

Dispersion électrostatique dans un liquide. Amélioration des transferts liquide-liquide

Geneviève Poisson

▶ To cite this version:

Geneviève Poisson. Dispersion électrostatique dans un liquide. Amélioration des transferts liquide-liquide. Génie chimique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1980. Français. NNT: . tel-01071045

HAL Id: tel-01071045 https://theses.hal.science/tel-01071045v1

Submitted on 3 Oct 2014

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 20 C.I.

THESE

présentée par

Geneviève POISSON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

DISPERSION ELECTROSTATIQUE DANS UN LIQUIDE AMELIORATION DES TRANSFERTS LIQUIDE-LIQUIDE

Soutenue à Saint-Etienne, le 28 Novembre 1980, devant la Commission d'Examen

MM. L. BONNETAIN

Président

- P. TRAMBOUZE
- M. SOUSTELLE
- F. LANCELOT

Examinateurs



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 20 C.I.

THESE

présentée par

Geneviève POISSON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

DISPERSION ELECTROSTATIQUE DANS UN LIQUIDE AMELIORATION DES TRANSFERTS LIQUIDE-LIQUIDE

Soutenue à Saint-Etienne, le 28 Novembre 1980, devant la Commission d'Examen

MM. L. BONNETAIN

P. TRAMBOUZEM. SOUSTELLEF. LANCELOT

Président

Examinateurs



ECOLE NATIONALE SUPERIFURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur des Etudes et de la Formation : M. R. SOULAT Directeur des Recherches : M. J. LEVY Directeur Administratif et Financier : M. A. COINDE

PROFESSEURS DE lère CATEGORIE

ΜМ.	COINDE GOUX	Alexandre Claude Jacques	Gestion Métallurgie Métallurgie
	RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
	SOUSTELLE FORMERY	Michel Philippe	Chimie Mathématiques Appliquées

PROFESSMURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	GUIBOUD-RIBAUD	Serge	Informatique
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECEERCHE

100

M. LESBATS Pierre Metallurg	ıe
-----------------------------	----

MAITPES DE RECHERCHE

MM.	BISCONDI	Michel	Métallurgie
	COUEIGNOUX	Philippe	Informatique
	DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle	FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM.	KOBYLANSKI	André	Métallurgie
	LALAUZE	René	Chimie
	LANCELOT	Francis	Chimie
	LE COZE	Jean	Métallurgie
	MATHON	Albert	Gestion
	PERRIN	Michel	Géologie
	THEVENOT	François	Chimie
	TRAN MINH	Canh	Chimie



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique des solutions de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Il n'aurait pu être possible sans l'aide matérielle de l'Institut Français du Pétrole.

A Monsieur LANCELOT qui en a accepté la direction vont toute ma reconnaissance et mon amitié.

Que Monsieur le Professeur BONNETAIN qui m'a fait l'honneur de présider ce jury trouve ici l'expression de ma gratitude.

Tous mes remerciements vont également à Messieurs TRAMBOUZE et SOUSTELLE pour l'attention qu'ils ont apporté à la lecture de ce mémoire.

A Monsieur EUZEN qui a suivi mes travaux et m'a donné de judicieux conseils pendant la rédaction de ce mémoire, j'exprime ma plus vive reconnais-sance.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui par leur aide, leurs conseils ou simplement leur amitié ont rendu ce travail plus facile et plus agréable.



PLAN

INTRODUCTION

- I BIBLIOGRAPHIE
 - I-1 Dispersion électrostatique d'un liquide dans un gaz Description du phénomène Rappels théoriques
 - I-2 Dispersion électrostatique d'un liquide dans un liquide
 - I-3 Applications potentielles de la dispersion électrostatique Emulsification électrostatique Extraction liquide-liquide

