Figure III.46.d) détecte un objet sur l'image, mais il ne s'agit pas uniquement de la goutte.

La hauteur de la goutte ne pouvant être déterminée ni automatiquement, ni manuellement sur ces images, le traitement a été réalisé automatiquement en considérant uniquement les largeurs des gouttes.

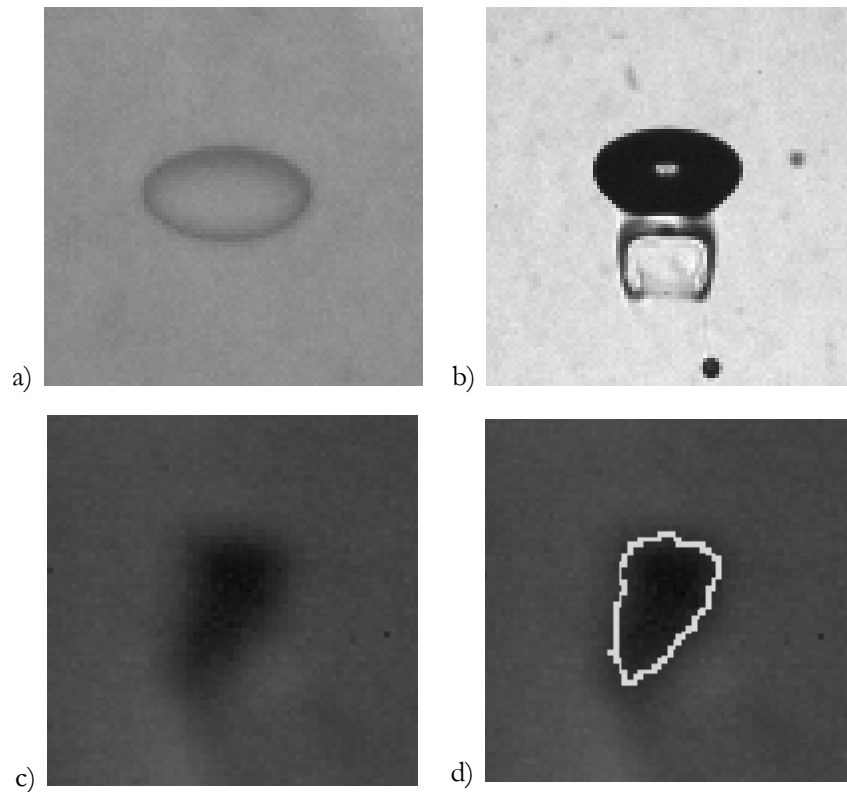


Figure III.46 : Gouttes de butanol de 5 mm de largeur visualisées par différentes techniques optiques : a) éclairage diffusant ; b) Ombroscopie directe ; c) ombroscopie rétro-réfléchissante ; d) extraction du contour de la goutte par traitement automatisé de l'image d'ORR

4.1.2.1. Oscillations

La visualisation du sillage des gouttes solubles permet de mettre en évidence les deux types d'oscillations qu'elles subissent. Les traces de butanol derrière la goutte sur la Figure III.47.a montrent les oscillations propres à la goutte. Sur les Figure III.47.b et c, on peut voir la trajectoire en spirale des gouttes.

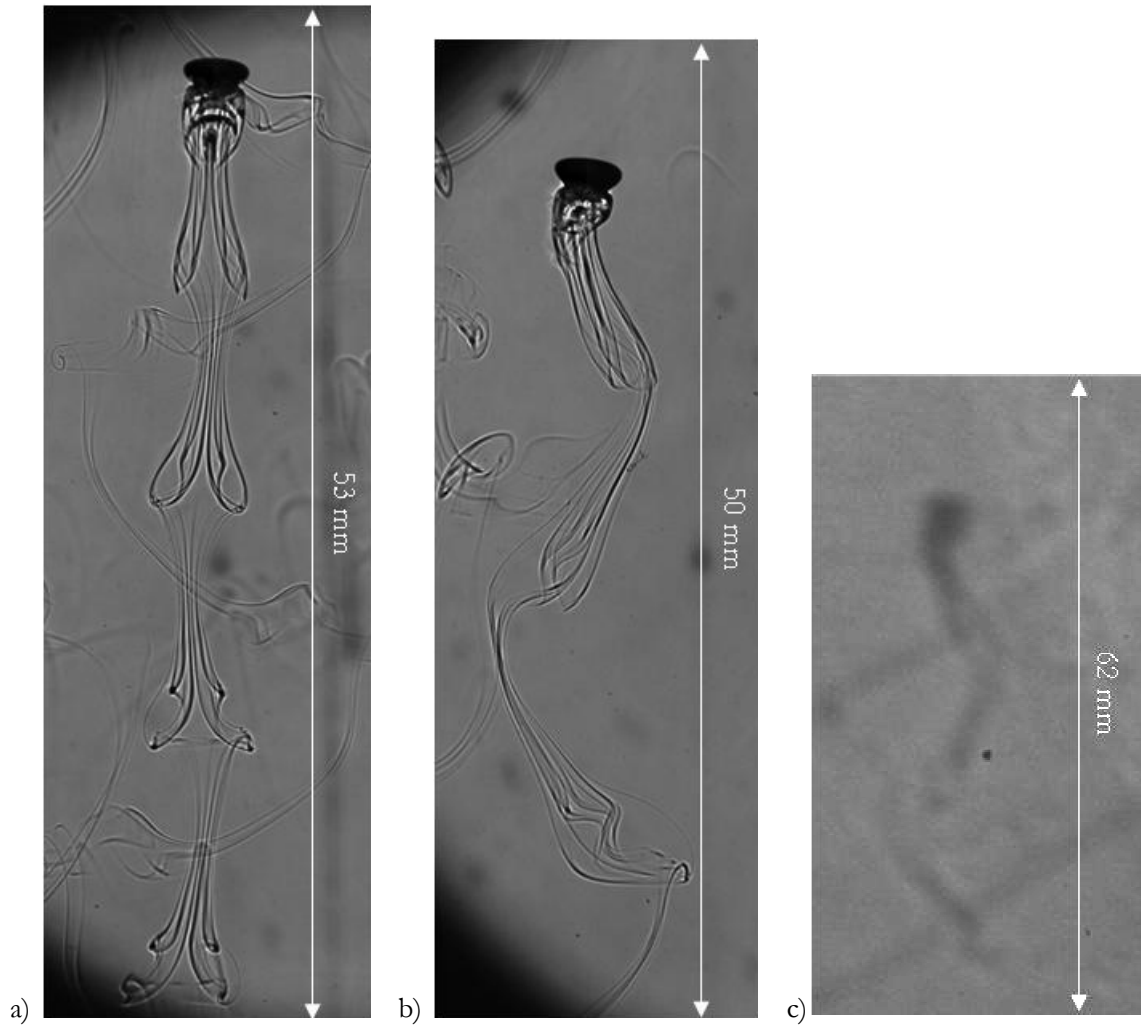


Figure III.47 : Visualisation des oscillations des gouttes solubles : a) et b) par OD c) par ORR (GG-But/EDouce-3/CEC12)

4.1.2.2. Tailles des gouttes

Les Figure III.48 et Figure III.49 présentent les largeurs des gouttes de 2 essais d'injection goutte à goutte de butanol dans de l'eau de mer (EDM) et la Figure III.50 dans de l'eau douce (EDouce). Le Tableau III.12 reprend les valeurs moyennes et les écarts-type de ces mesures par essai et par caméra.

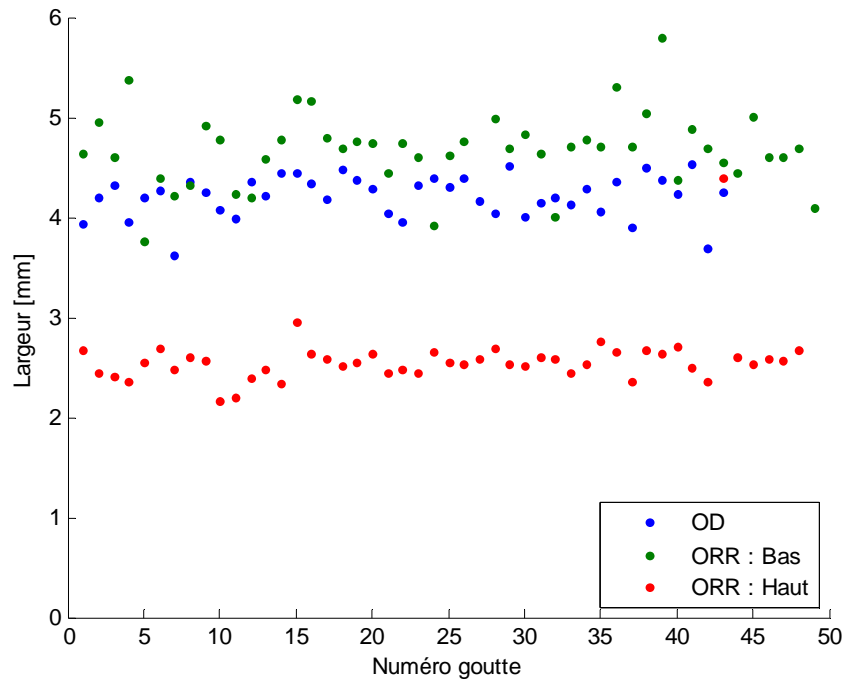


Figure III.48 : Largeurs des gouttes de l'essai GG-But/EDM-3_1/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras

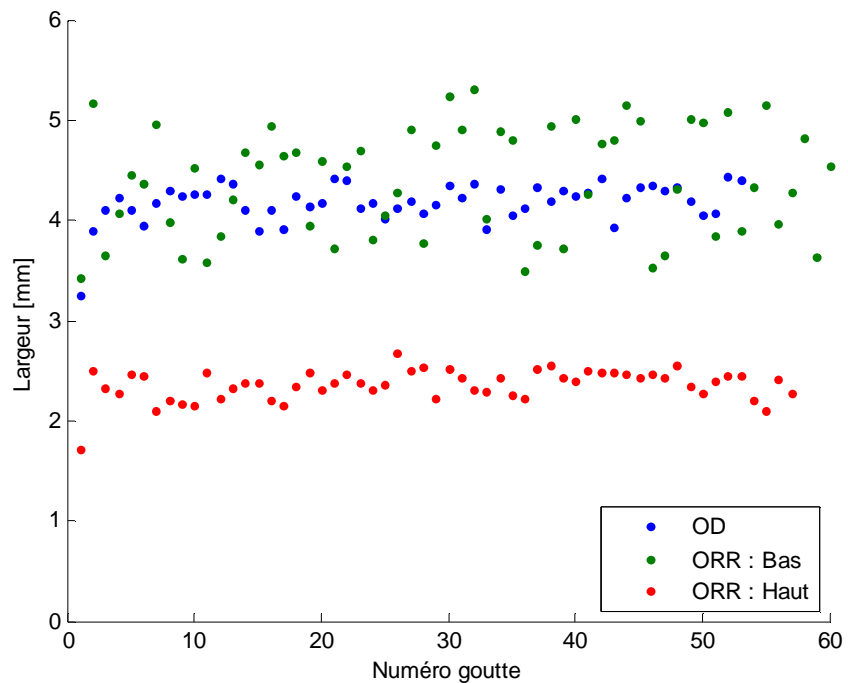


Figure III.49 : Largeurs des gouttes de l'essai GG-But/EDM-3_2/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras

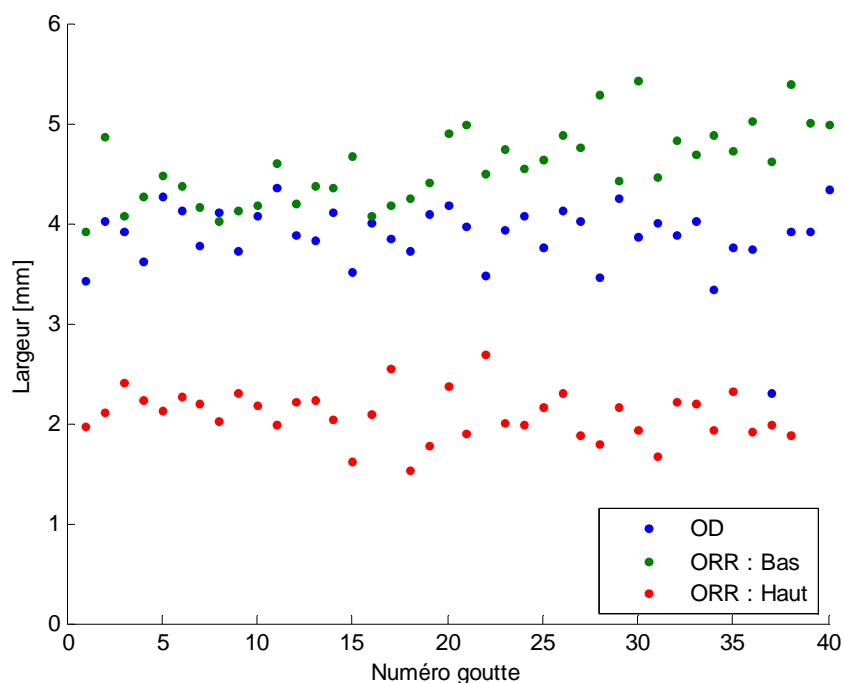


Figure III.50 : Largeurs des gouttes de l'essai GG-But/EDouce-3/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras

Tableau III.12 : Récapitulatif des moyennes et écarts-type des mesures de largeurs des essais de goutte à goutte de butanol (CEC_12)

	Eau de mer				Eau douce	
	Essai 1 (But/EDM-3_1)		Essai 2 (But/EDM-3_2)		Essai 3 (But/EDouce)	
	Moyenne [mm]	Ecart-type [mm]	Moyenne [mm]	Ecart-type [mm]	Moyenne [mm]	Ecart-type [mm]
OD	4,2	0,21	4,2	0,20	3,9	0,35
ORR : Bas	4,7	0,60	4,4	0,55	4,6	0,38
ORR : Haut	2,6	0,30	2,4	0,15	2,1	0,25

La perte de masse des gouttes solubles entre le bas de la colonne et le haut est bien visible sur les largeurs mesurées entre le bas et le haut de colonne. On peut remarquer que les mesures d'ORR sont encore plus dispersées que pour les gouttes non solubles. Cependant, de même que pour les gouttes non solubles, les mesures semblent cohérentes entre elles.

Le transfert de matière des gouttes est analysé dans le paragraphe suivant. Les tailles des gouttes sont présentées ici pour permettre l'étude de leurs vitesses de remontée dans la colonne d'eau.

4.1.2.3. Vitesses

Les Figure III.51 à Figure III.53 présentent les vitesses de remontée au travers des champs de vue des caméras des gouttes dont le diamètre a été précédemment défini. Le Tableau III.13 reprend les valeurs moyennes et les écarts-type de ces mesures par essai et par caméra.

La vitesse moyenne de ces gouttes n'a pu être mesurée, car le débit d'injection pour obtenir un goutte à goutte de butanol est très faible. La pompe devait être amorcée à un débit plus élevé avant de le réduire et permettre l'observation de gouttes isolées. Il est donc impossible d'associer les gouttes du bas de colonne à celles du haut.

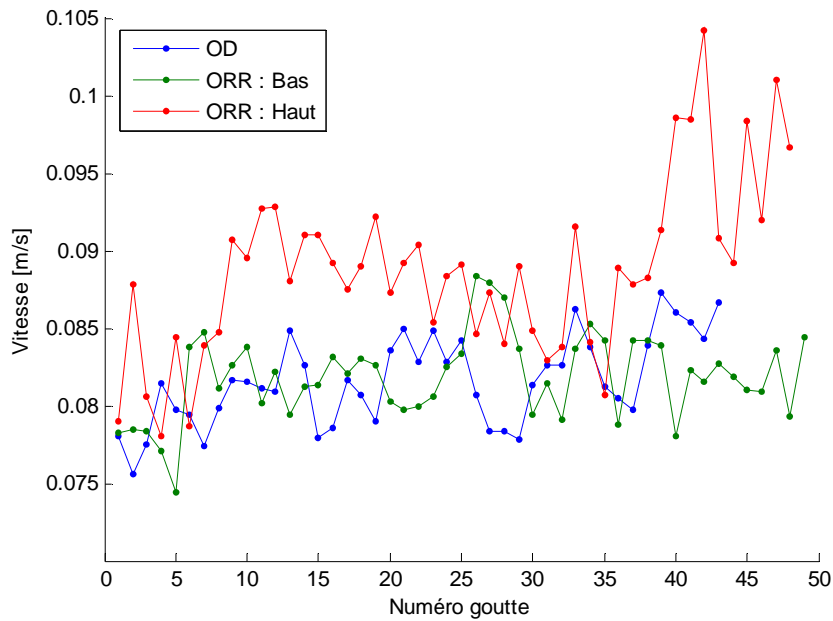


Figure III.51 : Vitesse des gouttes de l'essai GG-But/EDM-3_1/CEC12 en fonction du numéro de goutte

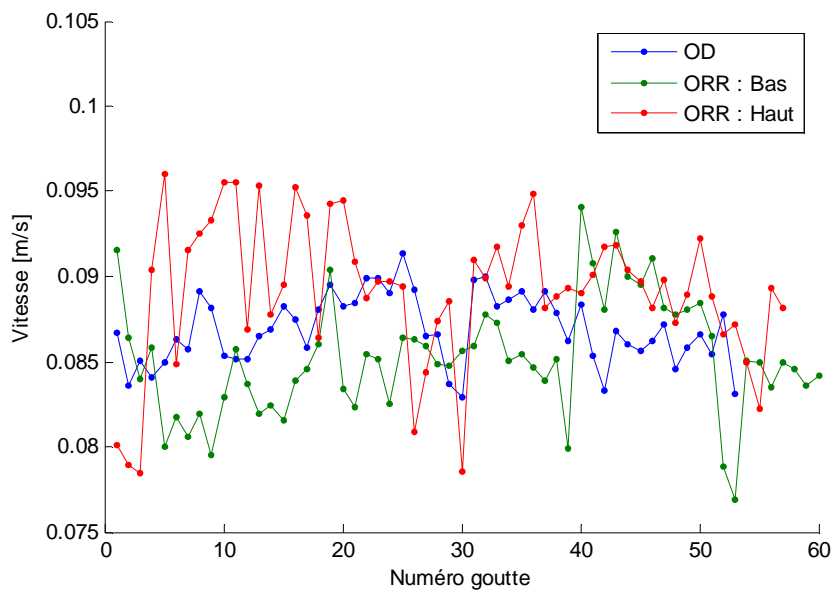


Figure III.52 : Vitesse des gouttes de l'essai GG-But/EDM-3_2/CEC12 en fonction du numéro de goutte

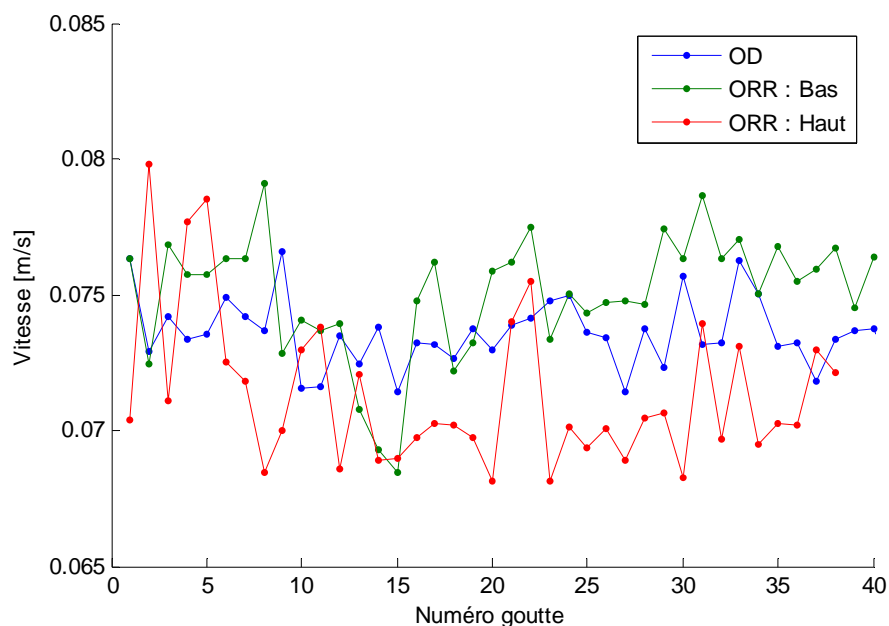


Figure III.53 : Vitesse des gouttes de l'essai GG-But/EDouce-3_/CEC12 en fonction du numéro de goutte

Tableau III.13 : Récapitulatif des moyennes et écarts-type des mesures de vitesses des essais de goutte à goutte de butanol (CEC_12)

	Eau de mer				Eau douce	
	Essai 1 (But/EDM-3_1)		Essai 2 (But/EDM-3_2)		Essai 3 (But/EDouce)	
	Moyenne [m/s]	Ecart-type [m/s]	Moyenne [m/s]	Ecart-type [m/s]	Moyenne [m/s]	Ecart-type [m/s]
OD	81.10^{-3}	$2,9.10^{-3}$	87.10^{-3}	$2,0.10^{-3}$	74.10^{-3}	$1,3.10^{-3}$
ORR : Bas	82.10^{-3}	$2,7.10^{-3}$	86.10^{-3}	$3,4.10^{-3}$	75.10^{-3}	$2,2.10^{-3}$
ORR : Haut	89.10^{-3}	$5,6.10^{-3}$	90.10^{-3}	$4,3.10^{-3}$	71.10^{-3}	$2,9.10^{-3}$

Ces mesures semblent homogènes en bas de colonne (OD et ORR bas). Cependant, pour les essais en eau de mer, la moyenne des vitesses en haut de colonne est plus élevée qu'en bas alors que les gouttes sont plus petites.

4.2. Incertitudes

Les incertitudes de mesures sont différentes pour les mesures sur les gouttes de DEHA et de butanol. Pour le butanol, la mesure étant la largeur et non le diamètre équivalent, une incertitude de principe doit également être calculée. Le calcul est identique à celui réalisé pour les tailles de gouttes en amas (Chapitre III.3.2), mais l'incertitude de métrologie est calculée

pour un déplacement dans la colonne de ± 10 cm par rapport au centre de la colonne. En effet, dans le cas d'un goutte à goutte, la goutte oscille avec un déplacement maximum estimé de ± 10 cm. Le Tableau III.14 récapitule les valeurs de ces incertitudes. La Figure III.54 présente l'intervalle de diamètre équivalent possible pour une goutte de DEHA en fonction du diamètre mesuré. Pour un diamètre mesuré de 9 à 10 mm, la goutte réelle de DEHA mesure entre 7,9 et 11,1 mm de diamètre équivalent.

La Figure III.55 présente l'intervalle de diamètre équivalent possible d'une goutte de butanol en fonction de la largeur mesurée. Pour une largeur mesurée de 4,2 mm, la goutte réelle de butanol mesure entre 2,3 et 4,2 mm de diamètre équivalent.

Tableau III.14 : Incertitudes liées aux mesures de tailles de gouttes pour les essais de goutte à goutte

Incertitude	DEHA	Butanol
De principe (par rapport au diamètre équivalent des gouttes)	0	$I_p = 29,1\%$
De métrologie (position de ± 10 cm par rapport au centre de la colonne)	$\begin{cases} I_{m+} = 4,6\% \\ I_{m-} = -4,2\% \end{cases}$	$\begin{cases} I_{m+} = 4,6\% \\ I_{m-} = -4,2\% \end{cases}$
De traitement	$I_t = \pm 4 \text{ pix}$	$I_t = \pm 4 \text{ pix}$

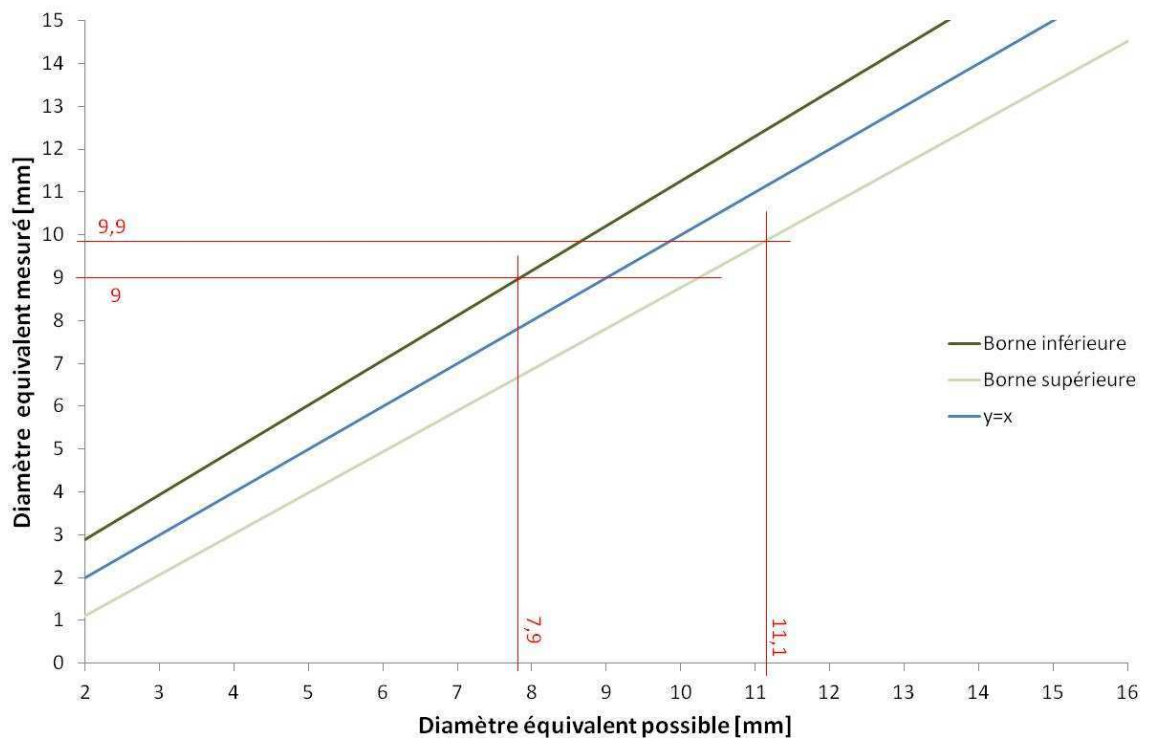


Figure III.54 : Intervalle des diamètres possibles pour une goutte de DEHA en fonction du diamètre mesuré

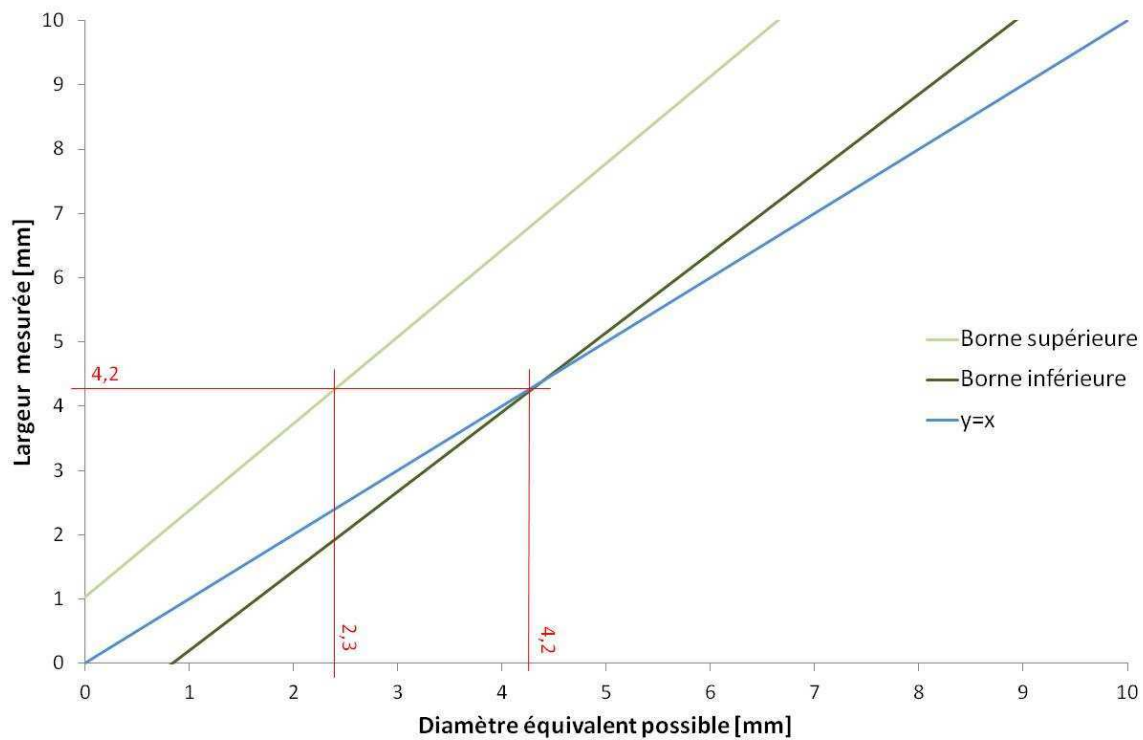


Figure III.55 : Intervalle des diamètres possibles pour une goutte de butanol en fonction de la largeur mesurée

4.3. Discussion

4.3.1. Incertitudes de principe et modélisation

La physique du phénomène étudié relie les grandeurs caractéristiques de la goutte à son comportement observé. La Figure III.56 récapitule les données réelles ainsi que celle qui sont accessibles expérimentalement. Les auteurs cités dans ce travail ont privilégié d'utiliser le diamètre équivalent en section. Les corrélations proposées, mettant en œuvre des régressions sur données expérimentales, corrigent de fait les incertitudes de principe puisqu'elles sont incluses dans les coefficients et exposants sur le domaine de mesure exploré.

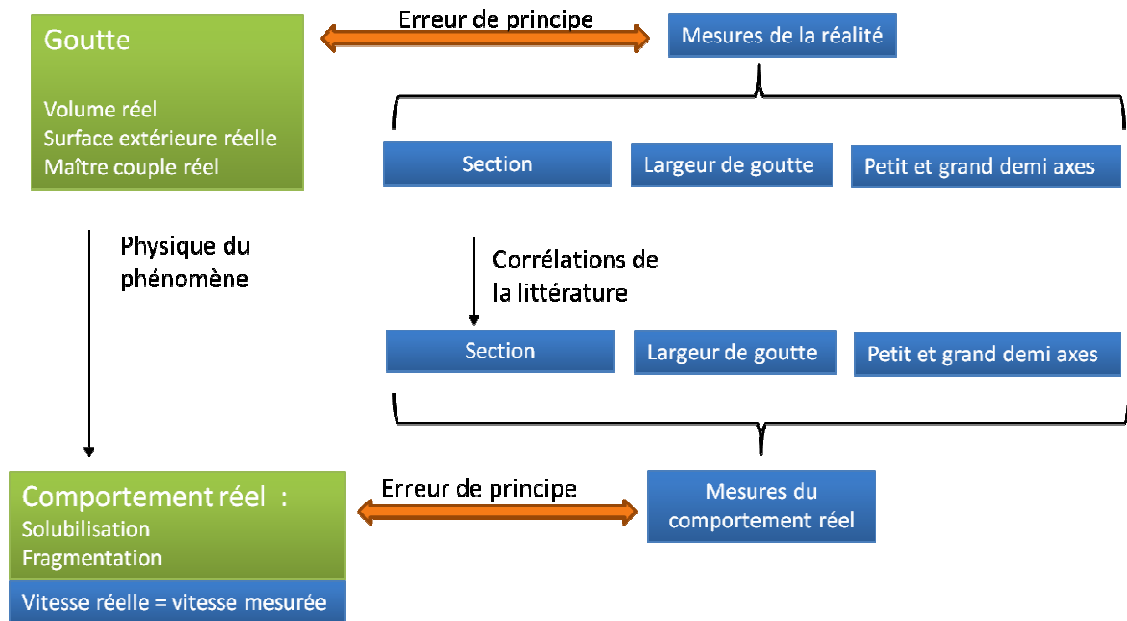


Figure III.56 : Grandeurs réelles et grandeurs représentatives

Si ces corrélations ne sont pas utilisées avec le diamètre équivalent en section mais avec un autre diamètre caractéristique, les erreurs liées aux incertitudes de principe s'ajoutent. Cela a été le cas dans ce travail avec les essais au butanol, ou le diamètre équivalent en section n'a pas pu être déterminé. Les mesures manuelles sur le butanol ont permis de déterminer les largeurs de gouttes.

4.3.1.1. Incertitude sur le diamètre équivalent en section en haut de colonne

L'examen des gouttes de butanol en haut de colonne montre que la plupart des gouttes sont sphériques. Le ratio b/a est donc proche de 1 et l'incertitude est nulle. Néanmoins, pour les gouttes non sphériques, l'erreur sur le diamètre équivalent induite par l'utilisation de la largeur doit néanmoins être calculée. La Figure III.57 présente l'écart entre le diamètre équivalent induit par l'utilisation de la largeur en fonction du rapport b/a de la goutte de référence supposée horizontale ($\theta=0^\circ$). Pour une sphère l'écart est nul, pour un ellipsoïde de rapport $b/a = 0,6$, l'écart sur le diamètre induit par l'utilisation de la largeur est de 29,1% et peut atteindre 100% pour des gouttes très aplaties.

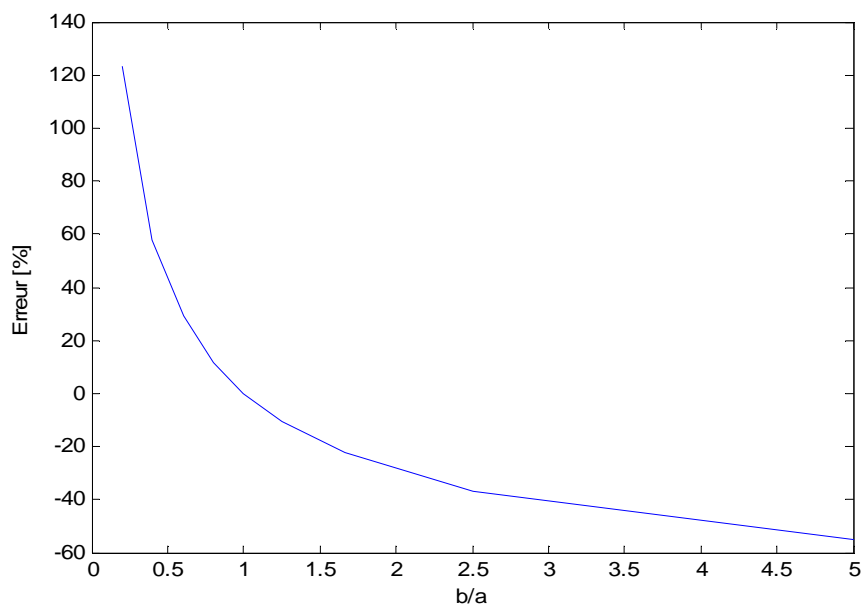


Figure III.57 : Erreur sur le diamètre équivalent induite par l'utilisation de la largeur en fonction du rapport b/a pour les gouttes de butanol en haut de colonne

4.3.1.2. Incertitude sur le diamètre équivalent en section en bas de colonne

L'examen des gouttes de butanol en bas de colonne montre que le ratio b/a est proche de 0,6. Une correction théorique peut être apportée puisqu'il est possible de passer de la largeur au diamètre équivalent en section en supposant que la goutte est un ellipsoïde de rapport b/a connu. La relation permettant de passer de la largeur au diamètre équivalent en section est :

$$d = \sqrt{\frac{b}{a}} l = \sqrt{0,6} l \quad \text{[III.66]}$$

Une nouvelle erreur peut alors être calculée en appliquant cette correction théorique (Figure III.58). Etant donné que la relation permet de passer de la largeur au diamètre équivalent en section pour un ratio b/a de 0,6, l'erreur est nulle pour ce ratio.

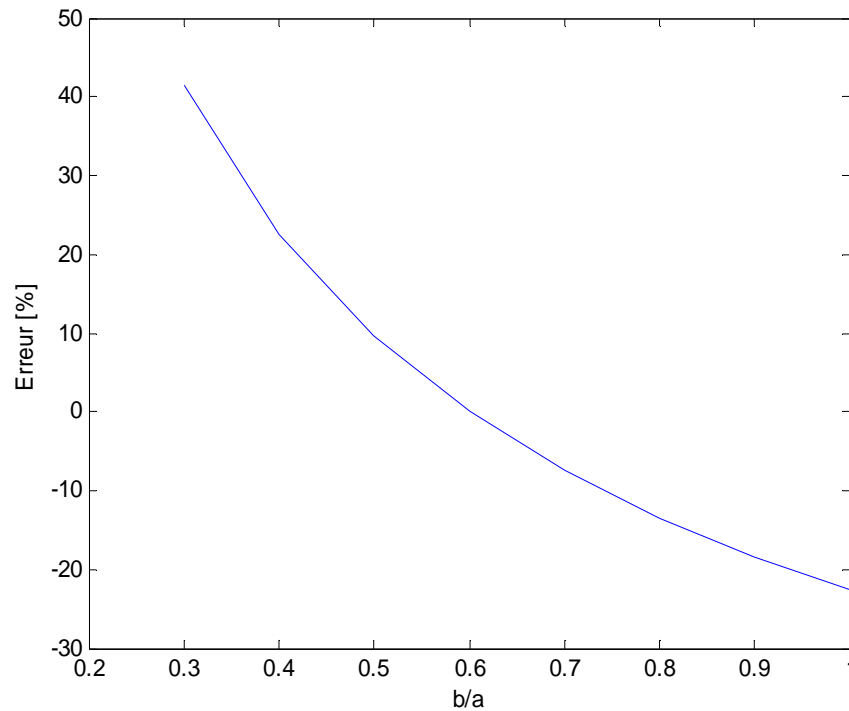


Figure III.58 : Erreur sur le diamètre équivalent induite par l'utilisation de la largeur en fonction du rapport b/a pour les gouttes de butanol en bas de colonne

4.3.2. Tailles des gouttes

Dans le cas d'une goutte isolée, cette dernière est formée directement à la buse d'injection. Le volume de ces gouttes est défini par les relations [I.10] et [I.11] (Harkins et Brown, 1919 et Horvath *et al.*, 1978).

$$V = \frac{\Psi \pi \sigma d_{or}}{g \Delta \rho} \quad [I.10]$$

$$\Psi = 0,6 + 0,4 \exp \left(-2 d_{or} \left(\frac{g \Delta \rho}{\pi \sigma d_{or}} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \quad [I.11]$$

Le Tableau III.15 présente les diamètres correspondants pour les essais de goutte à goutte présentés dans les paragraphes précédents.

Tableau III.15 : Diamètres de gouttes formées à l'orifice pour les essais de goutte à goutte réalisés durant la campagne CEC_12 selon Harkins et Brown, 1919 et Horvath *et al.*, 1978

	DEHA		Butanol
Diamètre orifice	6 mm		3 mm
Eau	Eau de mer	Eau de mer	Eau Douce
Diamètre des gouttes formées à l'orifice	8,2 mm	7 mm	7,4 mm

Au vue des incertitudes de mesures, les résultats des mesures pour les gouttes non solubles correspondent à la corrélation. Pour les gouttes solubles, la corrélation surestime leur taille. Cependant, la première caméra est placée environ 50 cm au-dessus de la buse d'injection ce qui laisse supposer un transfert de matière entre la buse et le lieu de prise d'image.

4.3.3. Vitesses

La corrélation graphique de Grace (1976) trace le nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour différents nombres de Morton des gouttes. Les résultats expérimentaux des essais de goutte à goutte réalisés en CEC 12 ont été reportés sur cet abaque (Figure III.59).

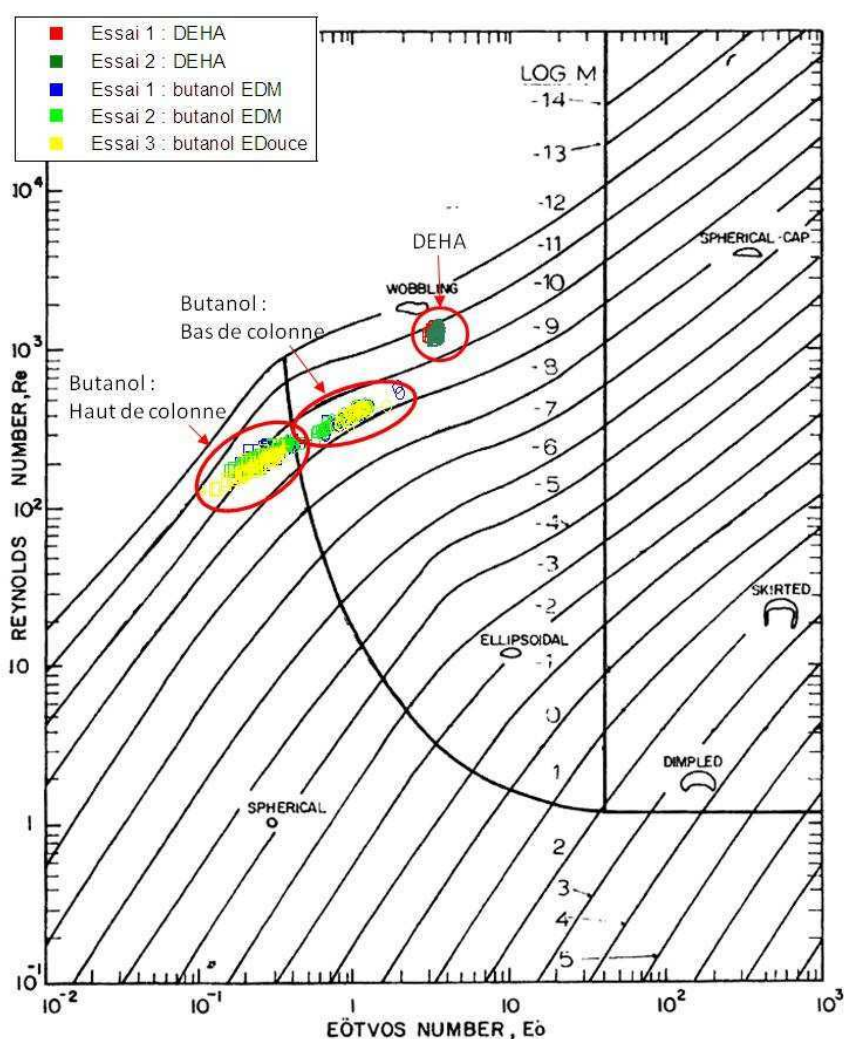


Figure III.59 : Vitesses des gouttes mesurées durant les essais de goutte à goutte en CEC 12 reportées sur la corrélation graphique de Grace (1976)

Le nombre de Morton est indépendant des diamètres et vitesses des gouttes, il ne dépend que des propriétés physico-chimiques du fluide. Le nombre de Morton du DEHA est de $9,6 \cdot 10^{-11}$ et celui du butanol est de $1,5 \cdot 10^{-11}$. D'après l'abaque, ces nombres sont entre 10^{-10} et

10^{-11} pour le DEHA et 10^{-9} et 10^{-11} . Le graphique étant logarithmique, ces nombres ne peuvent être plus précis, mais ils sont concordants avec la théorie.

4.3.3.1. Modélisation par la relation de Clift

La relation de Clift *et al.* (1978) [I.31] à [I.33] est déterminée à partir de la corrélation graphique. Cette relation n'est définie que pour des nombres de Morton inférieurs à 10^3 , ce qui n'est pas le cas dans cette étude. Néanmoins, la prédiction de cette relation a été tracée avec les données expérimentales relatives au DEHA (Figure III.60) et au butanol (Figure III.61 et Figure III.62).