II - DISPERSION ELECTROSTATIQUE D'UN LIQUIDE DANS UN LIQUIDE

- II-1 Aspects théoriques
 Volume des gouttes en absence de champ électrique
 Equilibre des forces en présence du champ
 Calcul de la force électrique Volume des gouttes en présence du champ électrique
 Charge des gouttes
- II-2 Dispositif et méthodes expérimentales Dispositif expérimental Caractéristiques des produits Méthodes expérimentales
- 11-3 Résultats expérimentaux
 Volume des gouttes en absence de champ électrique
 Volume des gouttes en présence du champ
 Volume limite des gouttes
 Charge des gouttes
- III APPLICATIONS DE LA DISPERSION ELECTROSTATIQUE D'UN LIQUIDE DANS UN LIQUIDE A L'EMULSIFICATION ELECTROSTATIQUE ET AUX TRANSFERTS LIQUIDE-LIQUIDE
 - III-1 Emulsification électrostatique Produits - Appareillage - Méthodes expérimentales Résultats - Interprétation des résultats

111-2 - Extraction liquide-liquide

Produits - Méthodes expérimentales Evolution de l'efficacité de transfert avec la différence de potentiel appliquée Influence de certains paramètres sur l'efficacité de transfert Nombre d'unités de transfert - Hauteur d'une unité de transfert

III-3 - Conclusion

IV - CARACTERISATION DES PHENOMENES INTERVENANT DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

- IV-1 Rappels de résultats connus sur les transferts Efficacité de transfert dans le cas d'une goutte Coefficients de transfert
- IV-2 Notions théoriques pour le calcul des vitesses de chute des gouttes pendant la "pulvérisation"

Forcess'exerçant sur une goutte Cas des particules rigides sphériques Cas des gouttes dans un liquide Hypothèses formulées Vitesse de chute des gouttes

- IV-3 Caractéristiques des gouttes Taille - Charge Répartition des niveaux de potentiel Forces appliquées Temps de formation - Temps de chute Vitesses de chute Nombre de Reynolds
- IV-4 Caractérisation des transferts Efficacités de transfert Coefficient de transfert

IV-5 - Conclusion

CONCLUSION

- 2 -

NOMENCLATURE

D	coefficient de diffusion moléculaire : m ² /sec
đ	distance interélectrode : m
i	intensité du courant transporté par les gouttes : A
k	facteur correctif à la Loi de Tate
K	coefficient global de transfert
L	longueur immergée de l'aiguille : m
P	charge de la goutte : C
ш <u>д</u>	charge spécifique de la goutte : C/kg
r	rayon de la goutte : m
re	rayon extérieur de l'aiguille : m
r _i	rayon intérieur de l'aiguille : m
u	vitesse de chute des gouttes m/sec
V	potentiel de l'aiguille : V
V _c	potentiel critique de pulvérisation
v	volume des gouttes : m ³
γ	tension superficielle du système : N/m
ρ	masse volumique du milieu discontinu : kg/m 3
Δρ	différence des masses volumiques des deux milieux
ε	constante diélectrique du vide : 0,885.10 ⁻¹¹ F/m
ε _b	constante diélectrique relative du benzène
σ	densité linéaire de charge : C/m
σ _s	densité superficielle de charge : C/m ²
g	densité superficielle de la goutte : C/m ²
τ	temps de relaxation : sec.

- 3 -



INTRODUCTION

Les caractéristiques des gouttelettes produites par dispersion électrostastique d'un liquide dans un gaz sont assez bien connues. En revanche la dispersion électrostastique d'un liquide dans un autre liquide est bien moins étudiée. C'est ce phénomène que nous avons examiné ici.

Puis nous nous sommes intéressés à deux applications potentielles de celle-ci : l'émulsification électrostastique et l'amélioration des transferts de matière liquide-liquide.



I - BIBLIOGRAPHIE

La dispersion électrostatique d'un liquide dans un gaz est un phénomène bien connu ; | 1 à 21 , par contre la dispersion électrostatique d'un liquide dans un autre liquide n'a pas été étudiée sous son aspect théorique.

Quelques auteurs ont étudié les applications possibles de la dispersion électrostatique d'un liquide dans un autre liquide. Les résultats obtenus sur ces sujets sont résumés dans ce chapitre.