Pour $Mo < 10^{-3}; \quad Eo < 40; \quad Re > 0,1$

$$v = \frac{\mu_c}{\rho_c d} Mo^{-0,149} (J - 0,857) \quad [I.31]$$

Avec
$$\begin{cases} J = 0,94H^{0,757} & 2 < H \leq 59,3 \\ J = 3,42H^{0,441} & H > 59,3 \end{cases} \quad [I.32]$$

Et
$$H = \frac{4}{3} Eo Mo^{-0,149} \left(\frac{\mu_c}{\mu_w} \right)^{-0,14} \quad \text{avec } \mu_w = 0,9 \text{ mPa.s} \quad [I.33]$$

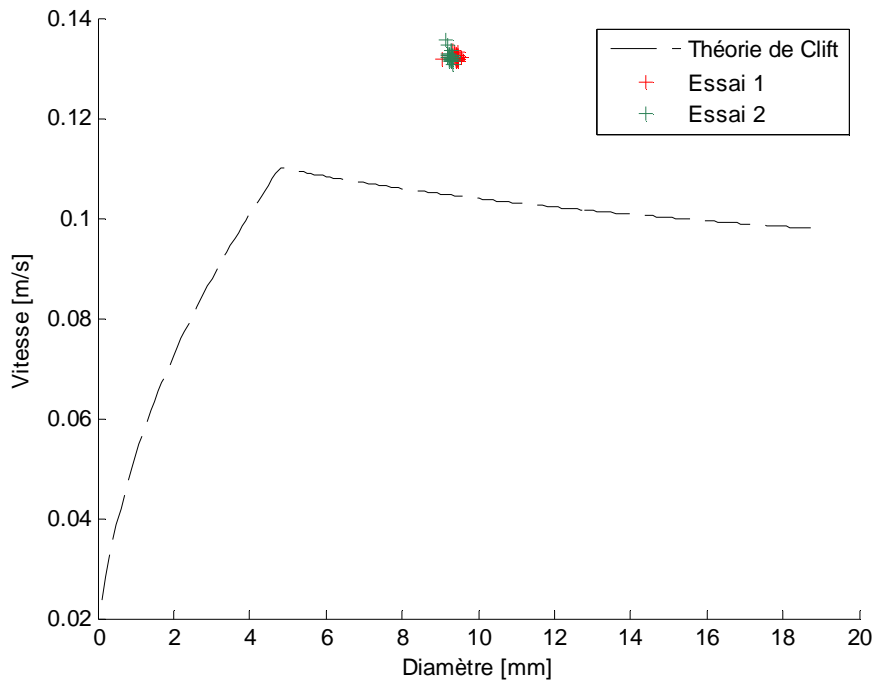


Figure III.60 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues des essais goutte à goutte de DEHA (GG-DEHA-6_1 et GG-DEHA-6_2-CEC_12)

La Figure III.60 montre qu'un écart de l'ordre de 30% est observé entre la prédiction de Clift et les données expérimentales. Ceci n'est pas surprenant étant donné que les gouttes observées ont une forme d'ovoïde irrégulier (wobbling) et non ellipsoïdale, ce qui change leur hydrodynamique de remontée.

Dans le cas des essais de goutte à goutte de butanol, les largeurs doivent être converties en diamètres équivalents en section afin d'être utilisables dans la relation de Clift. L'erreur sur le diamètre est alors de $\pm 20\%$. La corrélation de Clift est alors satisfaisante (marqueurs carrés sur les Figure III.61 et Figure III.62).

Pour certaines mesures (marqueurs circulaires), il y a un fort écart (30%). Il s'agit des mesures réalisées en bas de colonne, à 50 cm de la buse d'injection. Ceci est probablement dû au fait que ces gouttes n'ont pas encore atteint leur vitesse terminale de remontée.

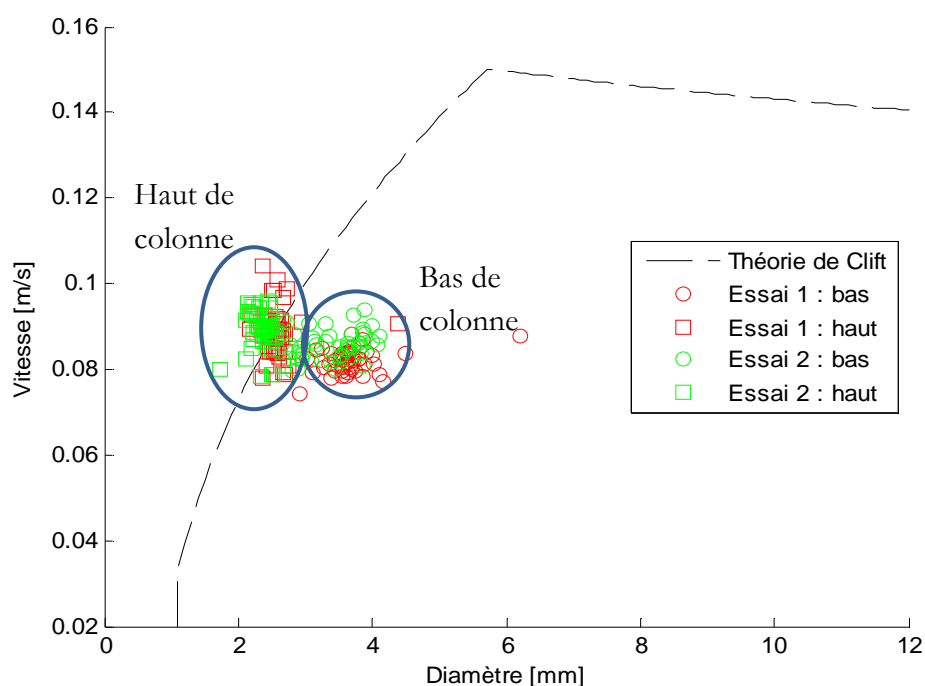


Figure III.61 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues des essais goutte à goutte de butanol/Eau de mer(GG-But/EDM-3_1 et GG-But/EDM-3_2-CEC_12)

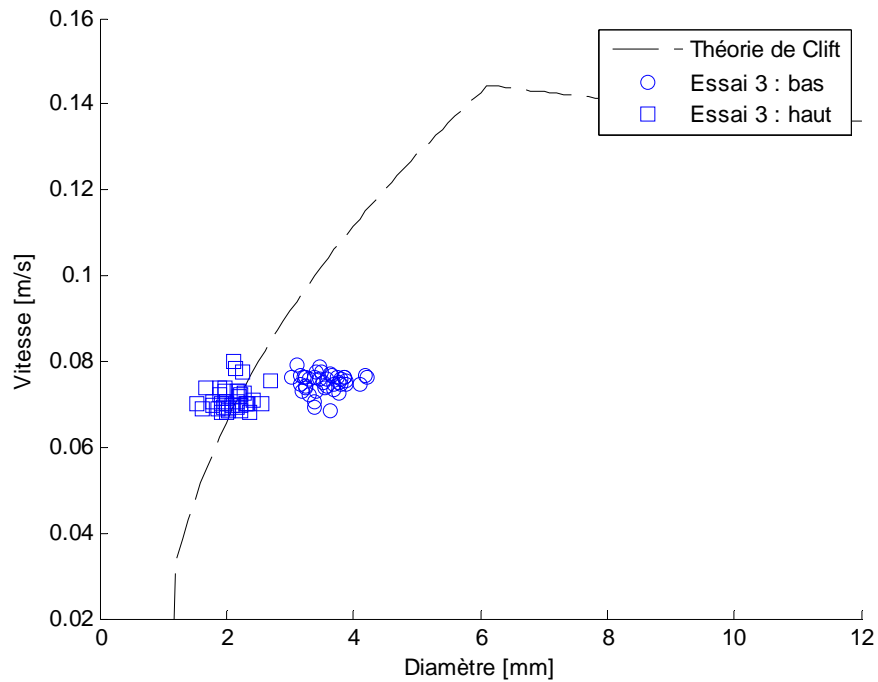


Figure III.62 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues de l'essai goutte à goutte de butanol/Eau douce (GG-But/EDouce-3-CEC_12)

4.3.3.2. Modélisation par le coefficient de traînée

La théorie de Clift ne permet pas de prendre en compte les déformations des gouttes qui influencent leur surface. Il faut donc revenir à l'expression du coefficient de traînée de la goutte. Les Figure III.45 et Figure III.46 reportent les données de coefficient de traînée calculées en fonction de leur nombre de Reynolds. Les prédictions de 4 corrélations sont également reportées sur ces figures. Pour la corrélation de Clift, le coefficient de traînée est calculé selon la formule [III.67].

$$C_D = \frac{4 \Delta \rho d g}{3 \rho_a v^2} \quad [\text{III.67}]$$

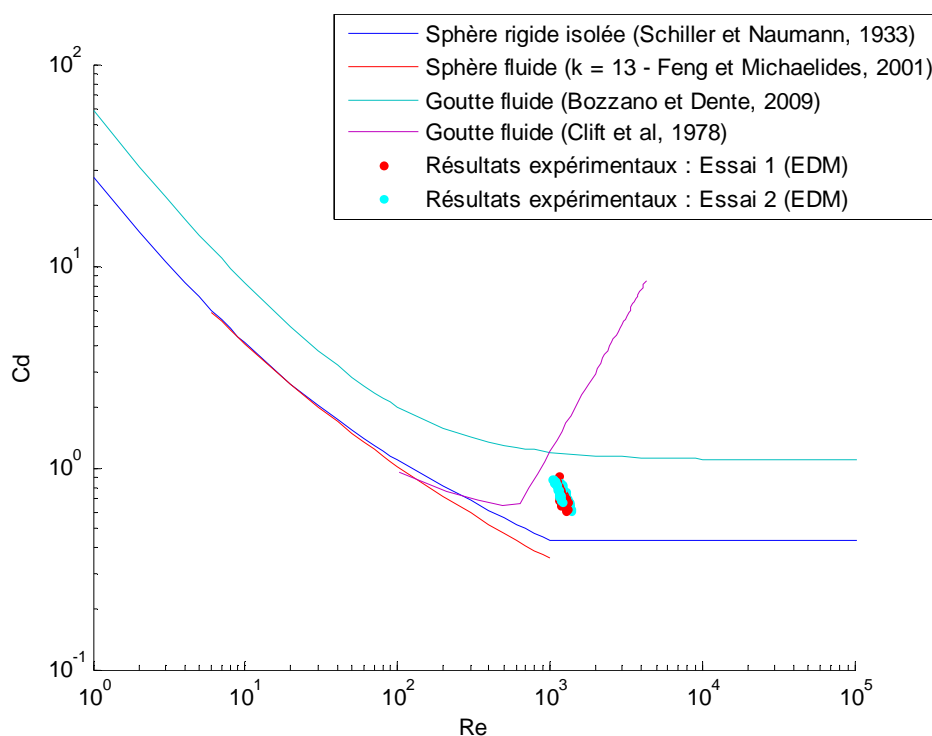


Figure III.63 : Coefficients de trainée des gouttes de DEHA (GG-DEHA-6_1 et GG-DEHA-6_2-CEC_12)

Les données sont comprises entre les corrélations de Bozzano (Bozzano et Dente, 2009), pour une goutte fluide, et de Schiller et Naumann (Schiller et Naumann, 1933) pour une sphère rigide. Mais malgré les 30% d'écart relevés précédemment entre les données expérimentales et la prédiction de Clift, cette dernière corrélation semble être la plus proche.

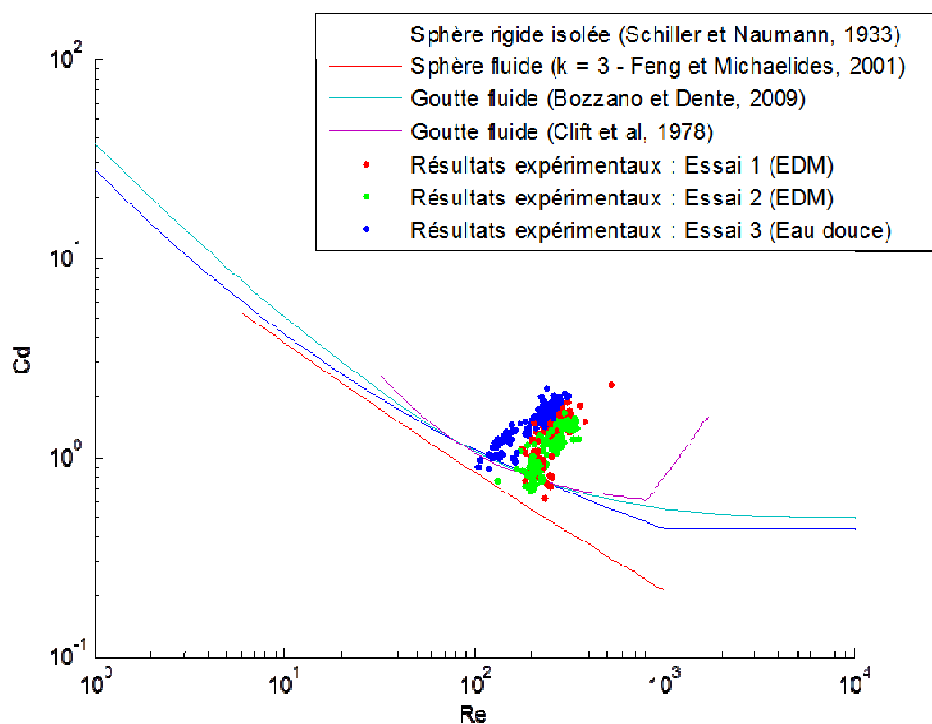


Figure III.64 : Coefficients de trainée des gouttes de butanol en haut de colonne (GG-But/EDM-3_1, GG-But/EDM-3_2-CEC_12 et GG-But/EDouce-3-CEC_12)

Seuls les coefficients de trainée des gouttes de butanol en haut de colonne ont été tracés sur la Figure III.64. Celles-ci sont cohérentes avec les prédictions, les données encadrent les différentes relations.

4.3.3.3. Nouveau modèle

La corrélation de Clift fait intervenir les nombres de Reynolds, Eötvös, Morton et un rapport de viscosité sous la forme [III.68] et [III.69] (Avec μ_w et H définis dans la relation [I.33])

$$f\left(Re, Mo, Eo, \frac{\mu_c}{\mu_w}\right) = 0 \quad \text{[III.68]}$$

$$Re = \begin{cases} 0,94 \cdot \frac{4}{3} Eo^{0,757} Mo^{0,459} \left(\frac{\mu_c}{\mu_w}\right)^{0,617} - 0,857 Mo^{-0,149} & 2 < H \leq 59,3 \\ 3,42 \cdot \frac{4}{3} Eo^{0,441} Mo^{0,143} \left(\frac{\mu_c}{\mu_w}\right)^{0,301} - 0,857 Mo^{-0,149} & H > 59,3 \end{cases} \quad \text{[III.69]}$$

A partir de ce schéma, une nouvelle corrélation est proposée pour l'ensemble des données expérimentales rassemblées durant les essais de goutte à goutte en CEC_12. Celle-ci fait intervenir le rapport des viscosités du système $\left(\frac{\mu_c}{\mu_d}\right)$ et est de la forme :

$$Re = a Eo^b Mo^c \left(\frac{\mu_c}{\mu_d}\right)^d \quad \text{[III.70]}$$

$$\text{Avec } \begin{cases} a = 902 \\ b = 0,491 \\ c = 0,036 \\ d = -0,181 \end{cases}$$

$$Re = 902 Eo^{0,491} Mo^{0,036} \left(\frac{\mu_c}{\mu_d}\right)^{-0,181} \quad \text{[III.71]}$$

Les Figure III.65 à Figure III.67 présentent les résultats expérimentaux et les prédictions par le nouveau modèle et celui de Clift du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös.

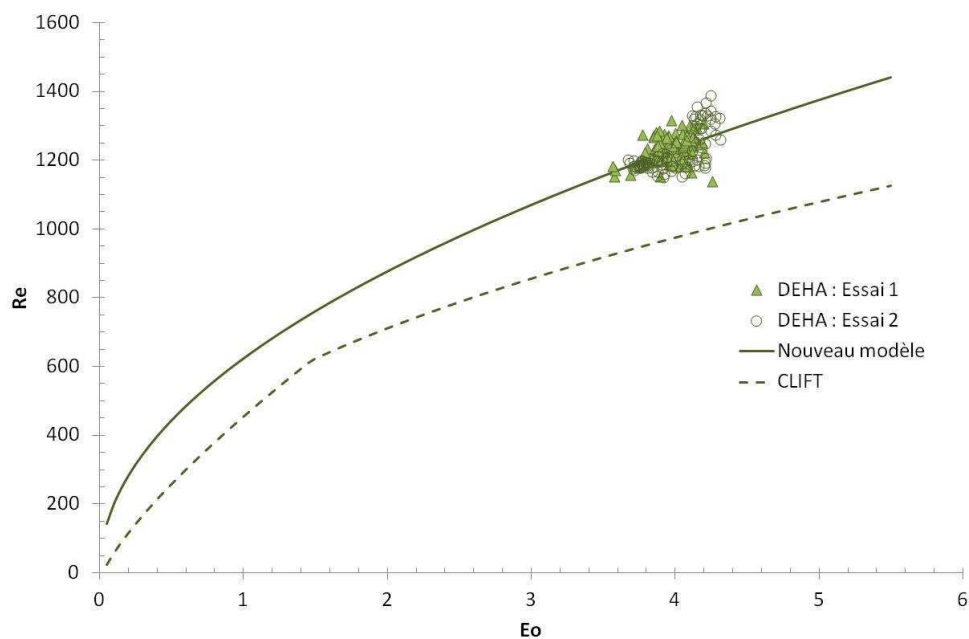


Figure III.65 : Résultats expérimentaux et prédictions par le nouveau modèle et celui de Clift du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour les essais de DEHA (GG-DEHA-6_1 et GG-DEHA-6_2-CEC_12)

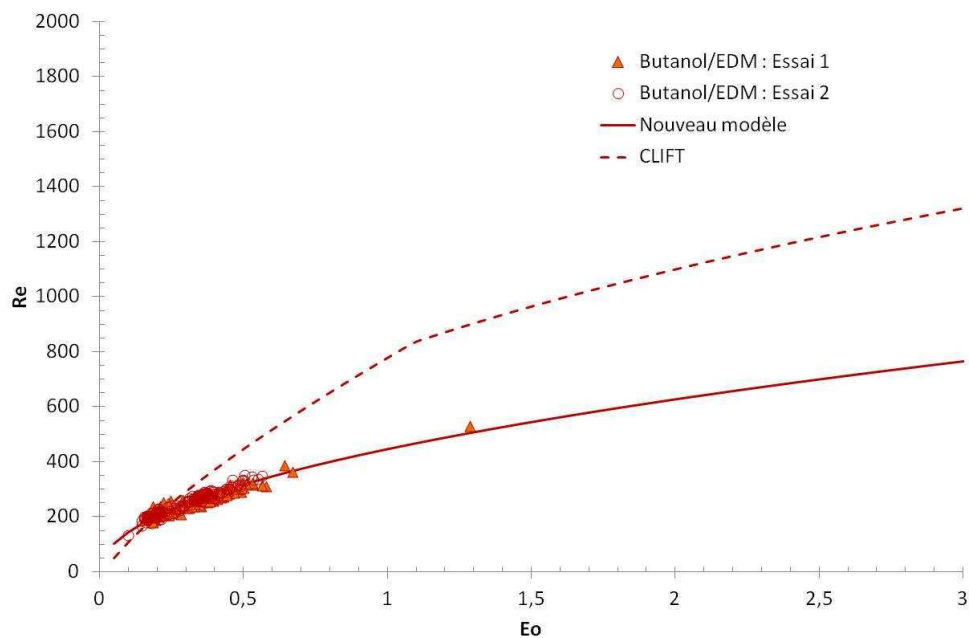


Figure III.66 : Résultats expérimentaux et prédictions par le nouveau modèle et celui de Clift du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour les essais de butanol/Eau de mer (GG-But/EDM-3_1 et GG-But/EDM-3_2-CEC_12)

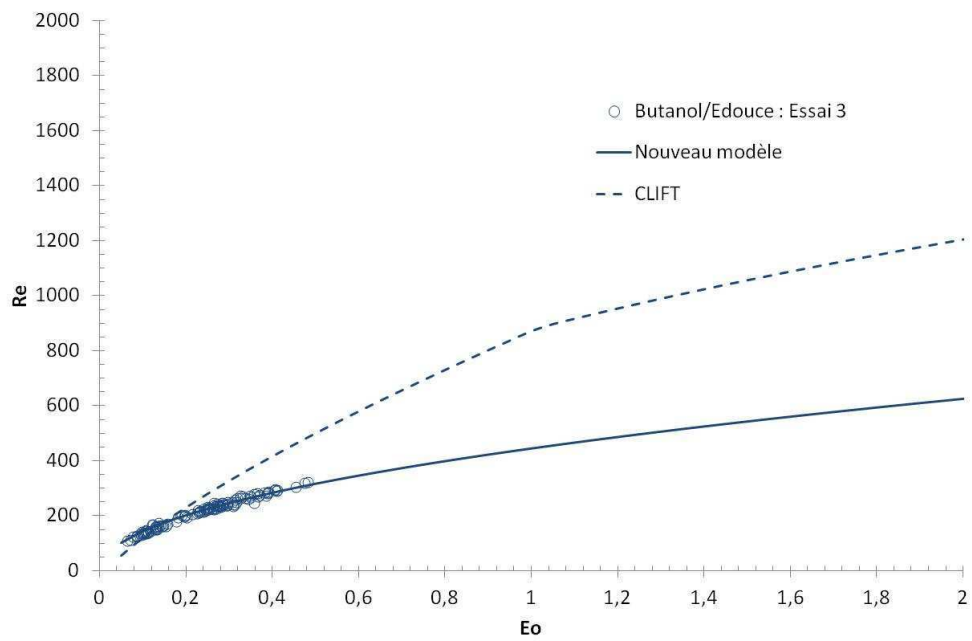


Figure III.67 : Résultats expérimentaux et prédictions par le nouveau modèle et celui de Clift du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour les essais de butanol/Eau douce (GG-But/EDouce-3-CEC_12)

Les résultats sont très concluants avec 97% des mesures expérimentales comprises dans un intervalle de $\pm 10\%$ autour de la corrélation (Figure III.68).

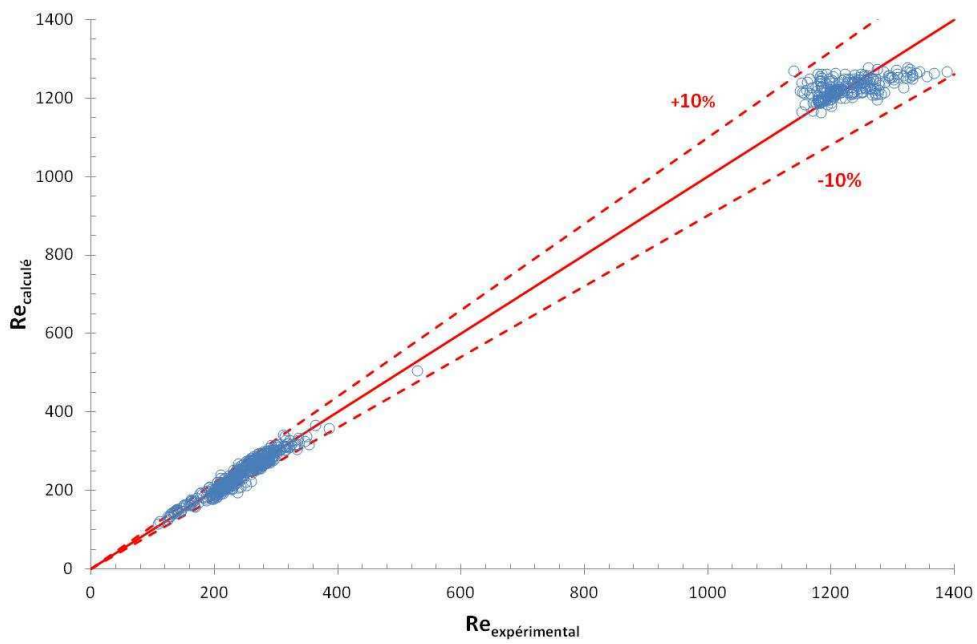


Figure III.68 : Comparaison des nombres de Reynolds expérimentaux et prédits par le nouveau modèle

4.4. Conclusion

Les essais de goutte à goutte d'un produit non soluble (DEHA) et soluble (butanol) montrent que les gouttes oscillent le long de leur remontée dans la colonne d'eau. Les deux modes d'oscillations, oscillation de forme et trajectoire dans la colonne d'eau, sont visibles pour les deux types de produit. Malgré ces oscillations et par suite du calcul d'incertitudes, les mesures réalisées durant ces essais sont cohérentes avec les corrélations proposées dans la littérature.

Les données expérimentales de diamètres des gouttes de DEHA formées à l'injection sont en accord avec la prédiction de Harkins et Brown (1919). Les vitesses de ces gouttes sont sous estimées de 30% par la relation de Clift. Cependant, cette dernière semble être la corrélation la plus proche des mesures.

Concernant les gouttes de butanol, les premières mesures effectuées 50 cm au-dessus de la canne d'injection montrent une prédiction du diamètre peu fiable (50% d'écart). En effet ; en bas de colonne, les gouttes ne semblent pas avoir atteint leur vitesse terminale de remontée, on ne peut donc rien conclure à ce sujet. En haut de colonne, en revanche, les mesures de vitesses concordent avec les corrélations.

Le modèle de vitesse de Clift étant le plus proche des résultats observés pour les deux produits étudiés, une nouvelle corrélation bâtit sur le même schéma que celle de Clift est proposée et permet de prédire la vitesse des gouttes à $\pm 10\%$ près.

Néanmoins, aucune corrélation ne prend en compte la nature soluble des gouttes de butanol. Le paragraphe suivant présente les transferts de masse auxquels la goutte est exposée.

5. *Transfert de masse des gouttes isolées solubles*

La majorité des travaux concernant le transfert de matière entre deux phases liquides concerne les techniques d'extraction liquide-liquide. L'application de ces résultats à cette étude ne peut être immédiate car les phénomènes mis en jeu sont différents. L'extraction liquide-liquide considère deux phases non miscibles et trois composés, l'un d'eux étant miscible dans les deux phases et étant l'espèce transférée. Dans le cadre de cette étude il n'y a que deux composés miscibles l'un dans l'autre. Il y aura donc transfert du produit chimique vers l'eau mais aussi enrichissement de la phase dispersée (gouttes de produit chimique) en eau. Par ailleurs, ces transferts sont définis par des limites de solubilisation qui bornent les concentrations possibles dans chacune des phases.

Deux cas distincts sont donc examinés ci-dessous :

- La solubilisation du composé organique pur dans l'eau pure (eau douce) ;
- La solubilisation du composé organique pur dans l'eau de mer (eau + NaCl).

5.1. *Modélisation de la solubilisation en eau douce*

Dans le cas de la solubilisation en eau douce, seules deux espèces sont considérées : le composé organique de la phase dispersée se solubilisant dans la phase continue et l'eau, migrant de la phase continue vers la phase dispersée. Comme cela a été décrit dans la bibliographie, pour caractériser ces échanges, plusieurs modèles existent tels que la théorie du double film, de la pénétration et celle du renouvellement de l'interface. Dans le cadre de cette étude, la théorie du double film a été retenue pour sa simplicité de mise en œuvre.

Il convient de rappeler que la solubilité massique de l'eau dans le butanol est de 20,2% et que la solubilité massique du butanol dans l'eau est de 7,29% (Tableau I.2). Ces valeurs sont des concentrations de saturation qui ne peuvent être dépassées. Il faut noter que les échanges de matière à l'échelle de la goutte se déroulent selon deux étapes :

- Dans un premier temps, il existe un transfert simultané des deux espèces : la goutte de butanol s'enrichit en eau tout en perdant du butanol dans l'eau environnante.
- Dans un second temps la goutte (phase dispersée) est saturée en eau, le butanol migre vers la phase continue. Cet appauvrissement de la phase dispersée en butanol devrait se traduire par un enrichissement en eau, ce qui est impossible étant donné que le mélange est déjà saturé en eau. Il y a donc également un transfert de l'eau contenue dans la goutte vers la phase continue, correspondant au mélange en saturation. Cela se traduit par une concentration constante dans la phase dispersée et une érosion de la goutte par perte de matière.

Ces mécanismes se traduisent par l'apparition dans le sillage de la goutte de volutes de mélange transféré vers la phase continue. Ces volutes modifiant l'indice de réfraction du

milieu, celles-ci deviennent visibles et ont pu être observées par ombroscopie directe (Figure III.69).



Figure III.69 : Représentation du transfert de matière entre une goutte de butanol et de l'eau douce et visualisation des volutes de butanol dans le sillage de la goutte

La Figure III.70 présente schématiquement les transferts mis en jeu. A tout instant, la concentration massique en butanol à l'interface côté phase dispersée est supérieure ou égale à 79,8%. Or, la concentration massique en butanol côté phase aqueuse ne peut dépasser 7,29%. Il y a donc un écart important de concentration en butanol de chaque côté de l'interface, ce qui laisse supposer que l'interface du côté de la phase continue est constamment saturée en butanol et donc de titre massique égal à 7,29%.

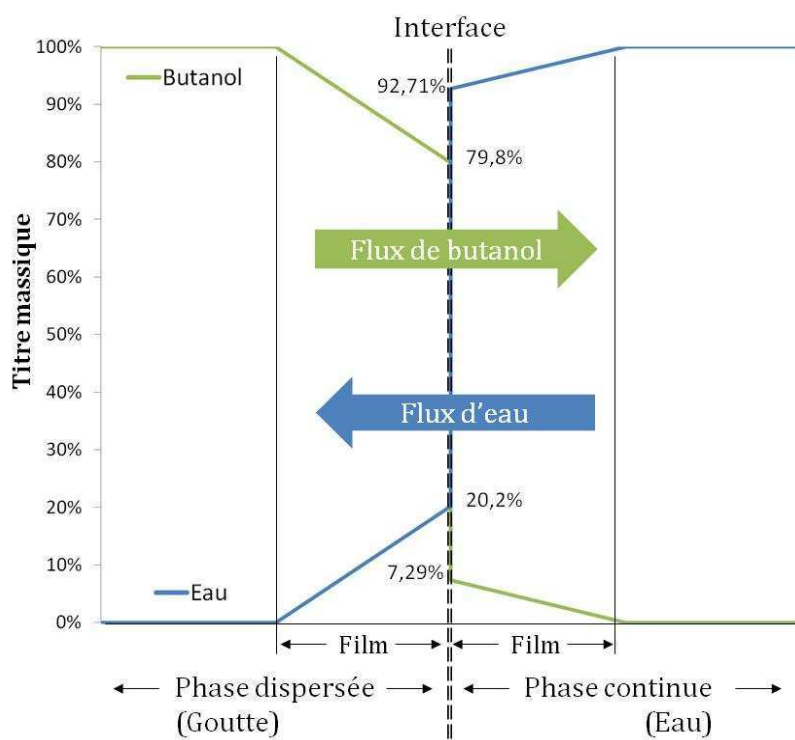


Figure III.70 : Illustration du modèle double film : composition des films de part et d'autres de l'interface

Dans la suite du document, les notations suivantes sont adoptées :

- $X_{butanol}^c = 1 - X_{eau}^c$ fraction massique en butanol dans la phase continue
- $X_{butanol}^{c,i} = 1 - X_{eau}^{c,i}$ fraction massique en butanol dans la phase continue, à l'interface
- $X_{butanol}^d = 1 - X_{eau}^d$ fraction massique en butanol dans la phase dispersée
- $X_{butanol}^{d,i} = 1 - X_{eau}^{d,i}$ fraction massique en butanol dans la phase dispersée, à l'interface
- $X_{butanol}^{sat}$ fraction massique du butanol en saturation dans l'eau
- X_{eau}^{sat} fraction massique de l'eau en saturation dans le butanol
- $\rho\langle X_{butanol} \rangle$ masse volumique du mélange contenant une fraction massique $X_{butanol}$ en butanol

Les concentrations sont liées à la fraction massique par les biais de la masse volumique :

$$C_{butanol}^c = X_{butanol}^c \cdot \rho\langle X_{butanol} \rangle \quad [\text{III.72}]$$

Le transfert de matière peut alors s'écrire selon les équations suivantes (avec J le flux massique) :

$$J_{butanol} = \frac{VdC_{butanol}^d}{dt} + \frac{C_{butanol}^d dV}{dt} \quad [\text{III.73}]$$

$$J_{butanol} = A \cdot K_d^{butanol} (C_{butanol}^d - C_{butanol}^{d,i}) = A \cdot K_c^{butanol} (C_{butanol}^{c,i} - C_{butanol}^c) \quad [\text{III.74}]$$

$$J_{eau} = \frac{VdC_{eau}^d}{dt} + \frac{C_{eau}^d dV}{dt} \quad [\text{III.75}]$$

$$J_{eau} = A \cdot K_d^{eau} (C_{eau}^{d,i} - C_{eau}^d) = A \cdot K_c^{eau} (C_{eau}^c - C_{eau}^{c,i}) \quad [\text{III.76}]$$

$$\frac{C_{butanol}}{\rho\langle X_{butanol} \rangle} + \frac{C_{eau}}{\rho\langle X_{butanol} \rangle} = 1 \quad [\text{III.77}]$$

Lorsque la goutte est saturée en eau, le transfert de matière est totalement contrôlé par le film situé coté phase continue, ce qui entraîne une simplification des équations :

$$J_{butanol} = \frac{C_{butanol}^d dV}{dt} \quad [\text{III.78}]$$

$$J_{butanol} = A \cdot K_c^{butanol} (C_{butanol}^{c,i} - C_{butanol}^c) \quad [\text{III.79}]$$

$$J_{eau} = \frac{C_{eau}^d dV}{dt} \quad [\text{III.80}]$$

$$J_{eau} = A \cdot K_c^{eau} (C_{eau}^c - C_{eau}^{c,i}) \quad [\text{III.81}]$$

$$\frac{C_{butanol}}{\rho\langle X_{butanol} \rangle} + \frac{C_{eau}}{\rho\langle X_{butanol} \rangle} = 1 \quad [\text{III.82}]$$

En supposant que l'eau douce ne contient pas de butanol ($C_{butanol}^c = 0$), le transfert de matière s'écrit alors avec [III.78] et [III.79] :

$$\frac{C_{butanol}^d \cdot dV}{dt} = A \cdot K_c^{butanol} C_{butanol}^{c,i} \quad [III.83]$$

En introduisant le diamètre de goutte et en reprenant les fractions massiques de saturation, la variation du diamètre de la goutte peut être exprimée de la façon suivante :

$$\frac{dd}{dt} = \frac{X_{butanol}^{sat}}{1 - X_{eau}^{sat}} \cdot \frac{\rho(X_{butanol}^{sat})}{\rho(1 - X_{eau}^{sat})} K_c^{butanol} \quad [III.84]$$

En utilisant les données de saturation, cette équation devient :

$$\frac{dd}{dt} = 0,107 \cdot K_c^{butanol} \quad [III.85]$$

5.2. Modélisation de la solubilisation en eau de mer

En eau de mer, le système devient ternaire car trois espèces sont transférées :

- Le butanol est transféré vers la phase continue ;
- Le sel et l'eau sont transférés vers la phase dispersée.

Le sel joue un rôle important sur la solubilisation des espèces. Son transfert est donc important à déterminer. La Figure III.71 présente ces trois flux de matière.

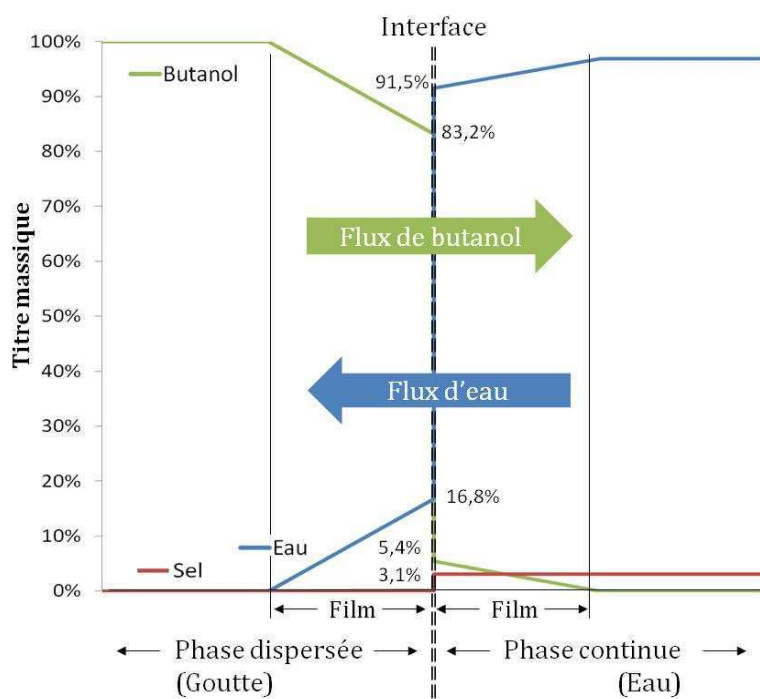


Figure III.71 : Illustration du modèle double film dans le cas d'un mélange ternaire (eau, sel et butanol) : composition des films de part et d'autres de l'interface (eau de mer)

Les équations régissant le système s'écrivent :

$$J_{butanol} = \frac{VdC_{butanol}^d}{dt} + \frac{C_{butanol}^d dV}{dt} \quad [\text{III.86}]$$

$$J_{butanol} = A.K_d^{butanol}(C_{butanol}^d - C_{butanol}^{d,i}) = A.K_c^{butanol}(C_{butanol}^{c,i} - C_{butanol}^c) \quad [\text{III.87}]$$

$$J_{eau} = \frac{VdC_{eau}^d}{dt} + \frac{C_{eau}^d dV}{dt} \quad [\text{III.88}]$$

$$J_{eau} = A.K_d^{eau}(C_{eau}^{d,i} - C_{eau}^d) = A.K_c^{eau}(C_{eau}^c - C_{eau}^{c,i}) \quad [\text{III.89}]$$

$$J_{sel} = \frac{VdC_{sel}^d}{dt} + \frac{C_{sel}^d dV}{dt} \quad [\text{III.90}]$$

$$J_{sel} = A.K_d^{sel}(C_{sel}^{d,i} - C_{sel}^d) = A.K_c^{sel}(C_{sel}^c - C_{sel}^{c,i}) \quad [\text{III.91}]$$

$$\frac{C_{butanol}}{\rho(X_{butanol}, X_{sel})} + \frac{C_{eau}}{\rho(X_{butanol}, X_{sel})} + \frac{C_{sel}}{\rho(X_{butanol}, X_{sel})} = 1 \quad [\text{III.92}]$$

5.3. Résultats

5.3.1. Transfert de matière en eau douce

Le tableau suivant reprend les données présentées dans le Chapitre 3.4.1.2.2. Les deux phases (enrichissement de la goutte en eau puis goutte saturée en eau) apparaissent clairement : la goutte passe de 3,9 à 4,6 mm en 20 cm de trajet avant de se réduire à 2,1 mm après 2,2 mètres supplémentaires de remontée.

Tableau III.16 : Evolution du diamètre des gouttes de butanol en eau douce

Essai 3 (GG-But/EDouce-3/CEC12)		
	Moyenne [mm]	Ecart-type [mm]
OD	3,9	0,35
ORR : Bas	4,6	0,38
ORR : Haut	2,1	0,25

Le coefficient de transfert de matière peut être calculé à partir de la phase d'érosion de la goutte. Ce coefficient est reporté dans le Tableau III.17, ainsi que les prédictions des différentes corrélations de la littérature. Il apparaît que si l'ordre de grandeur est semblable, les corrélations sous estiment nettement les valeurs obtenues à partir des expériences en eau douce [III.85].

Tableau III.17 : Coefficients de transfert de matière (eau douce)

	Coefficient de transfert de masse côté phase continue Kc [m/s]	
	Bas de colonne (ORR)	Haut de colonne (ORR)
Expérimentation		$7,7 \cdot 10^{-4}$
Garner <i>et al.</i> , 1959	$9,72 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$
Thorsen et Terjesen, 1962	$9,83 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$
Hughmark, 1967	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$7,11 \cdot 10^{-5}$
Brauer, 1971	$9,21 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
Clift <i>et al.</i> , 1978	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$

5.3.2. Transfert de matière en eau de mer

Le Tableau III.18 suivant reprend les données présentées dans le Chapitre 3.4.1.2.2. Comme précédemment, les deux phases de transport apparaissent avec une augmentation du volume jusqu'à la caméra ORR bas puis une diminution de ce volume dans la colonne.

Tableau III.18 : Evolution du diamètre des gouttes de butanol en eau de mer

	Essai 1 (But/EDM-3_1)		Essai 2 (But/EDM-3_2)	
	Moyenne [mm]	Ecart-type [mm]	Moyenne [mm]	Ecart-type [mm]
OD	4,2	0,21	4,2	0,20
ORR : Bas	4,7	0,60	4,4	0,55
ORR : Haut	2,6	0,30	2,4	0,15

L'analyse du Tableau III.19 montre que la présence de sel dans l'eau diminue la concentration de saturation du butanol dans l'eau.

Tableau III.19 : Comparaison des données d'équilibre entre eau douce et eau de mer

	Phase aqueuse			Phase organique		
	H ₂ O	C ₄ H ₉ OH	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₉ OH	NaCl
Eau douce	92,7	7,29	0,00	20,2	79,8	0,00
Eau de mer	91,5	5,43	3,10	16,8	83,2	0,02

De manière identique au cas précédent, le coefficient de transfert de matière peut être calculé dans la phase d'érosion de la goutte [III.92]. Ce coefficient est reporté dans le Tableau III.20. Il est très proche de celui obtenu en eau douce. Ceci n'est pas surprenant étant donné que l'écoulement autour de la goutte est semblable dans les deux cas. La comparaison des résultats obtenus à partir des expériences montre que les corrélations de la littérature sous-estiment, comme précédemment, le coefficient de transfert de matière.

Tableau III.20 : Coefficients de transfert de matière (eau de mer)

	Coefficient de transfert de masse côté phase continue Kc [m/s]			
	Essai 1		Essai 2	
	Bas de colonne	Haut de colonne	Bas de colonne	Haut de colonne
Expérimentation	7,6.10 ⁻⁴		7,4.10 ⁻⁴	
Garner <i>et al.</i> , 1959	1,02.10 ⁻⁴	1,34.10 ⁻⁴	1,08.10 ⁻⁴	1,39.10 ⁻⁴
Thorsen et Terjesen, 1962	1,04.10 ⁻⁴	1,33.10 ⁻⁴	1,10.10 ⁻⁴	1,37.10 ⁻⁴
Hughmark, 1967	6,26.10 ⁻⁵	8,04.10 ⁻⁵	6,64.10 ⁻⁵	8,32.10 ⁻⁵
Brauer, 1971	9,77.10 ⁻⁵	1,22.10 ⁻⁴	1,03.10 ⁻⁴	1,26.10 ⁻⁴
Clift <i>et al.</i> , 1978	2,44.10 ⁻⁵	3,47.10 ⁻⁵	2,59.10 ⁻⁵	3,63.10 ⁻⁵

5.3.3. Retour sur la vitesse de remontée de goutte

L'analyse des transferts de masse auxquels la goutte est exposée a montré qu'elle perd du butanol mais se charge également en eau. La goutte est donc constituée de butanol saturé en eau, de masse volumique différente de la phase organique pure. Cette « nouvelle » densité ($\rho_d=844,9$) a été utilisé pour recalculer la prédiction de Clift (1978). Les Figure III.72 et Figure III.73 présentent une comparaison entre les mesures expérimentales de vitesse et les corrélations de Clift pour une goutte de butanol pure et une goutte de butanol saturée en eau.

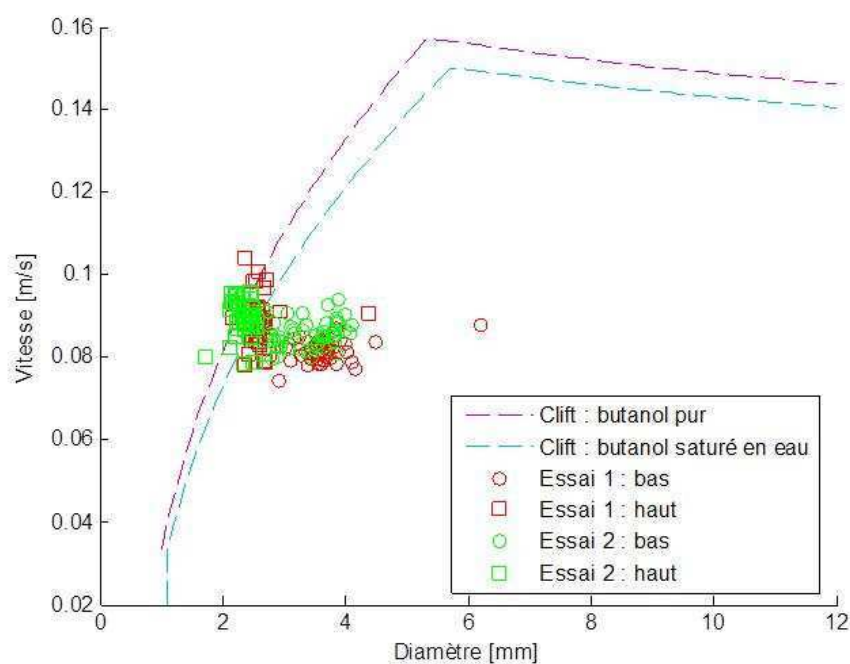


Figure III.72 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues des essais goutte à goutte de butanol/Eau de mer (GG-But/EDM-3_1 et GG-But/EDM-3_2-CEC_12)

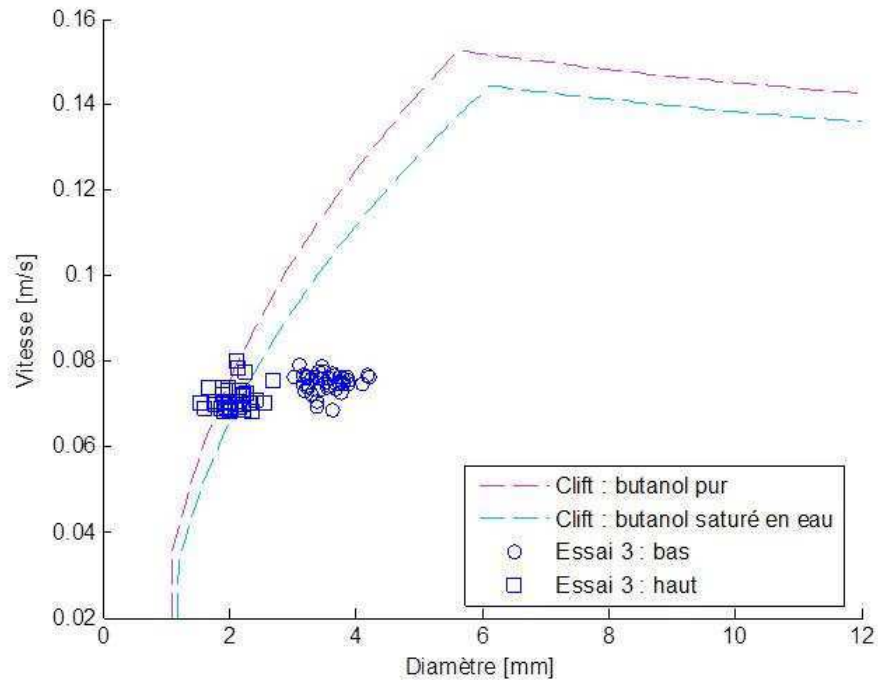


Figure III.73 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues de l'essai goutte à goutte de butanol/Eau douce (GG-But/EDouce-3-CEC_12)

Ce constat réduit l'erreur de la corrélation de Clift qui permet de calculer la vitesse terminale de remontée des gouttes, avec un modèle qui prédit correctement les résultats obtenus en haut de colonne (les mesures encadrent le modèle à $\pm 12\%$). En revanche, les mesures obtenues en bas de colonne sont mal prédites par le modèle (environ 25% d'écart pour les trois essais). Cela peut s'expliquer par le fait qu'au niveau de la caméra ORR bas, les gouttes n'ont pas encore atteint la vitesse terminale de remontée.