I-1 - Dispersion électrostatique d'un liquide dans un gaz

I-1-1 - Description du phénomène

Un champ électrique intense, normal à la surface d'un liquide, peut produire une force électrostatique d'intensité suffisante pour vaincre les forces superficielles. La surface du liquide se rompt alors en un jet de fines gouttelettes.

L'éclatement d'une goutte formée dans un gaz à l'extrémité d'un capillaire est le phénomène de dispersion électrostatique le plus étudié |1 à 21|. Il présente deux étapes successives lorsque croît la différence de potentiel appliquée entre le capillaire et une plaque reliée à la terre : une phase de "goutte à goutte" pendant laquelle la vitesse de formation des gouttes augmente alors que leur taille diminue ; puis une phase d'éclatement en une multitude de fines gouttelettes, c'est la "pulvérisation". Le potentiel critique, c'est-à-dire le potentiel à partir duquel il y a "pulvérisation" dépend de la nature du liquide, de la géométrie du capillaire et de la distance interélectrodes.

I-1-2 - Rappels théoriques : charges spécifiques

Le potentiel critique d'éclatement V_c , d'une goutte de liquide chargée et isolée a été déterminé en 1882 par Lord RAYLEIGH |10|. Il y a éclatement lorsque la force électrique est supérieure à la force de tension superficielle.



 $\boldsymbol{\sigma}_{_{\mathbf{G}}}$ densité superficielle de charge

- $\boldsymbol{\gamma}$ tension superficielle
- r rayon de la goutte
- ϵ_{a} constante diélectrique du vide

Ceci s'écrit $F_s = \frac{2\gamma}{r} = \frac{\sigma_g^2}{2\epsilon_o} = F_e$

Soit q la charge de la goutte avant l'éclatement et V $_{\rm C}$ son potentiel critique.

$$\sigma = \frac{q}{4\pi r^2} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\sigma c}{r}$$

Ceci conduit à l'expression suivante du potentiel critique :

$$V_{c} = \left(\frac{4\gamma_{r}}{\varepsilon_{o}}\right)^{1/2}$$

On en déduit le rapport charge-sur-masse maximum d'une goutte $\left(\frac{q}{m}\right)_{R}$

$$\left(\frac{q}{m}\right)_{R} = \frac{6 \left(\frac{\varepsilon_{o}\gamma}{p}\right)^{1/2}}{\rho r^{3/2}}$$

où ρ est la masse volumique du liquide.

Les charges spécifiques $\frac{q}{m}$, mesurées par tous les auteurs |6,13,16,17,18,19 sont inférieures à cette limite.

VONNEGUT et NEUBAUER |2| ont calculé la charge spécifique, à l'équilibre, d'un système de n gouttelettes de même taille (système monodispersé) par la méthode de l'énergie minimisée. RYCE |7| propose une corrélation entre la charge spécifique à l'équilibre et la limite de RAYLEIGH : $(\frac{q}{m})_{eg} = \frac{1}{2} (\frac{q}{m})_{R}$.

Ces travaux font l'hypothèse d'un système monodispersé, ce qui n'est pas toujours le cas expérimentalement. OGATA et SHINOHARA |19,20| ont proposé une théorie qui rend compte de la polydispersion. Ils étudient une suite de divisions à partir d'une goutte "mère". Au premier stade de division la limite de RAYLEIGH est atteinte (division symétrique), ensuite les gouttes se divisent asymétriquement en gouttes "mères" (susceptibles de se diviser) et en gouttes "filles" (qui ne peuvent pas se diviser). Au bout de la quatrième étape de division les charges spécifiques respectives des gouttes "mères" et des gouttes "filles" convergent vers des valeurs constantes.

- 8 -

 $\frac{q}{m} = 3,45 \quad (\frac{\epsilon_0 \gamma}{r^3})_2$

 $\frac{q}{m} = 4,91 \left(\frac{\varepsilon_{o}\gamma}{\rho r^{3/2}}\right)^{1}$

pour les gouttes "mère"

pour les gouttes "fille"

L'accord avec l'expérience est acceptable pour le domaine des conductivités faibles. (voir annexe 1 pour un exposé plus détaillé de cette théorie).