5.4. Conclusion

Les trois essais réalisés montrent que les corrélations de la littérature (Garner *et al.*, 1959, Thorsen et Terjesen, 1962, Hughmark, 1967, Brauer, 1971, Clift *et al.*, 1978) sous estiment significativement le transfert de matière d'une goutte de produit pur soluble (entre 85 et 92% d'écart selon les corrélations). La dynamique et l'intensité du phénomène expérimenté sont très différentes par rapport au transfert d'une espèce diluée d'une phase à une autre (extraction liquide-liquide) et impacte donc le transfert de matière.

Il est important de noter que la solubilisation du butanol est plus rapide en eau douce que dans l'eau de mer. En effet, les gouttes, de 3,5 à 4 mm de diamètre ont perdu 45% de leur diamètre en eau de mer alors qu'elles en avaient perdu 54% dans l'eau douce. Dans les deux cas, les gouttes ont perdu plus de 80% de leur volume sur deux mètres de colonnes dans les conditions d'essais.

Par ailleurs, il est apparu au travers de l'étude qu'il existe une première phase d'enrichissement de la goutte en butanol. La dynamique de cette phase n'a pas été explorée, mais sa contribution à la modification de la densité de la phase dispersée a été prise en compte en corrigeant notamment la vitesse de remontée qui est réduite, ce qui augmente le temps de remontée de la goutte

Chapitre IV. Réponse opérationnelle

Les différentes étapes du comportement d'un produit chimique qui est rejeté d'une cuve immergée jusqu'à son arrivée à la surface ont été étudiées séparément dans ce travail de recherche. Les corrélations relatives à chaque étape ont été proposées et il est maintenant important d'assembler ces résultats afin d'étudier le phénomène dans sa globalité.

Ce chapitre propose une méthodologie permettant de caractériser, au travers d'une étude de cas, qui décrit la vidange et la remontée de butanol contenu dans une des cuves d'un chimiquier échoué sur les fonds marins.

1. Scénario considéré

Le débit et le temps de vidange de la cuve ainsi que le temps de remontée des gouttes sont autant de caractéristiques qu'il est important de déterminer pour estimer le débit d'arrivée du produit en surface et son volume. Cette étude s'inspire du naufrage du *Ievoli Sun*. L'épave repose par 70 m de fond avec une cargaison de butanol.

La Figure IV.1 présente le plan de capacité du *Ievoli Sun*, c'est-à-dire le plan descriptif des tailles et positions des cuves sur le navire. La cuve de plus grande contenance (en rouge) à une capacité de 630 m³ (L x l x h : 12 x 7,5 x 7 m). En considérant un ciel gazeux de 30 cm, la cuve contient environ 600 m³ de produit.

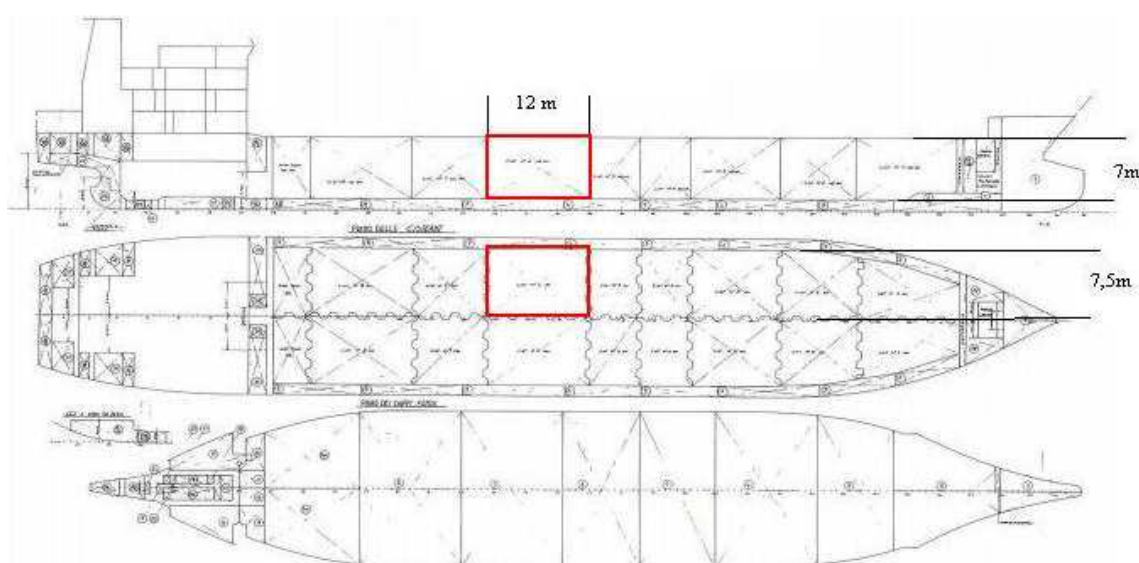


Figure IV.1 : Plan de capacité du chimiquier Ievoli Sun (BEAMer, 2001)

Lors d'une collision, les dommages peuvent être impressionnants (Figure IV.2.a, b et c). Cependant, le retour d'expérience du CEPPOL¹⁰ indique que les brèches observées sur les navires sont souvent oblongues et plus petites, soit environ quelques mètres de long pour quelques dizaines de centimètres de large (Figure IV.2.d).

¹⁰ CEPPOL : Centre d'Expertises Pratiques de Lutte Antipollution, unité de la Marine nationale



Figure IV.2 : Exemples de dommages : a) et b) collision entre deux navires a) le pétrolier Mindoro (Côtes hollandaises – 2000) ; b) le pétrolier MT Bunga Kelana 3 (entre la Malaisie et Singapour - 2010) ; c) porte-conteneur Hanjin après avoir heurté le pont de la baie de San Fransisco (2007) ; d) épave du Ievoli Sun (2000)

Suite au naufrage d'un chimiquier, le traitement de l'épave peut mener au rejet contrôlé de la cargaison dans le cas d'un produit soluble. Dans cette situation, il est intéressant de vérifier que le produit n'arrivera pas en surface et de calibrer la taille de l'orifice à percer pour un temps de vidange donné.

2. Hypothèses de calcul

Le calcul mis en œuvre est décrit sur le schéma de la Figure IV.3.

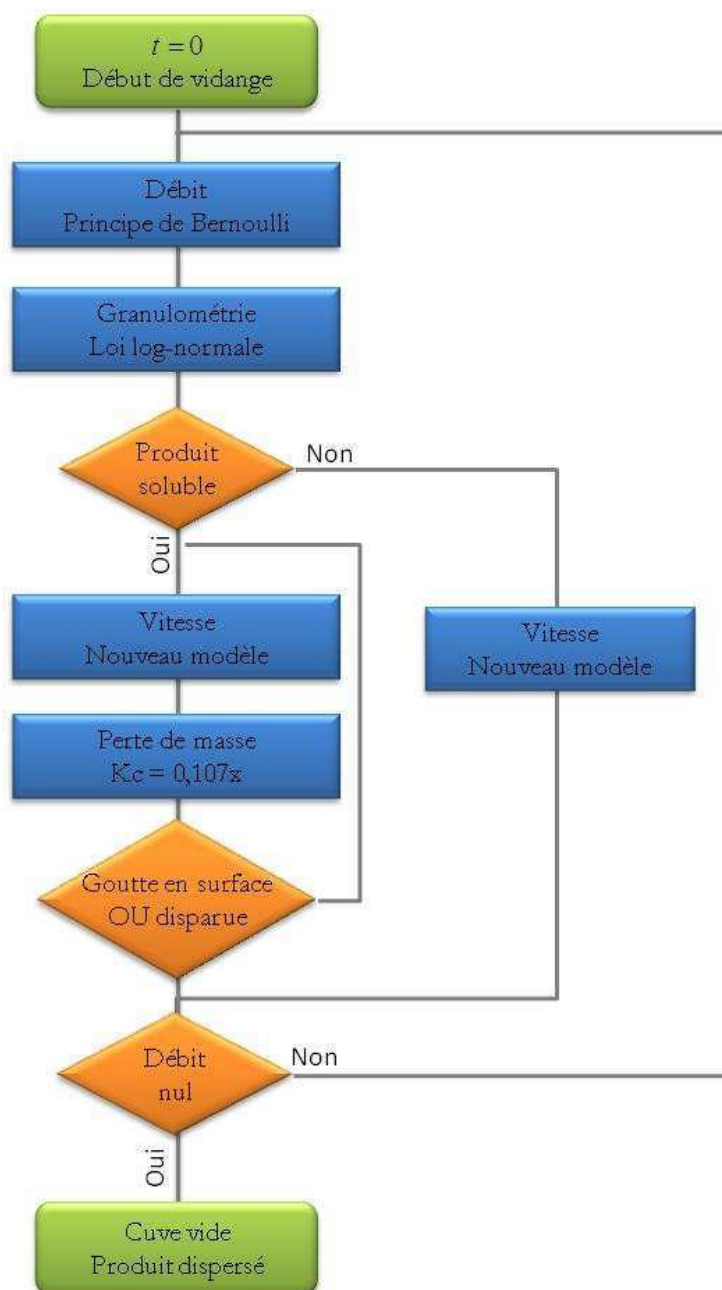


Figure IV.3 : Organigramme des calculs mis en œuvre

3. Résultats

La première étape du calcul est le débit de vidange de la cuve. Ce débit a été calculé grâce au principe de Bernoulli et est donc linéaire en fonction du temps (Figure IV.4). Le Tableau IV.1 récapitule les caractéristiques de la vidange d'une cuve de 600 m³ dans les trois situations énoncées plus haut :

- Collision entre deux navires : la brèche est de 10 m², le débit est très élevé et le temps de vidange pour 600 m³ est très faible, en 1 minute la cuve est vidée.
- Dans le cas de la brèche longue de section 0,1 m², la cuve se vidange en 1h44.

- Pour un rejet contrôlé, le perçage d'un orifice de 20 cm de diamètre permet un débit très faible et une vidange en 5h30, ce qui permet au produit de se disperser si la zone est soumise à un courant (scénario non étudié ici).

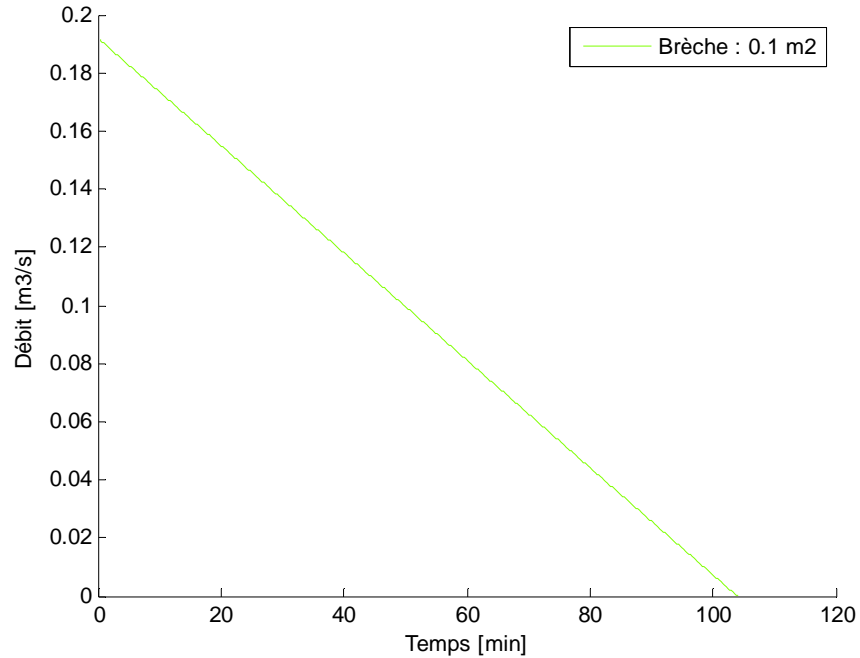


Figure IV.4 : Débit de vidange d'une cuve de 600 m³ pour une brèche rectangulaire de 1 x 0,1 m

Tableau IV.1 : Caractéristiques de la vidange d'une cuve de 600 m³ pour différentes tailles de brèche

Situation	Section de brèche	Débit maximum	Temps de vidange
En cas de collision	10 m²	27 m³/s	1,04 min
Brèche longue (1 x 0,1 m)	0,1 m²	0,27 m³/s	104 min
Rejet contrôlé (orifice Ø 20 cm)	0.0314 m²	0,08 m³/s	5h30

La seconde étape de calcul est la détermination de la distribution de tailles de gouttes. Bien que les granulométries étudiées précédemment ont été réalisées à partir d'éversement de DEHA, on supposera que dans le cas du butanol la granulométrie sera identique. En effet, le diamètre de fragmentation du DEHA est de 19,1 mm tandis que celui du butanol est de 20,1 mm. La distribution de taille de goutte de ce déversement correspond à une distribution log-normale telle que décrite dans le Chapitre III.3 pour un fort débit. La Figure IV.5 présente cette distribution pour un volume de 1 m³ de produit libéré.

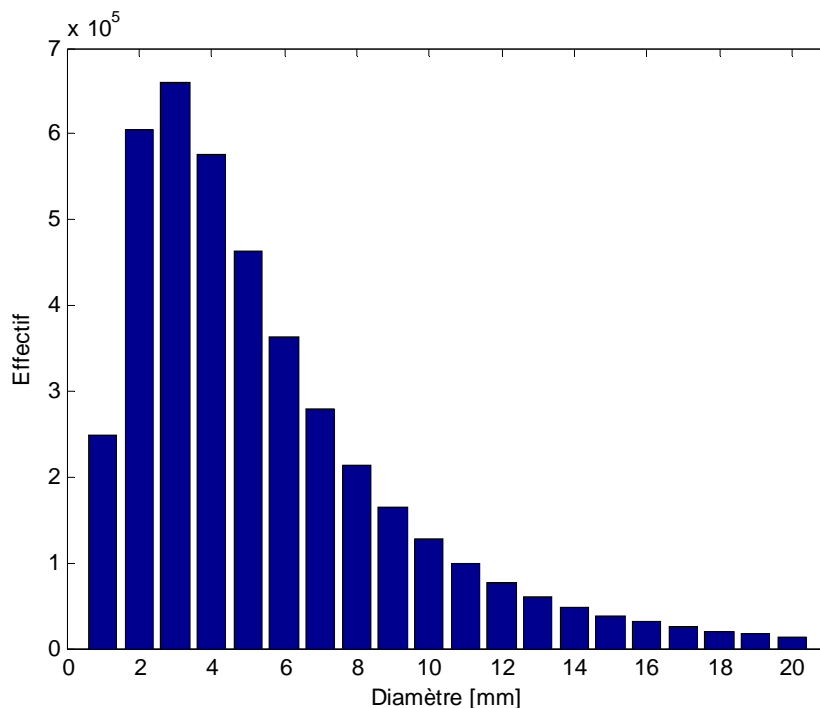


Figure IV.5 : Nombres de gouttes par classe de diamètres pour 1 m³ de produit libéré

Le nombre de gouttes par classe est converti en volume total par classe et la distribution associée est présentée sur la Figure IV.6. La distribution est donc étalée car le volume de l'ensemble des gouttes de diamètre 20 mm est plus important que celui des gouttes de diamètre 3 mm, bien que ces dernières soient 48 fois plus nombreuses.

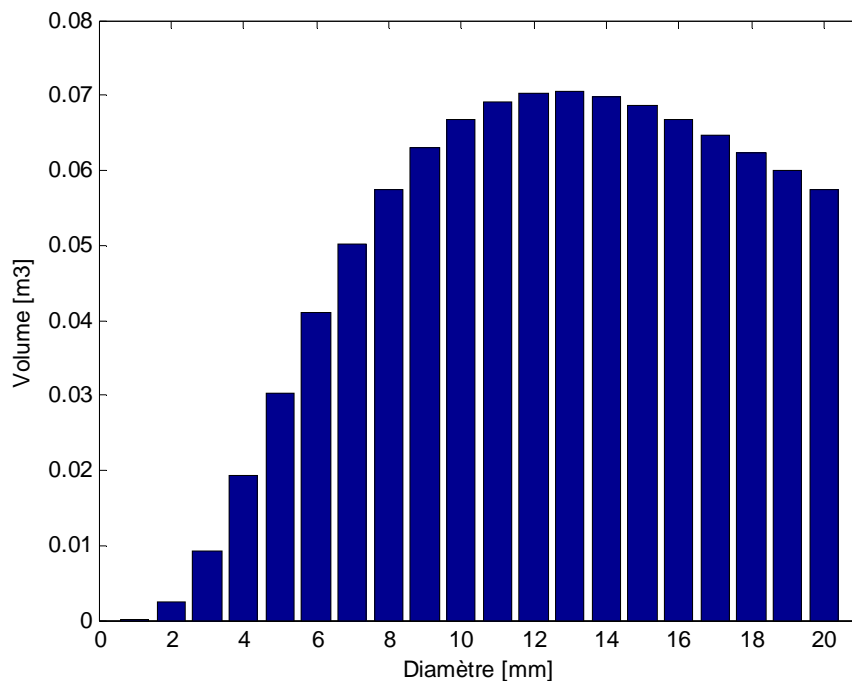


Figure IV.6 : Répartition du volume par classe pour 1 m³ de produit libéré

Cet ensemble de gouttes est libéré de manière synchronisée à la brèche et commence sa remontée. La vitesse initiale d'éjection est négligée étant donné que la hauteur à parcourir est longue par rapport à la longueur d'établissement de la vitesse terminale de remontée.

Le calcul se poursuit par l'évaluation de la perte de masse des gouttes couplée à leur vitesse. La Figure IV.7 présente l'évolution du diamètre des gouttes en fonction de la hauteur parcourue dans la colonne d'eau. On peut déjà conclure, que si l'épave est échouée à plus de 19 m de profondeur, le butanol se sera totalement solubilisé dans la colonne d'eau. Ce résultat suppose que l'eau de mer ne s'enrichit pas en butanol, ce qui ralentirait la solubilisation au cours du temps. Cette hypothèse semble réaliste pour des brèches modérées étant donné que les courants marins et le volume d'eau de mer disponibles limitent l'enrichissement en butanol. Pour des brèches très importantes, il est fort probable que les gouttes en amas se solubilisent moins rapidement.

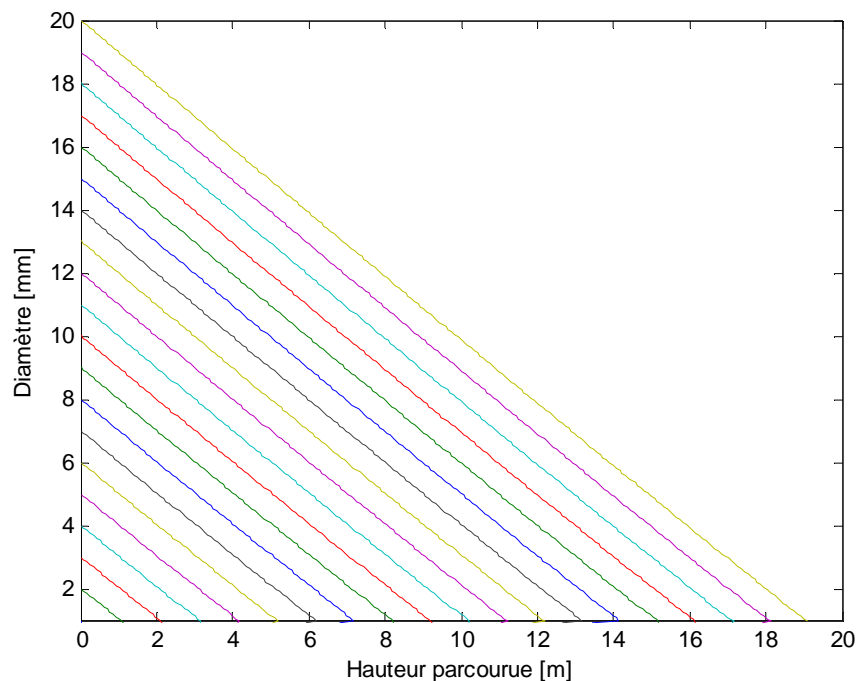


Figure IV.7 : Evolution du diamètre des gouttes en fonction de la hauteur parcourue dans la colonne d'eau

La figure (Figure IV.7) précédente permet de déduire l'évolution du volume par classe de diamètre de goutte en fonction du temps (Figure IV.8).

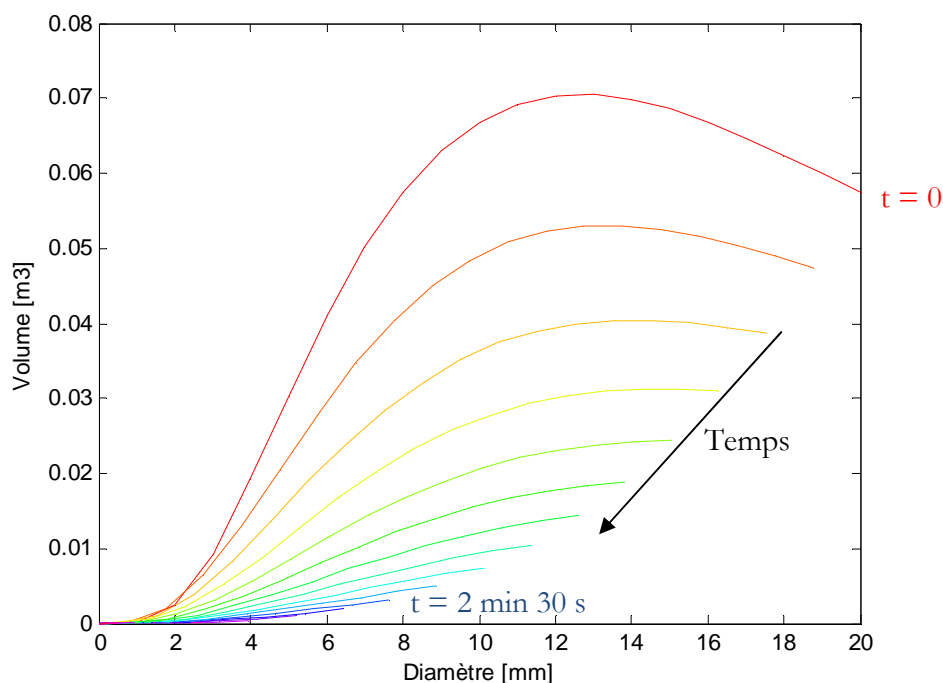


Figure IV.8 : Evolution du volume par classe de diamètre de goutte en fonction du temps ($\Delta t = 15$ s)

Les gouttes n'ayant pas la même vitesse en fonction de leur diamètre, la conversion entre le temps et la hauteur parcourue n'est pas immédiate. En effet, des gouttes observées à une profondeur donnée ne sont pas issues du même instant de libération du fait de cette variation de vitesse en fonction du diamètre. Il s'agit de passer d'une description lagrangienne (remontée d'une goutte) à une description eulérienne (observation en un endroit donné). Les deux descriptions étant équivalentes en régime permanent, il convient de vérifier cette hypothèse.

Le régime pourra être considéré comme permanent si les grandeurs restent invariantes sur l'échelle de temps caractéristique du phénomène étudié. Ici il s'agit de vérifier si le débit est pseudo constant. Le temps caractéristique est l'écart de temps de remontée τ entre la première goutte et la dernière d'une même distribution émise à l'instant t . Le critère de régime pseudo-permanent correspond aux équations [IV.1] et [IV.2], il est donc respecté.

$$\frac{Q(t) - Q(t + \tau)}{Q(t)} < 0,001 \quad \text{[IV.1]}$$

$$\frac{Q(t) - Q(t + \tau)}{Q(t)} = 2.10^{-4} \quad \text{[IV.2]}$$

La Figure IV.9 présente le rapport du volume restant sur le volume initial par rapport à la hauteur parcourue. Ainsi à 10 mètres au dessus de la brèche, il ne reste que 3,24 %, soit $19,5 \text{ m}^3$, des 600 m^3 initialement dans la cuve et à partir de 19 mètres, le butanol est totalement solubilisé.

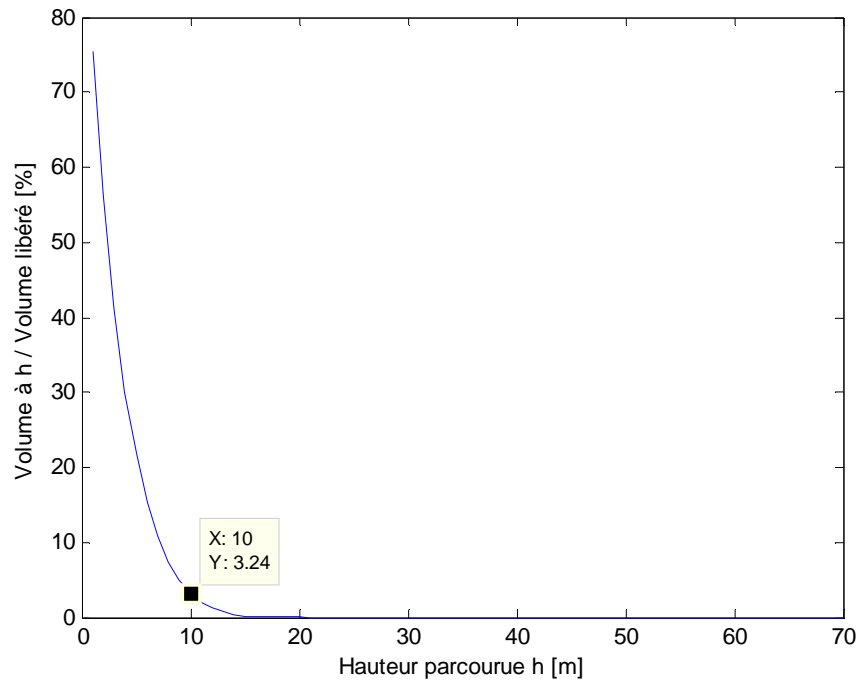


Figure IV.9 : Rapport du volume restant sur le volume initial par rapport à la hauteur parcourue

Conclusion générale

Le développement rapide du transport par voie maritime, d'un point de vue trafic et capacité, augmente le risque de pollution accidentelle des eaux. Bien que l'acheminement d'hydrocarbure prédomine ces échanges, le transport de produits chimiques présente des comportements, et donc des risques, différents des pétroles.

Cette étude s'inscrit dans ce contexte de pollution marine et cherche plus particulièrement à caractériser le devenir de produits chimiques liquides, flottants, solubles ou non issus de navires échoués sur les fonds marins. En effet, le comportement de ces substances durant leur transfert de l'épave à la surface est mal connu et la quantité de produit à la surface dépend de ces mécanismes physico-chimiques.

Ce travail, réalisé en collaboration entre l'Ecole des Mines d'Alès et le *Cedre* (Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux), a été décomposé en plusieurs étapes. La première concerne la caractérisation du rejet à la brèche par la quantification du débit. La seconde partie consiste à définir une représentation de la dispersion du produit en sortie de brèche. La partie suivante est consacrée à l'étude du comportement hydrodynamique du produit libéré et son évolution lors de la remontée dans la colonne d'eau et la dernière partie s'intéresse au transfert de matière du produit lors de sa solubilisation dans la colonne d'eau. Enfin, le travail se termine par une étude de cas rassemblant les différents points pour une approche globale du phénomène.

Des expérimentations ont été mises en place afin d'étudier les différentes étapes décrites précédemment. Ces essais ont nécessité la mise en place de deux techniques optiques

permettant la mise en évidence des produits chimiques dans la colonne d'eau : l'ombroscopie directe et l'ombroscopie rétro-réfléchissante. Deux types d'essais ont été réalisés :

- le rejet gravitaire de produit contenu dans un réservoir immergé situé dans une colonne d'eau,
- l'injection goutte à goutte de produit dans une colonne d'eau.

Les premiers tests ont permis d'analyser les mécanismes de vidange du réservoir et les tailles des gouttes formées. Les injections en goutte à goutte ont permis de mesurer la vitesse de remontée et de caractériser les variations de volume dues au transfert de matière d'une goutte isolée.

Rejet à la brèche

L'étude expérimentale du débit de rejet à la brèche a permis de différencier deux configurations. La première est le cas où un orifice est dédié à la sortie de produit de la cuve et un autre à l'entrée d'eau. Dans cette situation le débit est linéaire. La seconde correspond au cas où un orifice se partage entre l'entrée d'eau et la sortie de produit, le débit correspondant est constant.

L'étude théorique a été abordée par 2 approches :

- la modélisation par un bilan énergétique local c'est-à-dire l'application du principe de Bernoulli sur une ligne de courant dans chacune des phases contenues dans le réservoir.
- l'écriture d'un bilan énergétique global incluant les pertes par frottements visqueux.

Les modèles développés ont confirmé les deux configurations précédemment décrites. Une prédiction du débit constant et du débit linéaire en fonction du temps est proposée. D'un point de vue hydrodynamique, l'étude des écoulements à contre-courant a permis de mettre en évidence le lien entre section de passage et débit de vidange. Cependant, chaque modèle nécessitant la connaissance de paramètres empiriques, une grande prudence doit être attachée au domaine de validité et à la précision de prédiction des modèles.

Dispersion du produit

Le produit chimique rejeté est fragmenté sous forme de gouttes. Les mesures de tailles des gouttes des rejets gravitaires ont permis de montrer que, suivant le débit de rejet, deux types de distribution apparaissent : pour un débit supérieur à 10^{-4} m³/s, la distribution est monomodale et pour des débits inférieurs, la distribution est bimodale. Ces distributions peuvent être représentées par une ou deux lois log normales. Dans le cas du DEHA, et pour des orifices allant jusqu'à 60 mm de diamètre, des lois de distribution ont été proposées.

Hydrodynamiques des gouttes

Le comportement des gouttes durant leur remontée dans la colonne d'eau a été caractérisé pour des gouttes isolées. Les mesures de vitesses ont été confrontées aux corrélations

proposées dans la littérature. Le modèle de Clift est adapté à la prédiction des résultats obtenus pour les deux produits testés, bien que des écarts de 30% soient observés pour le DEHA.

Enfin, une nouvelle corrélation bâtie sur le même schéma que celle de Clift est proposée et permet de prédire la vitesse des gouttes à $\pm 10\%$.

Transfert de matière

De même que pour l'hydrodynamique, le transfert de masse des gouttes a été caractérisé pour des gouttes isolées. Les corrélations de la littérature sont issues des techniques d'extraction liquide-liquide. Cependant, la dynamique et l'intensité du phénomène expérimenté sont très différentes et impacte le transfert de matière. Une valeur du coefficient de transfert de masse pour le butanol en eau douce et en eau de mer a été proposée.

Etude de cas

Les travaux réalisés ont permis d'étudier l'ensemble de la phénoménologie du rejet sous-marin d'un produit chimique. Il est donc possible d'évaluer le temps de vidange, celui de remontée et la solubilisation du produit afin d'estimer le volume en surface.

Limitations de l'étude et perspectives

Ce travail s'inscrit dans un champ de recherches peu exploré et impliquant de nombreux aspects physiques. Il a donc été nécessaire de restreindre le cadre d'étude.

D'un point de vue global, l'étude a été réalisée dans des conditions différentes du milieu réel, c'est-à-dire en milieu marin isotherme, à pression atmosphérique, sans courants et de salinité constante. Ces différences de conditions doivent être explorées afin de se rapprocher d'une situation accidentelle réelle.

Plus spécifiquement, les résultats obtenus dans les différents points étudiés doivent être considérés en tenant compte des limites suivantes.

Le débit à la brèche a été modélisé et des coefficients empiriques ont été proposés. Néanmoins, le domaine expérimental exploré ne concerne qu'un fluide (DEHA) et des tailles de brèche et hauteurs de liquide à petite échelle. La validité des coefficients empiriques est donc restreinte et l'extrapolation à une situation réelle reste incertaine. Il conviendrait d'étudier davantage l'hydrodynamique de vidange en étendant le nombre d'essais et les configurations.

La granulométrie du rejet a permis de montrer que le liquide est fragmenté selon une distribution log-normale. Les caractéristiques de cette distribution (moyenne, écart type) dépendent de la nature du fluide, de la dynamique de vidange, et la taille de l'orifice. De nombreux essais supplémentaires seront donc indispensables. La détermination de la granulométrie a dû être réalisée manuellement. Des améliorations en termes de méthodes optiques et de traitement d'images permettraient de limiter les incertitudes de métrologie et

de traitement. L'utilisation de méthodes intrusives telles que les fibres optiques par exemple permettrait de mieux caractériser statistiquement le diamètre des gouttes. Une étude tomographique 3D des gouttes permettraient de préciser les incertitudes liées à la détermination du volume, de la surface extérieure et du maître couple pour différents types de gouttes.

La remontée de gouttes a été étudiée dans le cadre de gouttes isolées de DEHA et de butanol. D'autres fluides, ainsi que la configuration en amas, l'écoulement d'une population et le taux de présence de gouttes permettraient de préciser les modèles.

Le transfert de matière a été abordé et a montré qu'il est très mal prédit par les corrélations extraites du domaine de l'extraction liquide-liquide. La dynamique de solubilisation d'une goutte de produit pur en mouvement dans un liquide n'est pas évoquée dans la littérature laissant la place à nombreux travaux.

REFERENCES

- Ambrose, P.** (2006). News. Marine Pollution Bulletin 52,(1) 3-6.
- Aprin, L., F. Tena-Chollet, S. Le Floch, V. Gouriou, P. Garreau, M. Dallet, V. Daumail, M. Mouries, J. Baccou, H. Thebault, C. Duffa, M. Muller, R. Olier et J. M. Mercantini** (2011). Rapport Scientifique du projet CLARA II, Rapport ANR PRECODD-ADEME. pp. 370.
- Babinsky, E. et P. E. Sojka** (2002). Modeling drop size distributions. Progress in Energy and Combustion Science 28,(4) 303-329.
- Bahé, S.** (2008). Les pollutions maritimes accidentelles en France: risques, planification, gestion de crise. Thèse de doctorat de géographie. Brest, Université de Bretagne occidentale: pp. 604.
- BEAMer** (2001). Perte totale du navire Chimiquier italien IEVOLI SUN Survenue en Manche le 30 octobre 2000 : Contribution à l'enquête.
- Beek, W. J., K. M. K. Muttzall et J. W. Van Heuven** (1999). Transport Phenomena - Second Edition, John Wiley & Sons.
- Ben Bouzid, H.** (2010). Comportement physico-chimique des produits chimiques déversés accidentellement en milieu marin. Thèse de doctorat. Brest, Université de Bretagne Occidentale.
- Bonn Agreement** (1994). Matières dangereuses (Chapitre 26). Manuel Accord de Bonn de lutte contre la pollution. London.
- Bozzano, G. et M. Dente** (2009). Single bubble and drop motion modeling. Chemical Engineering Transaction 17, 567-572.
- Brater, E. F., H. W. King, J. E. Lindell et C. Y. Wei** (1996). Handbook of hydraulics, 7th Edition, McGraw Hill.
- Brauer, H.** (1971). Stoffaustausch einschliesslich chemischer Reaktionen, Verlag Sauerländer.
- Cedre** (2006). Accident du chimiquier Ece. Bulletin d'Information du Cedre 22, 4-9.
- Chen, C.-T., J.-R. Maa, Y.-M. Yang et C.-H. Chang** (2001). Drop formation from flat tip nozzles in liquid-liquid system. International Communications in Heat and Mass Transfer 28,(5) 681-692.
- Clift, R., J. R. Grace et M. E. Weber** (1978). Bubbles, Drops, and Particles. New York, Academic Press.
- Copin-Montégut, G.** (2002). Propriétés physiques de l'eau de mer. Techniques de l'ingénieur.
- Danckwerts, P. V.** (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. Industrial & Engineering Chemistry 43,(6) 1460-1467.
- Dasanayaka, L. K. et P. D. Yapa** (2009). Role of plume dynamics phase in a deepwater oil and gas release model. Journal of Hydro-environment Research 2,(4) 243-253.
- de Chazal, L. E. M. et J. T. Ryan** (1971). Formation of organic drops in water. AIChE Journal 17,(5) 1226-1229.

- Dugdale, D. S.** (1997). Viscous flow through a sharp-edged orifice. *International Journal of Engineering Science* 35,(8) 725-729.
- Duval, C., R. Duval et J. C. Richer** (2010). Dictionnaire de la chimie et de ses applications-130 000 entrées (4 Éd.), Lavoisier.
- Edgerton, H. E.** (1958). Shock Wave Photography of Large Subjects in Daylight. *Review of Scientific Instruments* 29,(2) 171-172.
- Eustathopoulos, N., E. Ricci et B. Drevet** (1999). Tension superficielle. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Feng, Z.-G. et E. E. Michaelides** (2001). Drag Coefficients of Viscous Spheres at Intermediate and High Reynolds Numbers. *Journal of Fluids Engineering* 123,(4) 841-849.
- Fu, W., H. Fu, K. Skøtt et M. Yang** (2008). Modeling the spill in the Songhua River after the explosion in the petrochemical plant in Jilin. *Environmental Science and Pollution Research* 15,(3) 178-181.
- Garner, F. H., A. Foord et M. Tayeban** (1959). Mass transfer from circulating drops. *Journal of Applied Chemistry* 9, 315-323.
- GESAMP** (2002). Revised GESAMP hazard Evaluation Procedure for Chemical Substances Carried by Ships, (IMO/FAO/UNESCO-IOC/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 64.
- Grace, J. R.** (1973). Shapes and velocities of bubbles rising in infinite liquids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 51,(2) 116-120.
- Grace, J. R., T. Wairegi et T. H. Nguyen** (1976). Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 54,(3) 167-173.
- Grant, R. P. et S. Middleman** (1966). Newtonian jet stability. *AIChE Journal* 12,(4) 669-678.
- Hadamard, J. S.** (1911). Mouvement permanent lent d'une sphere liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Paris* 152, 1735-1738.
- Hajduch, G., P. Leilde et V. Kerbaol** (2006). Ship detection on ENVISAT ASAR data: results, limitations and perspectives. In proceedings of SEASAR 2006, Frascati, Italy.
- Hannes, H.** (1956). Uber die Eigenschaften des Schattenverfahrens. *Optik* 13,(1) 34-38.
- Hargather, M. J.** (2008). Scaling, characterization, and application of gram-range explosive charges to blast testing of materials PhD thesis in Mechanical Engineering, The Pennsylvania State University.
- Harkins, W. D. et F. E. Brown** (1919). The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy) and the Weight of Falling Drops: Surface Tension of Water and Benzene by the Capillary Height Method. *Journal of the American Chemical Society* 41, 499-524.
- HASREP** (2005). Response to Harmful Substances Spilt at Sea. Monitoring of the Flow of Chemical Transported by Sea in Bulk and Package Form. Prepared by The Alliance of Maritime Regional Influences in Europe (AMRIE). Cedre, France and TNO Built Environment and Geosciences, The Netherlands.

- Herráez, J. V. et R. Belda** (2006). Refractive Indices, Densities and Excess Molar Volumes of Monoalcohols + Water. *Journal of Solution Chemistry* 35,(9) 1315-1328.
- Higbie, R.** (1935). The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* 31, 365-389.
- Horvath, M., L. Steiner et S. Hartland** (1978). Prediction of drop diameter, hold-up and backmixing coefficients in liquid-liquid spray columns. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 56,(1) 9-18.
- Hu, S. et R. C. Kinter** (1955). The fall of single liquid drops through water. *AIChE Journal* 1,(1) 42-48.
- Hughmark, G. A.** (1967). Liquid-Liquid Spray Column Drop Size, Holdup, and Continuous Phase Mass Transfer. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 6,(3) 408-413.
- Hyncica, P., L. Hnedkovsky et I. Cibulka** (2006). Partial molar volumes of organic solutes in water. XIII. Butanols (aq) at temperatures $T = 298\text{ K}$ to 573 K and at pressures up to 30 MPa . *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38,(4) 418-426.
- IMO** (2006). International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 relating thereto (MARPOL). London.
- IMO** (2010). International Convention on Liability and Compensation for Damage in Connection with the Carriage of Hazardous and Noxious Substances by Sea (HNS).
- Ishii, M. et N. Zuber** (1979). Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows. *AIChE Journal* 25,(5) 843-855.
- Johansen, Ø.** (2003). Development and verification of deep-water blowout models. *Marine Pollution Bulletin* 47,(9-12) 360-368.
- Johnson, A. I. et L. Braida** (1957). The velocity of fall of circulating and oscillating liquid drops through quiescent liquid phases. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 35, 165-172.
- Kitamura, Y., H. Mishima et T. Takahashi** (1982). Stability of jets in liquid-liquid systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 60,(6) 723-731.
- Krepper, E., B. N. Reddy Vanga, A. Zaruba, H.-M. Prasser et M. A. Lopez de Bertodano** (2007). Experimental and numerical studies of void fraction distribution in rectangular bubble columns. *Nuclear Engineering and Design* 237,(4) 399-408.
- Krishna, P. M., D. Venkateswarlu et G. S. R. Narasimhamurty** (1959a). Fall of Liquid Drops in Water. Drag Coefficients, Peak Velocities, and Maximum Drop Sizes. *Journal of Chemical & Engineering Data* 4,(4) 340-343.
- Krishna, P. M., D. Venkateswarlu et G. S. R. Narasimhamurty** (1959b). Fall of Liquid Drops in Water. Terminal Velocities. *Journal of Chemical & Engineering Data* 4,(4) 336-340.
- Krishna, P. M., D. Venkateswarlu et G. S. R. Narasimhamurty** (1961). Correction. Fall of Liquid Drops in Water. Drag Coefficients, Peak Velocities, and Maximum Drop Sizes. *Journal of Chemical & Engineering Data* 6,(2) 208-208.
- Kronig, R. et J. C. Brink** (1950). On the theory of extraction from falling drops. *Applied Sciences Research A2*, 142-154.

- Kumar, A. et S. Hartland** (1985). Gravity settling in liquid/liquid dispersions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 63,(3) 368-376.
- Kumar, A. et S. Hartland** (1999). Correlations for Prediction of Mass Transfer Coefficients in Single Drop Systems and Liquid/Liquid Extraction Columns. *Chemical Engineering Research and Design* 77,(5) 372-384.
- Lacoste, R.** (2008). Les transports de produits chimiques : un marché jeune en mutation. Note de synthèse n°103, ISEMAR.
- Lallemand, A.** (2000). Écoulement des fluides - Analyse dimensionnelle. *Similitude Techniques de l'Ingénieur*.
- Le Floch, S., H. Benbouzid et R. Olier** (2009). Operational device and procedure to test the initial dissolution rate of chemicals after ship accidents: the Cedre Experimental Column. *The Open Environmental Pollution & Toxicology Journal* 1, 1-10.
- Lees, F. P. et S. Mannan** (2005). *Lee's loss prevention in the process industries: hazard identification, assessment, and control*. Third Edition, Elsevier.
- Lewis, W. K. et W. G. Whitman** (1924). Principles of Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry* 16,(12) 1215-1220.
- Li, Z., Y. Tang, Y. Liu et Y. Li** (1995). Salting effect in partially miscible systems of n-butanol—water and butanone—water 1. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria* 103,(1) 143-153.
- Loth, E.** (2008). Quasi-steady shape and drag of deformable bubbles and drops. *International Journal of Multiphase Flow* 34,(6) 523-546.
- Mamaca, E.** (2006). Etude du comportement à court terme de produits chimiques flottants après leur déversement en mer et recherche d'un indicateur d'exposition biologique. Thèse de doctorat. Brest, Université de Bretagne Occidentale: pp. 201.
- Mamaca, E., M. Girin, S. Le Floch et R. El Zir** (2009). Review of Chemical Spills at Sea and Lessons Learnt. In: *A Technical Appendix to the INTERSPILL 2009 Conference White Paper "Are HNS spills more dangerous than oil Spills?"*
- Maurus, R., V. Ilchenko et T. Sattelmayer** (2002). Study of the bubble characteristics and the local void fraction in subcooled flow boiling using digital imaging and analysing techniques. *Experimental Thermal and Fluid Science* 26,(2-4) 147-155.
- National Instruments** (2007). *NI Vision Concept Manual*.
- Ni, N., M. M. El-Sayed, T. Sanghvi et S. H. Yalkowsky** (2000). Estimation of the effect of NaCl on the solubility of organic compounds in aqueous solutions. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 89,(12) 1620-1625.
- Ohnesorge, W.** (1936). Formation of drops by nozzles and the breakup of liquid jets. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 16, 355 - 358.
- Petitjeans, P.** (1996). Une tension de surface pour les fluides miscibles. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris* 322,(Serie II b) 673-679.
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz et O. C. John Paul** (2001). *The properties of gases and liquids*, Fifth edition, McGraw-Hill New York.
- Rayleigh, L.** (1878). On the instability of jets. *Proceedings of the London Mathematical Society* 10,(4).