D'autre part, PFEIFER et HENDRIKS 6,13 ont étendu le modèle de minimisation de l'énergie au cas où l'énergie des particules suit une distribution de MAXWELL-BOLTZMANN. Les distributions de charges spécifiques obtenues sont en bon accord avec l'expérience (voir annexe 2).

La charge spécifique des gouttelettes varie très sensiblement avec la conductivité électrique du liquide dispersé, quoique la valeur de celle-ci n'apparaisse pas dans les modèles théoriques et soit rarement précisée par les auteurs. Les résultats de OGATA |19| (figure suivante) montrent cette évolution dans le domaine $10^{-7} \ \Omega^{-1} \ cm^{-1}, \ 10^{-10} \ \Omega^{-1} \ cm^{-1}$. Pour des liquides beaucoup plus conducteurs (métaux fondus), des charges spécifiques de l'ordre de 500 C/kg peuvent être atteintes. Le rayon des gouttelettes est alors de l'ordre du micron |16|. Ceci est à rapprocher du fait que le temps de relaxation T (c'est-à-dire le temps mis pour acquérir ou perdre une charge), décroît quand la conductivité croît.



D'après 19

Plusieurs modèles théoriques sont proposés par les auteurs pour le calcul de la force électrique agissant sur la goutte, à l'extrémité du capillaire |17,18,21|. Nous ne ferons pas ici l'exposé détaillé de ces théories. En effet, nous avons repris leurs hypothèses, au chapitre II, pour le calcul des forces électriques en milieu liquide.

1-2 - Dispersion électrostatique d'un liquide dans un autre liquide

A notre connaissance, les paramètres influençant la dispersion électrostatique d'un liquide dans un autre liquide n'ont pas été étudiés tant du point de vue expérimental que théorique. Seules des applications possibles de ce phénomène sont examinées dans la littérature.

I-3 - Applications potentielles de la dispersion électrostatique

La dispersion électrostatique d'un liquide dans l'air est un phénomène déjà utilisé par l'industrie : peinture électrostatique ; des recherches sont en cours concernant la propulsion des véhicules spatiaux ...

Aucun de ces deux sujets ne sera développé ici.

En revanche nous allons nous intéresser à la préparation d'émulsions stables et à l'amélioration des transferts liquide-liquide grâce à la dispersion électrostatique.

I-3-1 - Emulsification électrostatique 22;23,24

NAWAB et MASON |22| ont préparé des émulsions "huile dans eau" de faible concentration en phase dispersée, avec l'appareillage représenté figure 1. La phase aqueuse est la phase continue ; elle contient des émulsifiants. Le potentiel critique de pulvérisation et la taille des gouttes diminuent quand la tension superficielle décroît. Les émulsions formées sont stables pendant de longues périodes ; elles contiennent au départ 95 % de particules de diamètre supérieur à 10 μ . Une agitation" légère" provoque un éclatement des grosses particules tel qu'au bout de deux jours 98 % des particules ont un rayon compris entre 2 μ et 4 μ .

A. WATANABE |23| et ses collaborateurs ont étudié l'influence de tensio actifs sur le potentiel critique V_c. Celui-ci décroît puis croît avec la concentration en tensioactifs. L'influence des conductivités spécifiques des phases continue et dispersée sur V_c, montre qu'il n' y a émulsification que lorsque la conductivité spécifique de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase continue. Les émulsions formées sont stables, monodispersées. La taille moyenne des gouttes est inférieure à 0,1µ. L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 2.

WACHTEL et LA MER 24 obtiennent des émulsions "huile dans eau" en faisant passer un aérosol chargé monodispersé dans un liquide contenant des surfactants. L'aérosol est émulsifié sans changement appréciable de sa distribution de taille. La vitesse d'émulsification augmente quand les particules sont





FIGURE 2

- 12 -

.

chargées ; elle dépend peu de la taille des particules et de la nature du surfactant.

I-3-2 - Application de la dispersion électrostatique aux transferts liquide-liquide

BAILES, THORNTON et leurs collaborateurs 25 à 29 utilisent le régime "goutte à goutte" de la dispersion électrostatique pour charger la phase dispersée. Celle-ci est introduite par un ajutage dont l'extrémité est au ras de la surface frontale d'une électrode de garde. Cette électrode est connectée à un générateur haute tension. Un plateau à cloches, relié à la terre, constitue l'électrode inférieure (figure 3). Le champ électrique est pratiquement uniforme et les gouttelettes sont accélérées. Leur forme a été filmée à l'aide d'une caméra ultra-rapide ; leur diamètre équivalent a été calculé à partir des images obtenues, il dépend du potentiel, de la distance interélectrodes (figure 4) et du rayon de l'ajûtage. Il n'y a pas de changement d'ordre de grandeur des diamètres équivalents.



- 13 -



FIGURE 3

Pour caractériser le transfert de matière les nombres d'unités de transfert ont été déterminés pour le système n-heptane furfural ; ils augmentent sensiblement avec la différence de potentiel appliquée (figure 5).



paramètre hauteur cellule

Des corrélations ont été précisées entre la charge des gouttelettes et leurs tailles.

L'amélioration des transferts de masse est attribuée à l'oscillation des gouttelettes ; celle-ci est accompagnée d'une homogénéisation rapide du liquide à l'intérieur des gouttes.

Ceci a pour effet d'augmenter la contribution du terme de diffusion turbulente dans l'équation du flux :

$$J = - (D + \lambda) \frac{\partial C}{\partial x}$$

où D est le coefficient de diffusion moléculaire et λ le coefficient de diffusion turbulente.

CONCLUSION :

Nous avons présenté les résultats obtenus dans la littérature à propos de la dispersion électrostatique d'un liquide dans un gaz.

A notre connaissance la dispersion électrostatique d'un liquide dans un liquide n'a pas été étudiée ; c'est ce que nous ferons au chapitre II.

Puis nous étudierons deux applications potentielles de la "pulvérisation" électrostatique en milieu liquide (chapitre III).

II - DISPERSION ELECTROSTATIQUE D'UN LIQUIDE DANS UN AUTRE LIQUIDE IMMISCIBLE VOLUME ET CHARGE DES GOUTTES

Les auteurs que nous avons cités se sont intéressés à la dispersion électrostatique en milieu gazeux. Nous allons préciser ses caractéristiques en milieu liquide dans ce chapitre, tant au point de vue théorique qu'expérimental, pour le système eau-benzène.

II-1 - Aspects théoriques

Nous étudions d'abord la formation de gouttes à l'extrémité d'un capillaire, en l'absence de champ électrique. Ensuite une différence de potentiel V est appliquée entre le capillaire et une plaque reliée à la terre. Le système étudié est schématisé ci-dessous.



La longueur du capillaire est L, la distance interélectrode d et le rayon de la goutte r.

- 17 -

II-1-1 - Volume des gouttes en absence de champ

Le volume théorique v_0 th des gouttes formées à l'extrémité d'un capillaire est donné par la loi de TATE qui traduit l'équilibre des forces superficielle et de pesanteur soit :

$$2\pi r_e \gamma = v_o^{\text{th}} \Delta \rho g$$

où γ est la tension interfaciale.

Cependant le volume réel de la goutte dépend, non seulement, de la taille du capillaire et de la tension superficielle, mais aussi de la forme de la goutte. Il faut donc introduire un facteur correctif à v th : k $(\frac{r_e}{l})$ où l est une dimension linéaire de la goutte |30|. Le terme l peut être remplacé par la racine cubique du volume de la goutte. Les facteurs correctifs obtenus par HARKINS et BROWN |30| sont compris entre 0,5 et 0,75 (figure 7). Les volumes expérimentaux sont donc inférieurs aux volumes prédits par la loi de TATE et :

$$v_o^{exp} = \frac{2\pi r_e \gamma k}{\Delta \rho g}$$
 en absence de champ.



- 18 -

II-1-2 - Equilibre des forces en présence du champ

A l'extrémité du capillaire l'équilibre des forces s'écrit maintenant :

F = F + F g e

où F, F et F sont respectivement les forces superficielle, de pesanteur et électrique.