- Rowe, P. N. et G. A. Henwood** (1961). Drag forces in a hydraulic model of a fluidized bed: Part I. Transactions of the Institution of Chemical Engineers 39,(0961) 43-54.
- Rusche, H. et R. I. Issa** (2000). The Effect of Voidage on the Drag Force on Particles, Droplets and Bubbles in Dispersed Two-Phase Flow. In proceedings of JETFM,
- Rybczynski, W.** (1911). Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium. Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie 40–46.
- Schardin, H.** (1934). Das Toeplersche schlierenverfahren: Grundlagen für seine anwendung und quantitative auswertung, VDI-Forschungshelf No. 367.
- Schiller et Naumann** (1933). Über die grundlegenden berechnungen bei der schwerkraft aufbereitung. Vereines Deutscher Ingenieure 77, 318-320.
- Schlichting, H., K. Gersten et K. Gersten** (1979). Boundary-layer theory, Seventh edition, McGraw-Hill, New York, USA.
- Setschenow, J. Z.** (1889). Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zur Kohlensäure. Zeitschrift für Physikalische Chemie 4, 117-125.
- Settles, G. S.** (2001). Schlieren and shadowgraph techniques: visualizing phenomena in transparent media, Springer Verlag.
- Settles, G. S., T. P. Grumstrup, J. D. Miller, M. J. Hargather, L. J. Dodson et J. A. Gatto** (2005). Full-scale high-speed" Edgerton" retroreflective shadowgraphy of explosions and gunshots. In proceedings of 5th Pacific Symposium on Flow Visualisation and Image Processing, Australia.
- Skelland, A. H. P. et R. M. Wellek** (1964). Resistance to mass transfer inside droplets. AIChE Journal 10,(4) 491-496.
- Smolianski, A., H. Haario et P. Luukka** (2008). Numerical study of dynamics of single bubbles and bubble swarms. Applied Mathematical Modelling 32,(5) 641-659.
- Sturges, H. A.** (1926). The choice of a class interval. Journal of the American Statistical Association 21,(153) 65-66.
- Tang, L.** (2004). Cylindrical Liquid-Liquid Jet Instability. PhD in Ocean Engineering, University of Hawai'i: pp. 300.
- Thorsen, G. et S. G. Terjesen** (1962). On the mechanism of mass transfer in liquid–liquid extraction. Chemical Engineering Science 17, 137-148.
- Tomotika, S.** (1935). On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences 150,(870) 322-337.
- Tomotika, S.** (1936). Breaking up of a Drop of Viscous Liquid Immersed in Another Viscous Fluid Which is Extending at a Uniform Rate. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences 153,(879) 302-318.
- Toor, H. L. et J. M. Marchello** (1958). Film-penetration model for mass and heat transfer. AIChE Journal 4,(1) 97-101.
- UNEP** (2006). The Songhua River Spill, China, December 2005., Field mission report, United Nations Environment Programme: pp. 26.

Van den Bosch, C. J. H. et R. Weterings (1997). Methods for the calculation of physical effects: due to releases of hazardous materials (liquids and gases): Yellow Book (Third edition). The Hague, The Netherlands, Committee for the Prevention of Disasters.

Winnikow, S. et B. T. Chao (1966). Droplet Motion in Purified Systems. *Physics of Fluids* 9,(1) 50-61.

Xie, W.-H., W.-Y. Shiu et D. Mackay (1997). A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Marine Environmental Research* 44,(4) 429-444.

Yapa, P. D., L. K. Dasanayaka, U. C. Bandara et K. Nakata (2010). A model to simulate the transport and fate of gas and hydrates released in deepwater. *Journal of Hydraulic Research* 48,(5) 559-572.

Zaruba, A., E. Krepper, H. M. Prasser et E. Schleicher (2005). Measurement of bubble velocity profiles and turbulent diffusion coefficients of the gaseous phase in rectangular bubble column using image processing. *Experimental Thermal and Fluid Science* 29,(7) 851-860.

Zeppieri, S., J. Rodriguez et A. L. Lopez de Ramos (2001). Interfacial Tension of Alkane + Water Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data* 46,(5) 1086-1088.

TABLE DES MATIERES

<i>Remerciements</i>	<i>v</i>
<i>Sommaire</i>	<i>vii</i>
<i>Nomenclature</i>	<i>ix</i>
Introduction générale	1
Chapitre I. Les pollutions par produits chimiques	5
1. Produits chimiques et voies maritimes	6
1.1. Le transport de produits chimiques par voie maritime	6
1.1.1. A l'échelle mondiale	6
1.1.2. Cas du littoral français.....	6
1.1.3. Matières transportées	8
1.2. Réglementations et classifications	10
1.2.1. Dangérosité des substances.....	10
1.2.2. Effets des substances	11
1.2.3. Comportement des substances	11
1.2.4. Limites de la classification actuelle.....	14
1.3. Objectifs et périmètre de l'étude.....	16
2. La problématique d'une épave coulée.....	18
2.1. Les systèmes diphasiques liquide-liquide.....	18
2.1.1. La solubilité.....	18
2.1.2. La masse volumique (ou densité par anglicisme) ρ	20
2.1.3. La viscosité dynamique μ	21
2.1.4. La tension superficielle et interfaciale σ	22
2.2. Formation des gouttes à la brèche.....	22
2.2.1. Débit de rejet à la brèche.....	23
2.2.2. Stabilité du jet.....	25
2.2.3. Formations des gouttes.....	28
2.3. Remontée de produits liquides.....	30
2.3.1. Vitesse de remontée des gouttes.....	30

2.3.2.	Analyse dimensionnelle	33
2.3.3.	Corrélation graphique	35
2.3.4.	Corrélations directes.....	36
2.3.5.	Corrélations indirectes	36
2.4.	Perte de volume des produits chimiques solubles	40
2.4.1.	Théorie du transfert de matière à une interface	40
2.4.2.	Analyse dimensionnelle	42
2.4.3.	Coefficients de transfert de matière.....	43
2.4.3.1.	Coefficient de transfert de matière dans la phase continue pour une goutte isolée	43
2.4.3.2.	Coefficient de transfert de matière dans la phase dispersée pour une goutte isolée	44
2.4.3.3.	Coefficient de transfert de matière pour un amas de goutte.....	45
2.4.4.	Equation de Setschenow	45
3.	Conclusion	47
Chapitre II. Matériels et méthodes.....		49
1.	Matériels et méthodes de mesures.....	50
1.1.	Colonne d'eau.....	50
1.2.	Système de rejet des liquides	51
1.2.1.	Vidange gravitaire : « l'urne »	51
1.2.2.	Injection pour des trains de gouttes isolées.....	53
1.3.	Choix des produits chimiques utilisés.....	54
1.4.	Description des essais réalisés.....	54
1.4.1.	Campagne CEC 2010 (CEC_10).....	54
1.4.1.1.	Objectifs des essais.....	54
1.4.1.2.	Métrologie optique	55
1.4.1.3.	Dispositif expérimental	56
1.4.1.4.	Essais réalisés	56
1.4.1.5.	Limites expérimentales	57
1.4.2.	Campagne CEC 2012 (CEC_12).....	58
1.4.2.1.	Objectifs des essais.....	58

1.4.2.2.	Méetrologie optique	59
1.4.2.3.	Dispositif expérimental.....	62
1.4.2.4.	Essais réalisés	63
1.4.2.5.	Limites expérimentales	64
1.4.3.	Campagnes EMA 2012 (EMA_12).....	64
1.4.4.	Dénomination des essais	65
2.	Méthodes d'analyse.....	66
2.1.	Débit à la brèche	66
2.2.	Les images.....	66
2.2.1.	Goutte isolée : traitement d'images automatisé.....	66
2.2.2.	Analyse de l'amas de gouttes.....	70
2.2.3.	Incertitudes de mesure	74
2.2.3.1.	Incertitude de principe.....	74
2.2.3.2.	Incertitude de mise en œuvre.....	82
2.2.3.3.	Incertitude métrologique	82
2.2.3.4.	Incertitude de traitement	85
2.2.3.5.	Conclusion.....	86
Chapitre III.	Résultats et discussions	89
1.	Comportement des produits	90
2.	Rejet à la brèche : vidange d'une cuve	93
2.1.	Modélisation du système par un bilan énergétique local.....	96
2.1.1.	Définition des équations.....	97
2.1.2.	Résultats expérimentaux	99
2.2.	Etude du coefficient de décharge de sortie.....	101
2.2.1.	Etude théorique	101
2.2.2.	Résultats expérimentaux	103
2.2.2.1.	Hauteur initiale de produit dans la cuve.....	103
2.2.2.2.	Coefficient de décharge en régime permanent.....	104
2.3.	Modélisation par un bilan énergétique global.....	105
2.3.1.	Etude théorique	106

2.3.2.	Résultats expérimentaux	106
2.3.2.1.	Débits de vidange	106
2.3.2.2.	Détermination des coefficients ψd et ψc	108
2.3.2.3.	Premier exemple d'application	108
2.3.2.4.	Deuxième exemple d'application	111
2.3.2.5.	Troisième exemple d'application.....	114
2.4.	Conclusion.....	117
3.	Dispersion du produit dans la colonne d'eau	118
3.1.	Evolution des distributions de tailles de gouttes au cours du temps	119
3.2.	Incertitudes	123
3.3.	Discussions	125
3.3.1.	Taille des gouttes	125
3.3.2.	Représentation des distributions	125
3.4.	Conclusion.....	128
4.	Hydrodynamique des gouttes.....	129
4.1.	Résultats expérimentaux	129
4.1.1.	Produit non soluble : DEHA.....	129
4.1.1.1.	Oscillations	129
4.1.1.2.	Tailles des gouttes	131
4.1.1.3.	Vitesses	132
4.1.2.	Produit soluble : butanol	134
4.1.2.1.	Oscillations	135
4.1.2.2.	Tailles des gouttes	136
4.1.2.3.	Vitesses	139
4.2.	Incertitudes	140
4.3.	Discussion.....	142
4.3.1.	Incertitudes de principe et modélisation	142
4.3.1.1.	Incertitude sur le diamètre équivalent en section en haut de colonne 143	
4.3.1.2.	Incertitude sur le diamètre équivalent en section en bas de colonne 144	

4.3.2.	Tailles des gouttes.....	145
4.3.3.	Vitesses.....	146
4.3.3.1.	Modélisation par la relation de Clift.....	147
4.3.3.2.	Modélisation par le coefficient de traînée.....	149
4.3.3.3.	Nouveau modèle.....	151
4.4.	Conclusion.....	154
5.	Transfert de masse des gouttes isolées solubles.....	155
5.1.	Modélisation de la solubilisation en eau douce.....	155
5.2.	Modélisation de la solubilisation en eau de mer.....	158
5.3.	Résultats.....	160
5.3.1.	Transfert de matière en eau douce.....	160
5.3.2.	Transfert de matière en eau de mer.....	161
5.3.3.	Retour sur la vitesse de remontée de goutte.....	162
5.4.	Conclusion.....	163
Chapitre IV.	Réponse opérationnelle.....	165
1.	Scénario considéré.....	166
2.	Hypothèses de calcul.....	167
3.	Résultats.....	168
	Conclusion générale.....	175
	<i>Références.....</i>	<i>179</i>
	<i>Table des matières.....</i>	<i>185</i>
	<i>Liste des figures.....</i>	<i>190</i>
	<i>Liste des tableaux.....</i>	<i>195</i>
	<i>Annexes.....</i>	<i>197</i>
Annexe A.	Propriétés physico-chimiques des produits étudiés.....	199
Annexe B.	Traitement d'images.....	201
Annexe C.	Calcul des paramètres géométriques d'une goutte selon la longueur caractéristique mesurée.....	203

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Trafic maritime en Europe obtenue grâce à la détection des navires par ENVISAT ASAR Wide Swath products (Hajduch <i>et al.</i> , 2006).....	7
Figure I.2 : Localisation des pollutions maritimes accidentelles survenues dans et aux abords de la Manche – mer du Nord entre 1960 et 2007 (Bahé, 2008)	8
Figure I.3 : Répartition par type et par période des pollutions marines accidentelles survenues dans et aux abords de la Manche entre 1960 et 2007 (adapté de Bahé, 2008).....	8
Figure I.4 : Répartition des liquides des substances liquides nocives et potentiellement dangereuses transportées par voie maritime au cours de l'année 1999 (Mamaca, 2006, Lacoste, 2008).....	9
Figure I.5 : Classification du comportement des substances déversées dans l'eau selon le code SEBC	12
Figure I.6 : Seuils de la classification SEBC pour les produits liquides	13
Figure I.7 : Rejet de styrène observé par la Marine Nationale à la suite du naufrage du <i>Ievoli Sun</i>	15
Figure I.8 : Illustration du naufrage d'un chimiquier et rejet de produit chimique	16
Figure I.9 : Diagramme ternaire eau-butanol-NaCl (adapté de Li <i>et al.</i> , 1995)	19
Figure I.10 : Diagramme ternaire eau-butanol-NaCl limité au cas d'étude du milieu marin	19
Figure I.11 : Représentation schématique de la force de viscosité agissant dans un fluide.....	21
Figure I.12 : Jet de DEHA en sortie de brèche	23
Figure I.13 : Schéma représentatif de la contraction d'un écoulement à la sortie d'un orifice	23
Figure I.14 : Coefficient de décharge pour différents types d'orifices (adapté de Beek <i>et al.</i> , 1999)	24
Figure I.15 : Représentation schématique de l'évolution de la longueur du jet en fonction de sa vitesse (adapté de Grant et Middleman, 1966).....	25
Figure I.16 : Illustrations des cinq régimes d'écoulement de jet liquide-liquide (Tang, 2004).....	27
Figure I.17 : Buse d'injection de type tranchant (a) et plat (b) (adapté de Chen <i>et al.</i> , 2001)	28
Figure I.18 : Forces appliquées à une goutte dans un fluide.....	30
Figure I.19 : Evolution de la vitesse d'une particule fluide isolée dans un liquide.....	31
Figure I.20 : Coefficient de traînée d'une particule fluide isolée dans un liquide (échelle logarithmique).....	31
Figure I.21 : Lignes de courants autour d'une demi-goutte pour des nombres de Reynolds croissant (adapté de Feng et Michaelides, 2001)	32
Figure I.22 : Corrélations graphiques du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour les bulles et gouttes dans un liquide (adaptée de Grace, 1976).....	35
Figure I.23 : Forme de la particule fluide telle que définie par Bozzano et Dente (2009) avec E_A , E_{B1} , E_{B2} les grand et petits demi-axes de la particule.....	38
Figure I.24 : Comparaison des coefficients de traînée en fonction du nombre de Reynolds.....	39
Figure I.25 : Représentation du transfert de matière entre deux phases liquides, modèle du double film.....	41
Figure II.1 : a) Colonne d'Expérimentations du Cedre ; b) Colonne de l'EMA	51
Figure II.2 : Urne permettant l'expérimentation de la vidange gravitaire dans la colonne d'eau	52
Figure II.3 : Différents types d'orifices testés sur la boîte.....	53
Figure II.4 : Canne d'injection.....	53
Figure II.5 : Buse d'injection	53
Figure II.6 : Rejet de n-butanol dans la CEC	55
Figure II.7 : Visualisation par rétroéclairage diffusant de gouttes a) de styrène et b) de pentane (CEC_10)	58
Figure II.8 : Ombroscopie directe en lumière divergente (adapté de Settles, 2001)	59
Figure II.9 : Ombroscopie directe en lumière parallèle (adapté de Settles, 2001)	59
Figure II.10 : Goutte de m-nitrobenzène en chute dans l'eau observée par ombroscopie (Winnikow et Chao, 1966).....	60
Figure II.11 : Amas de goutte dans la colonne d'eau (2- pentanone – CEC_10)	61
Figure II.12 : Principe de l'ombroscopie rétro-réfléctive	62

Figure II.13 : Dispositif expérimental : position et distance de travail des différentes caméras et systèmes d'éclairage (CEC 2012).....	63
Figure II.14 : Images d'une goutte de a) DEHA et b) butanol obtenue par ORR.....	64
Figure II.15 : Définition de la zone d'étude sur les images d'ORR pour le traitement automatisé.....	68
Figure II.16 : Vitesse verticale, totale, du haut et du bas de la goutte (Essai GG-DEHA-6-CEC_12)	69
Figure II.17 : Comparaison des vitesses moyennes et des pentes du déplacement pour les gouttes de l'essai GG-DEHA-6-CEC_12 en haut de colonne.....	69
Figure II.18 : Vue de coté et image résultant de la superposition de deux gouttes.....	70
Figure II.19 : Amas de gouttes en haut de colonne (extrait de l'essai Urne2-DEHA-20/100-CEC_12)	71
Figure II.20 : Traitement automatisé de l'amas de gouttes présenté en Figure II.19	71
Figure II.21 : Mesures sur la goutte : h la hauteur, l la largeur et a et b les grand et petit demi-axes de la goutte	72
Figure II.22 : Traitement manuel de l'amas de gouttes présenté en Figure II.19	72
Figure II.23 : Exemple de gouttes et propriété des ellipses (contour bleu) correspondantes	75
Figure II.24 : Erreur induite par l'utilisation de la section en fonction du rapport b/a	77
Figure II.25 : Erreur induite par l'utilisation de la largeur en fonction du rapport b/a pour $\theta = 0^\circ$	78
Figure II.26 : Erreurs sur le volume induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $\theta = 45^\circ$	79
Figure II.27 : Erreurs sur le maître-couple induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $\theta = 45^\circ$	79
Figure II.28 : Erreurs sur la surface extérieure induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour $\theta = 45^\circ$	80
Figure II.29 : Erreurs sur le volume induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour b/a = 0,6	80
Figure II.30 : Erreurs sur le maître-couple induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour b/a = 0,6.....	81
Figure II.31 : Erreurs sur la surface extérieure induites par l'utilisation de la largeur en fonction du volume pour b/a = 0,6.....	81
Figure II.32 : Erreurs induites par l'utilisation du diamètre équivalent en volume en fonction du rapport b/a ..	82
Figure II.33 : Position et grandissement de l'objet par ombroscopie rétro-réfléchissante	83
Figure II.34 : Evolution de la trajectoire d'une goutte a) en bas, b) en haut de colonne. $\Delta t = 125\mu s$ entre deux gouttes (Essai GG-DEHA-6-CEC_12).....	84
Figure II.35 : Effet d'échelle suivant la position des gouttes dans la colonne d'eau.....	85
Figure II.36 : Définition de l'erreur possible lors de la détection d'un contour	85
Figure II.37 : Erreur engendrée par une incertitude de 4 pixels sur la longueur mesurée et une résolution de 0,2 mm/pix	86
Figure III.1 : Les trois comportements de produits liquides rejetés en profondeur r : a) Di-Ethyl-Hexyl-Phatalate (DEHP), b) Methyl-Ethyl-Cetone (MEC), c) Propanol (CEC_10).....	90
Figure III.2 : Gouttelettes de butanol a) en bas et b) en haut de colonne (CEC_10)	91
Figure III.3 : Front de panache d'éthanol a) en bas de colonne et b) en haut de colonne (CEC_11).....	92
Figure III.4 : Influence de la localisation de la brèche a) cuve à l'état initial, b) brèche dans le ciel gazeux, c) brèche au niveau du produit chimique, d) brèche au niveau de l'eau présente en fond de cuve	93
Figure III.5 : Illustrations des deux scénarii : a) la cuve percée deux fois, b) la cuve n'est percée qu'une fois.....	93
Figure III.6 : a) Sortie de DEHA au niveau de l'orifice supérieur (Urne2-DEHA-20/13-EMA_12), b) Sortie de DEHA et entrée d'eau au niveau de l'orifice supérieur (Urne1-DEHA-30-EMA_12) et c) Entrée d'eau dans la cuve au niveau de l'orifice supérieur (Urne1-DEHA-30-EMA_12)	94
Figure III.7 : Schématisation du problème : sortie de la phase dispersée en vert et entrée de la phase continue en bleu	95
Figure III.8 : Schématisation de l'orifice d'une cuve avec sortie de produit en vert et entrée d'eau en bleu. a) Vue de dessus, b) Vue de coté	95
Figure III.9 : illustration de la contraction au niveau de l'orifice de sortie de la phase dispersée.....	96
Figure III.10 : Perte de volume de DEHA (Urne1-DEHA-60-CEC_12).....	99
Figure III.11 : Perte de volume de DEHA (Urne2-DEHA-10x70/100-CEC_12).....	100