En remplaçant ces forces par leur valeur l'équation devient : $2\pi r_e \gamma k = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta \rho g + F_e$

Le volume des gouttes se détachant du capillaire est donc ; en présence du champ :

$$v = v_0 exp - \frac{Fe}{\Delta \rho g}$$

II-1-3 - Calcul de la force électrostatique, volume des gouttes

Pour connaître le volume des gouttes, il faut calculer la force électrostatique F_e . Nous proposons trois modèles pour ce calcul puis nous évaluons le volume et le volume limite des gouttes.

Modèle n° 1 d'après les hypothèses de TAYLOR et VAN DIKE 21

VAN DYKE calcule la force entre un cylindre demi-infini, au potentiel ϕ = V et une plaque reliée à la terre. Le milieu ambiant est l'air. Nous utilisons le même raisonnement en nous plaçant dans un milieu de constante diélectrique relative ε_{b} .



Considérons une densité linéaire de charge $\sigma(x)$ placée à la distance d de la plaque. La méthode des images permet d'obtenir l'expression suivante :

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}} \int_{0}^{L} \sigma(\xi) \left[\frac{1}{((\xi-x)^{2} + r^{2})^{1/2}} - \frac{1}{((\xi+x+2d)^{2} + r^{2})^{1/2}}\right] d\xi = v$$

Après des approximations successives d'ordre :

 $\left(\frac{r}{d}\right)^2$ ou $\left(\frac{r}{L}\right)^2$ et $\frac{1}{\left(\ln \frac{L}{r}\right)^2}$ ou $\frac{1}{\left(\ln \frac{d}{r}\right)^2}$

nous obtenons l'expression suivante pour $\sigma\left(x\right)$:

 $\sigma(\mathbf{x}) \simeq \frac{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} V}{\ln \frac{4\mathbf{x}(\mathbf{x}+2d) (\mathbf{L}-\mathbf{x})}{r^{2} (\mathbf{L}+2d+\mathbf{x})}}$

(voir calcul plus détaillé à l'annexe 3).

En faisant l'hypothèse d'un cylindre demi-infini L $\rightarrow \infty$

$$\sigma(\mathbf{x}) \simeq \frac{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \nabla}{\ln \frac{4\mathbf{x}(\mathbf{x}+2\mathbf{d})}{r^{2}}}$$

La capacité du système est :

$$C = 4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \int_{0}^{\infty} \frac{dx}{\ln \frac{4x (x+2d)}{r^{2}}}$$

et la force électrique calculée grâce à la méthode du déplacement virtuel est :

$$F_e = \frac{1}{2} V^2 \cdot \frac{\partial C}{\partial d}$$

soit :

$$F_{e} = 4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} V^{2} \int_{0}^{\infty} \frac{dx}{(2d+x)\left[\ln\frac{4x(2d+x)}{r^{2}}\right]^{2}}$$

Le dénominateur de cette expression est :
minoré par
$$(2d + x) \left[\ln \frac{4(2d + x)}{r^2}^2 \right]^2$$
 et
majoré par $(d + x) \left[\ln \frac{4(d+x)^2}{r^2} \right]^2$ ce qui permet d'intégrer.

- 20 -

Nous obtenons alors deux expressions limites pour ${\rm F}_{\underline{\ }}$:

$$\frac{\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} V^{2}}{\ln \frac{4d}{r_{e}}} < F_{e} < \frac{\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} V^{2}}{\ln \frac{2d}{r_{e}}}$$

Un encadrement du volume théorique des gouttes en est déduit : $v_o^{exp} = \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_b V^2}{\Delta \rho g \ln \frac{2d}{r_o}} < v^{th} < v_o^{exp} = \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_b V^2}{\Delta \rho g \ln \frac{4d}{r_o}}$

Le volume est donc une fonction croissante de d et décroissante de V.

Modèle n° 2 d'après les hypothèses de THONG et JONES [17]

Ces auteurs, qui travaillent en milieu gazeux, font aussi l'approximation d'une ligne de charge semi-infinie placée à la distance d d'une plaque.

La méthode des images permet d'obtenir les composantes du champ électrique.