Figure III.12 : a) Sortie de DEHA et entrée d'eau à l'orifice (Urne2-DEHA-60/13-EMA_12), b) Schématisation de l'orifice vue de dessus.....	100
Figure III.13 : Coefficient de décharge en fonction du nombre de Reynolds (essais Urne2-DEHA CEC_12 et EMA_12)	105
Figure III.14 : Discriminant caractéristique de l'écoulement (première application)	109
Figure III.15 : Débit de vidange en fonction du ratio des sections (première application)	110
Figure III.16 : Vitesse d'éjection en fonction du ratio des sections (première application).....	110
Figure III.17 : Evolution du débit d'éjection en fonction de la hauteur de liquide (première application)	111
Figure III.18 : Discriminant caractéristique de l'écoulement (deuxième application).....	112
Figure III.19 : Débit de vidange en fonction du ratio des sections (deuxième application)	113
Figure III.20 : Vitesse d'éjection en fonction du ratio des sections (deuxième application)	113
Figure III.21 : Evolution du débit d'éjection en fonction de la hauteur de liquide (deuxième application)	114
Figure III.22 : Discriminant caractéristique de l'écoulement (troisième application)	115
Figure III.23 : Débit de vidange en fonction du ratio des sections (troisième application).....	115
Figure III.24 : Vitesse d'éjection en fonction du ratio des sections (troisième application).....	116
Figure III.25 : Evolution du débit d'éjection en fonction de la hauteur de liquide (troisième application).....	116
Figure III.26 : Evolution au cours du temps d'un rejet de DEHA en bas et en haut de colonne (essai Urne2-DEHA-70x10/100-CEC_12)	118
Figure III.27 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne1-DEHA-40-CEC_12.....	119
Figure III.28 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne1-DEHA-60-CEC_12.....	120
Figure III.29 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne1-DEHA-10x70-CEC_12.....	120
Figure III.30 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne1-DEHA-20x70-CEC_12.....	121
Figure III.31 : Distribution de tailles de gouttes à quatre instants de l'essai Urne1-DEHA-30x70-CEC_12	121
Figure III.32 : Distribution de tailles de gouttes à quatre instants de l'essai Urne2-DEHA-6/100-CEC_12	122
Figure III.33 : Distribution de tailles de gouttes à trois instants de l'essai Urne2-DEHA-20/100-CEC_12	122
Figure III.34 : Distribution de tailles de gouttes à deux instants de l'essai Urne2-DEHA-10x70/100-CEC_12	123
Figure III.35 : Intervalle des diamètres possibles pour la goutte réelle en fonction de la largeur mesurée	124
Figure III.36 : Distributions de tailles de gouttes et les 2 lois log-normales ajustées (Urne1-DEHA-10x70-CEC_12)	126
Figure III.37 : Distributions de tailles de gouttes et la loi log-normale ajustée (Urne2-DEHA-20/100-CEC_12)	126
Figure III.38 : Distributions de l'ensemble des essais réalisés en CEC_12.....	127
Figure III.39 : Distributions des deux essais (CEC_12).....	128
Figure III.40 : Evolution de la trajectoire d'une goutte a) en bas, b) en haut de colonne. $\Delta t = 125\mu s$ entre deux gouttes (Essai GG-DEHA-6-CEC_12).....	129
Figure III.41 : En bleu : évolution de la position horizontale (X) du centre de masse (CM) d'une goutte [mm], en vert : évolution de l'aire de la même goutte [mm ²], pour 3 gouttes issues de l'essai GG-DEHA-6-CEC_12 en bas et en haut de colonne	130
Figure III.42 : Diamètre équivalent des gouttes de l'essai GG-DEHA-6_1/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras	131
Figure III.43 : Diamètre équivalent des gouttes de l'essai GG-DEHA-6_2/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras	132
Figure III.44 : Vitesses des gouttes de l'essai GG-DEHA-6_1/CEC12 en fonction du numéro de goutte	133
Figure III.45 : Vitesses des gouttes de l'essai GG-DEHA-6_2/CEC12 en fonction du numéro de goutte	133
Figure III.46 : Gouttes de butanol de 5 mm de largeur visualisées par différentes techniques optiques : a) éclairage diffusant ; b) Ombroscopie directe ; c) ombroscopie rétro-réfléchissante ; d) extraction du contour de la goutte par traitement automatisé de l'image d'ORR.....	135
Figure III.47 : Visualisation des oscillations des gouttes solubles : a) et b) par OD c) par ORR (GG-But/EDouce-3/CEC12).....	136

Figure III.48 : Largeurs des gouttes de l'essai GG-But/EDM-3_1/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras.....	137
Figure III.49 : Largeurs des gouttes de l'essai GG-But/EDM-3_2/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras.....	137
Figure III.50 : Largeurs des gouttes de l'essai GG-But/EDouce-3/CEC12 en fonction du numéro de goutte pour les 3 caméras.....	138
Figure III.51 : Vitesse des gouttes de l'essai GG-But/EDM-3_1/CEC12 en fonction du numéro de goutte...	139
Figure III.52 : Vitesse des gouttes de l'essai GG-But/EDM-3_2/CEC12 en fonction du numéro de goutte...	139
Figure III.53 : Vitesse des gouttes de l'essai GG-But/EDouce-3_/CEC12 en fonction du numéro de goutte	140
Figure III.54 : Intervalle des diamètres possibles pour une goutte de DEHA en fonction du diamètre mesuré	141
Figure III.55 : Intervalle des diamètres possibles pour une goutte de butanol en fonction de la largeur mesurée	142
Figure III.56 : Grandeurs réelles et grandeurs représentatives	143
Figure III.57 : Erreur sur le diamètre équivalent induite par l'utilisation de la largeur en fonction du rapport b/a pour les gouttes de butanol en haut de colonne.....	144
Figure III.58 : Erreur sur le diamètre équivalent induite par l'utilisation de la largeur en fonction du rapport b/a pour les gouttes de butanol en bas de colonne.....	145
Figure III.59 : Vitesses des gouttes mesurées durant les essais de goutte à goutte en CEC 12 reportées sur la corrélation graphique de Grace (1976).....	146
Figure III.60 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues des essais goutte à goutte de DEHA (GG-DEHA-6_1 et GG-DEHA-6_2-CEC_12).....	147
Figure III.61 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues des essais goutte à goutte de butanol/Eau de mer(GG-But/EDM-3_1 et GG-But/EDM-3_2-CEC_12).....	148
Figure III.62 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues de l'essai goutte à goutte de butanol/Eau douce (GG-But/EDouce-3-CEC_12).....	149
Figure III.63 : Coefficients de traînée des gouttes de DEHA (GG-DEHA-6_1 et GG-DEHA-6_2-CEC_12)	150
Figure III.64 : Coefficients de traînée des gouttes de butanol en haut de colonne (GG-But/EDM-3_1, GG-But/EDM-3_2-CEC_12 et GG-But/EDouce-3-CEC_12)	150
Figure III.65 : Résultats expérimentaux et prédictions par le nouveau modèle et celui de Clift du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour les essais de DEHA (GG-DEHA-6_1 et GG-DEHA-6_2-CEC_12).....	152
Figure III.66 : Résultats expérimentaux et prédictions par le nouveau modèle et celui de Clift du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour les essais de butanol/Eau de mer(GG-But/EDM-3_1 et GG-But/EDM-3_2-CEC_12)	152
Figure III.67 : Résultats expérimentaux et prédictions par le nouveau modèle et celui de Clift du nombre de Reynolds en fonction du nombre d'Eötvös pour les essais de butanol/Eau douce (GG-But/EDouce-3-CEC_12).....	153
Figure III.68 : Comparaison des nombres de Reynolds expérimentaux et prédits par le nouveau modèle	153
Figure III.69 : Représentation du transfert de matière entre une goutte de butanol et de l'eau douce et visualisation des volutes de butanol dans le sillage de la goutte	156
Figure III.70 : Illustration du modèle double film : composition des films de part et d'autres de l'interface.....	156
Figure III.71 : Illustration du modèle double film dans le cas d'un mélange ternaire (eau, sel et butanol) : composition des films de part et d'autres de l'interface (eau de mer)	158
Figure III.72 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues des essais goutte à goutte de butanol/Eau de mer (GG-But/EDM-3_1 et GG-But/EDM-3_2-CEC_12).....	162
Figure III.73 : Vitesses des gouttes en fonction de leurs diamètres issues de l'essai goutte à goutte de butanol/Eau douce (GG-But/EDouce-3-CEC_12).....	163
Figure IV.1 : Plan de capacité du chimiquier Ievoli Sun (BEAMer, 2001).....	166
Figure IV.2 : Exemples de dommages : a) et b) collision entre deux navires a) le pétrolier Mindoro (Côtes hollandaises – 2000) ; b) le pétrolier MT Bunga Kelana 3 (entre la Malaisie et Singapour - 2010) ; c) porte-	

conteneur Hanjin après avoir heurté le pont de la baie de San Fransisco (2007) ; d) épave du Ievoli Sun (2000)	167
.....	167
Figure IV.3 : Organigramme des calculs mis en œuvre.....	168
Figure IV.4 : Débit de vidange d'une cuve de 600 m ³ pour une brèche rectangulaire de 1 x 0,1 m	169
Figure IV.5 : Nombres de gouttes par classe de diamètres pour 1 m ³ de produit libéré.....	170
Figure IV.6 : Répartition du volume par classe pour 1 m ³ de produit libéré.....	170
Figure IV.7 : Evolution du diamètre des gouttes en fonction de la hauteur parcourue dans la colonne d'eau...	171
Figure IV.8 : Evolution du volume par classe de diamètre de goutte en fonction du temps ($\Delta t = 15$ s)	172
Figure IV.9 : Rapport du volume restant sur le volume initial par rapport à la hauteur parcourue	173

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Exemples de classifications SEBC	14
Tableau I.2 : Données d'équilibre liquide-liquide pour le système H ₂ O – n-C ₄ H ₉ OH - NaCl à 25°C (en % massique - Li <i>et al.</i> , 1995)	20
Tableau I.3 : Exemples de corrélations pour calculer les vitesses minimales et maximales du jet	26
Tableau I.4 : Relations empiriques délimitant des frontières entre les différents régimes de ruptures (Tang, 2004)	27
Tableau I.5 : Coefficient de traînée pour des gouttes dans un écoulement dispersé	39
Tableau I.6 : Corrélations relatives au transfert de matière local coté phase continue.....	43
Tableau I.7 : Corrélations relatives au transfert de matière local coté phase dispersée.....	44
Tableau I.8 : Contribution pour le calcul du volume molaire par la méthode de le Bas (Poling <i>et al.</i> , 2001).....	46
Tableau II.1 : Les 2 configurations de vidange du réservoir	52
Tableau II.2 : Caractéristiques techniques de la caméra rapide (CEC 2010).....	56
Tableau II.3: Produits chimiques étudiés durant la campagne CEC de 2010	57
Tableau II.4 : Caractéristiques des deux types d'ombroscopie direct.....	59
Tableau II.5: Caractéristiques techniques des caméras rapides (CEC 2012).....	62
Tableau II.6 : Essais réalisés.....	65
Tableau II.7 : Terminologie des types essais réalisés.....	65
Tableau II.8 : Paramètres caractéristiques des gouttes obtenues par traitement automatique.....	66
Tableau II.9 : Définitions des objets permettant la description des particules (National_Instruments, 2007).....	67
Tableau II.10 : Récapitulatif des gouttes elliptiques de l'amas de goutte présenté en Figure II.19	73
Tableau II.11 : Descriptions des différentes incertitudes de mesures rencontrées dans cette étude	74
Tableau II.12 : Illustrations de la goutte de référence et des gouttes « expérimentales ».....	76
Tableau II.13 : Récapitulatif des incertitudes de mesures dans leur cas extrême	87
Tableau III.1 : Hauteur initiale de produit dans la cuve obtenue par calcul [III.46] et par mesure de la masse (essais Urne2-DEHA CEC_12 et EMA_12).....	103
Tableau III.2 : Mesures des coefficients de décharge (essais Urne2-DEHA CEC_12 et EMA_12).....	104
Tableau III.3 : Débits de vidange expérimentaux, avec 1 orifice	107
Tableau III.4 : Débits de vidange expérimentaux, avec 2 orifices.....	107
Tableau III.5 : Données de l'essai Urne2-DEHA-40/30-CEC_12	108
Tableau III.6 : Données de l'essai Urne2-DEHA-13/60-CEC_12	111
Tableau III.7 : Données de l'essai Urne2-DEHA-13/60-CEC_12	114
Tableau III.8 : Incertitudes liées aux mesures de largeurs de gouttes	124
Tableau III.9 : Récapitulatif des paramètres des lois log-normales adaptées aux distributions expérimentales	126
Tableau III.10 : Récapitulatif des moyennes et écarts-type des mesures de diamètres équivalents des essais de goutte à goutte de DEHA (CEC_12).....	132
Tableau III.11 : Récapitulatif des moyennes et écarts-type des mesures de vitesses des essais de goutte à goutte de DEHA (CEC_12).....	134
Tableau III.12 : Récapitulatif des moyennes et écarts-type des mesures de largeurs des essais de goutte à goutte de butanol (CEC_12)	138
Tableau III.13 : Récapitulatif des moyennes et écarts-type des mesures de vitesses des essais de goutte à goutte de butanol (CEC_12)	140
Tableau III.14 : Incertitudes liées aux mesures de tailles de gouttes pour les essais de goutte à goutte	141
Tableau III.15 : Diamètres de gouttes formées à l'orifice pour les essais de goutte à goutte réalisés durant la campagne CEC_12 selon Harkins et Brown, 1919 et Horvath <i>et al.</i> , 1978	145
Tableau III.16 : Evolution du diamètre des gouttes de butanol en eau douce	160
Tableau III.17 : Coefficients de transfert de matière (eau douce).....	160
Tableau III.18 : Evolution du diamètre des gouttes de butanol en eau de mer.....	161

Tableau III.19 : Comparaison des données d'équilibre entre eau douce et eau de mer	161
Tableau III.20 : Coefficients de transfert de matière (eau de mer).....	162
Tableau IV.1 : Caractéristiques de la vidange d'une cuve de 600 m ³ pour différentes tailles de brèche	169

ANNEXES

<i>Annexe A. Propriétés physico-chimiques des produits étudiés.....</i>	<i>199</i>
<i>Annexe B. Traitement d'images</i>	<i>201</i>
<i>Annexe C. Calcul des paramètres géométriques d'une goutte selon la longueur caractéristique mesurée</i>	<i>203</i>

Annexe A. Propriétés physico-chimiques des produits étudiés

Les propriétés sont données à 20°C (sauf indication contraire) et sont issue de la base de données du projet CLARA II (Aprin *et al.*, 2011 – excepté les tension interfaciale du DEHA en eau douce et eau de mer (Edm) qui ont été mesurée par Krüss GmbH, Hamburg)

	Numéro CAS	SEBC	Masse volumique [kg.m-3]	Hydrosolubilité [g.L-1]	Tension interfaciale (eau douce) [10 ⁻³ N.m ⁻¹]	Tension superficielle [10 ⁻³ N.m ⁻¹]	Viscosité cinématique [10 ⁶ m ² .s]	Indice de réfraction
2-Hexanone	591-78-6	FED	810	17,5.10 ⁻³	nd	26	0,76	1,4
2-Pentanone	107-87-9	FED	810	59,5.10 ⁻³	nd	23,58	0,61	1,39
2-Propanol	67-63-0	D	786	790	so	21,32	3,25	1,38
Acétate de vinyle	108-05-4	ED	932	20	30	24,08	0,46	1,4
Acétone	67-64-1	DE	784,5	790	so	23,44	0,41	1,36
Cyclohexanone	108-94-1	FE	950	23	90	35,19	2,215	1,45
DEHA	103-23-1	Fp	930	8.10 ⁻⁴	21,9 23,54 (Edm)	30,2	14,2	1,45
DEHP	117-81-7	Fp	986	3.10 ⁻⁶	30	32,2	82,4	1,49
Ethanol	64-17-5	D	783	790	so	22,4	1,54	1,36
Heptane	142-82-5	E	680	3,4.10 ⁻³ (25°C)	51	20,15	0,61	1,39
Hexane	110-54-3	E	655	9,5.10 ⁻³	51,1	18,4	0,48	1,37
MEC	78-93-3	DE	805	263	nd	24,6	0,53	1,38
MIC	108-10-1	FED	798	18	15,7	23,6	0,73	1,4
MTBE	1634-04-4	ED	740	48	nd	20	0,47	1,37
n-Butanol	71-36-3	D	810	77	56 (25°C)	25,38	3,8	1,4
Pentane	109-66-0	E	630	38.10 ⁻³ (25°C)	nd	16	0,37	1,36
Styrène	100-42-5	FE	906	0,3	35,48	32,3	0,85	1,55

Annexe B. Traitement d'images

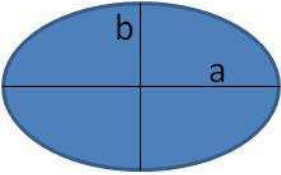
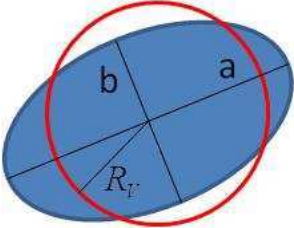
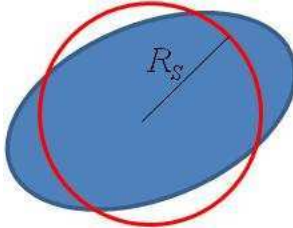
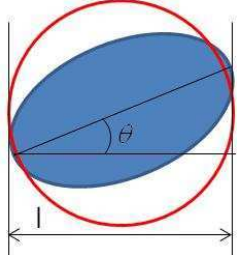
Image d'ombroscopie directe

1. Corrections logarithmique
2. Fermeture
3. Filtre Gaussien
4. Filtre Laplacien
5. Seuillage : Inter-variance
6. Ouverture propre
7. Remplissage des trous
8. Suppression des objets touchant les bords
9. Filtre sur les particules
10. Analyse des particules

Image d'ombroscopie rétro-réfléchissante

1. LUT (Look up table) : Egalisation
2. LUT (Look up table) : Inversion
3. Soustraction d'une image de fond
4. Filtre médian
5. Seuillage : Inter-variance
6. Suppression des petits objets
7. Analyse des particules

Annexe C. Calcul des paramètres géométriques d'une goutte selon la longueur caractéristique mesurée

	Référence Ellipsoïde de révolution	Sphère de diamètre équivalent au volume	Mesures Sphère de diamètre équivalent à la section	Sphère de diamètre égale à la largeur
Schéma				
Mesures	a, b	Grand et petit demi-axes a, b	Surface S	Largeur l
Paramètres de la forme	Excentricité e telle que $e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}$	Rayon R _V tel que $R_V = (a^2 b)^{\frac{1}{3}}$	Rayon R _S tel que $R_S = \sqrt{ab}$	Rayon R _l tel que $R_l = \frac{l}{2} = \frac{a}{\sqrt{1 + \frac{a^2 a^2}{4b^2}}}$ $\alpha = 2 \cos(\theta) \sin(\theta) \left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2}\right)$ et $\beta = \frac{\sin^2(\theta)}{a^2} + \frac{\cos^2(\theta)}{b^2}$
Volume	$V = \frac{4}{3} \pi a^2 b$	$V = \frac{4}{3} \pi a^2 b$	$V = \frac{4}{3} \pi \sqrt{ab}^3$	$V = \frac{4}{3} \pi R_l^3$
Maître- couple	$S_F = \pi a^2$	$S_{MC} = \pi (a^2 b)^{\frac{2}{3}}$	$S_{MC} = \pi ab$	$S_{MC} = \pi R_l^2$
Surface extérieure	Pour $b < a$ $S_E = 2\pi a^2 + \frac{\pi b^2}{e} \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right)$ Pour $b > a$ $S_E = 2\pi b^2 + \frac{2\pi ab}{e} \arcsin(e)$	$S_E = 4\pi (a^2 b)^{\frac{2}{3}}$	$S_E = 4\pi ab$	$S_E = 4\pi R_l^2$

NNT : 2012 EMSE 0678

Mélanie FUHRER

MARITIME TRANSPORT OF LIQUID AND FLOATING CHEMICALS:
EXPERIMENTAL STUDY OF THE SUBMARINE ACCIDENTAL RELEASE
FOLLOWING A SHIPWRECK

Speciality: Environmental Sciences and Engineering

Keywords: marine pollution, maritime risk, undersea chemical release, shipwreck, emptying, drops hydrodynamics, mass transfer

Abstract:

Maritime transport quickly increases during the last decade. It is the cheapest way to transport large quantities of goods over long distances. The growth of this trade necessarily leads to an increase in the traffic density and therefore the risk of accident and sinking increases as well. The large amount of chemicals involved in an accident may threaten the environment and human health in case of shipwreck with underwater chemical release. Unfortunately the physicochemical mechanisms occurring during the transfer of a chemical to the sea surface are still poorly understood. Those mechanisms depend on various parameters such as the physicochemical properties of the chemicals and the specific properties of the accident surroundings.

This research was conducted in collaboration with the Ecole des Mines d'Alès and Cedre in a global approach to understand the behaviour of liquid, floating and soluble chemicals released after a shipwreck. This experimental study has been carried out according to 3 main points:

- The phenomenology of a release at the breach. The objectives are to quantify the flow rate and the release pattern,
- The hydrodynamic behaviour of the released chemicals and their fate in the water column,
- The mass transfer of the chemical during its solubilization in the water column.

For each point, the results are compared to those predicted by correlations in the literature in order to propose a global model of consequences that is adapted to the marine pollution management.

NNT : 2012 EMSE 0678

Mélanie FUHRER

TRANSPORT MARITIME DE PRODUITS CHIMIQUES LIQUIDES ET
FLOTTANTS : ETUDE EXPERIMENTALE DU REJET ACCIDENTEL
SOUS-MARIN SUITE A UN NAUFRAGE

Spécialité: Sciences et génie de l'environnement

Mots clefs : pollution marine, risque maritime, déversement chimique sous-marin, épave,
vidange, hydrodynamique des gouttes, transfert de masse

Résumé :

Le transport par voie maritime s'est développé très rapidement durant la dernière décennie. Il constitue la solution idéale pour déplacer à faibles coûts d'importantes quantités de marchandises sur de longues distances. L'accroissement de ces échanges entraîne inévitablement une augmentation de la fréquentation des routes maritimes, de la densité du trafic et donc du risque d'accident et de naufrage.

Les quantités impliquées lors d'un accident étant importantes, un rejet sous-marin de produit chimique issu d'une épave peut provoquer de graves conséquences environnementales et humaines. Or, les mécanismes physico-chimiques apparaissant lors du transfert du produit à la surface sont encore mal compris. Ces mécanismes dépendent de nombreux paramètres dont les propriétés physico-chimiques intrinsèques au produit et celles propres à l'environnement de l'accident.

Ce travail de recherche, réalisé en collaboration entre l'Ecole des Mines d'Alès et le Cedre, s'inscrit dans l'amélioration de la compréhension du comportement d'un rejet de produit chimique liquide, flottant et soluble issu d'une épave. Cette étude expérimentale a été réalisée selon 3 points :

- La phénoménologie du rejet à la brèche dont l'objectif est de quantifier le débit et les modes de rejet,
- Le comportement hydrodynamique du produit libéré et son évolution lors de la remontée dans la colonne d'eau,
- Le transfert de matière du produit lors de sa solubilisation dans la colonne d'eau.

Pour chaque point, les résultats obtenus sont comparés à ceux prédits par les corrélations disponibles dans la littérature afin de proposer une modélisation globale des conséquences adaptée à la gestion des pollutions marines.