Ici la densité linéaire est supposée constante et le potentiel ϕ est obtenu par intégration :

$$\phi = \frac{-\sigma}{4\pi\epsilon_{o}\epsilon_{b}} \ln \frac{\left[r^{2} + (d-x)^{2}\right]^{1/2} + (d-x)}{\left[r^{2} + (d+x)^{2}\right]^{1/2} + (d+x)}$$

- 21 -

Sur le capillaire r = r_e , à son extrémité x = d et ϕ = V

$$V = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}} \ln \frac{(r_{e}^{2} + 4d^{2})^{1/2} + 2d}{r_{e}}$$

De plus, d est très supérieur à ${\tt r}_{\rm e},$ donc l'expression de V peut se simplifier et :

$$\sigma = \frac{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \nabla}{\ln \frac{4d}{r_{o}}}$$

A l'extrémité du capillaire les composantes du champ électrique sont :

$$|\mathbf{E}_{\mathbf{x}}| = |\mathbf{E}_{\mathbf{y}}| = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}\mathbf{r}_{e}} = \frac{V}{\mathbf{r}_{e}\ln\frac{4d}{r_{o}}}$$

et le module du champ est :

$$|\mathbf{E}_{0}| = |\mathbf{E}| = \frac{\sqrt{2} \mathbf{V}}{\mathbf{r}_{e} \ln \frac{4d}{\mathbf{r}_{e}}}$$

ADAMS et PAGE ont déterminé les densités superficielles de charge de gouttes formées à partir d'un plan ou d'un cylindre.

Si σ_{σ} est la densité de la goutte et σ_{s} celle du plan ou du cylindre :

 $\sigma_{g} = \alpha \sigma_{s}$ avec $\alpha = 3$ pour le plan $\alpha = 1,5$ pour le cylindre

La densité superficielle $\sigma_{_{\rm S}}$ est déterminée à partir de la densité linéaire par la formule :

$$\sigma_{s} = \frac{\sigma}{2\pi r_{e}} = \frac{2\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{e}}} = 2\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}|\varepsilon_{x}|$$

d'où :

$$\sigma_{g} = \frac{2\alpha \epsilon_{o} \epsilon_{b} V}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{e}}}$$

 $q = 4\pi r^2 \sigma_g$ et la force électrique agissant sur cette goutte $F_e = q |E_x|$

$$F_{e} = \frac{2\alpha\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V}{r_{e}\ln\frac{4d}{r_{e}}} \quad 4\pi r^{2} \quad \frac{V}{r_{e}\ln\frac{4d}{r_{e}}}$$

donc :

$$F_{e} = 8\alpha\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \left(\frac{r}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{e}}}\right)^{2} V^{2}$$

et le volume de la goutte vérifie l'égalité :

$$v = v_{o}^{exp} - \frac{8\alpha\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}}{\Delta\rho g} \left(\frac{r}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{o}}}\right)^{2} \quad V^{2}$$

Cette équation n'admet pas de solution analytique simple. Ce volume ne peut pas être obtenu directement, il faut d'abord calculer le rayon par un calcul itératif.

Modèle n° 3 d'après les hypothèses de OGATA 20

OGATA considère la goutte à l'extrémité du capillaire comme une demisphère conductrice isolée. Sa charge est :

$$q = \frac{1}{2} CV = 2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_b rV$$

Comme précédemment :

$$F_{e} = q |E_{x}| = 2\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \left(\frac{r}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{e}}}\right) \quad V^{2}$$

et le volume de la goutte est donné par :

$$v^{\text{th}} = v_{o}^{\text{exp}} - \frac{2\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}}{\Delta\rho g} \left(\frac{r}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{e}}}\right) v^{2}$$

le rayon r est obtenu par calcul itératif :

$$r = \frac{v_o^{exp} \Delta \rho g r_e \ln \frac{4d}{r_e}}{2\pi\epsilon_o \epsilon_b} \cdot \frac{1}{v^2} - \frac{2 \Delta \rho g \ln \frac{4d}{r_e}}{3 \epsilon_o \epsilon_b} \frac{1}{v^2} \cdot r^3$$

REMARQUE :

Il semble que OGATA et ses coll. aient mal interprété les résultats de THONG et JONES car leur expression de F est :

$$F_{e} = \frac{2\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}v^{2}}{\ln\frac{4d}{r_{e}}}$$

Ils auraient donc lu r pour r_e dans l'expression de $|E_x|$ ce qui n'est pas très important lorsque le rayon de la goutte est proche de celui du capillaire.

Volume limite des gouttes :

Considérons une goutte chargée, portée au potentiel V_c = potentiel limite avant éclatement, la force interfaciale est alors égale et opposée à la pression électrostatique, ce qui s'écrit en module :

$$\frac{2\gamma}{r} = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_b}$$

Si la goutte est considérée comme un condensateur sphérique de charge q :

$$v_{c} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q}{\epsilon_{b}} r$$
 $\sigma_{g} = \frac{q}{4\pi r^{2}}$

 σ_{α} vaut donc :

$$\sigma_{g} = \varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \quad \frac{v_{c}}{r}$$

d'où : $V_c^2 = \frac{4\gamma r}{\varepsilon_c \varepsilon_b}$

Nous retrouvons ici la limite de RAYLEIGH.

En remplaçant V² par V_c² dans l'expression du volume des gouttes nous pouvons calculer numériquement le rayon critique des gouttes r_c et en déduire leur volume limite v_c = $\frac{4}{3} \pi r_c^3$.

Ce calcul est détaillé à l'annexe 4, dans le cas des hypothèses de TAYLOR - VAN DYKE.

II-1-4 - Charge des gouttes

Hypothèse du condensateur sphérique :

La gouttelette de rayon r, au potentiel V est assimilée à un condensateur sphérique. Sa charge q est proportionnelle au potentiel et au rayon :

 $q = 4\pi\varepsilon_{ob}\varepsilon_{b}rV$

la densité superficielle σ_{α} est :

$$\sigma_{g} = \varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \frac{v}{r}$$

la charge spécifique $rac{q}{m}$ est donnée par l'expression :

$$\frac{q}{m} = 3 \quad \frac{\varepsilon_{o} \varepsilon_{b}}{\rho r^{2}} V$$

Nous pouvons en déduire la charge spécifique maximale d'une goutte, c'est-à-dire celle qu'elle a au potentiel critique V avec :

$$V_{c} = \frac{4\gamma r}{\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}}$$

Cette charge spécifique limite est analogue à la limite de RAYLEIGH, nous la noterons :

$$\left(\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{m}}\right)_{\mathbf{R}}^{*} = \frac{6 \left(\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \gamma\right)^{1/2}}{\rho r^{3/2}}$$

Modèle n° 2

Selon ce modèle la densité superficielle de charge est donnée par la formule :

$$\sigma_{g} = \frac{2\alpha\varepsilon}{r_{e}} \frac{v}{r_{e}} \alpha = 3 \text{ ou } 1,5 \text{ selon que l'on considère que la goutte}$$

se forme à partir d'un plan ou d'un cylindre, la charge q est donc :

$$d = 8\alpha\pi \varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \frac{r^{2}}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{e}}} V$$

elle est encore proportionnelle à la différence de potentiel appliquée.

Analogie avec les courbes électrocapillaires

La réduction de volume des gouttes sous l'action du champ électrique présente une analogie avec les phénomènes électrocapillaires. Cette réduction de volume peut être considérée comme une réduction de la tension interfaciale apparente.

En effet, de même que le volume en absence de champ dépend de la tension interfaciale γ ; nous pouvons considérer que le volume en présence du champ électrique dépend de la même façon de la tension interfaciale apparente γ' .

$$v_{o} = \frac{2\pi r_{e}\gamma k}{\Delta \rho g}$$

$$\mathbf{v} = \frac{2\pi\mathbf{r}_{e} \gamma'\mathbf{k}}{\Delta\rho g} = \mathbf{v}_{o} \frac{\exp}{\rho} - \frac{\mathbf{F}_{e}}{\Delta\rho g} = \frac{2\pi\mathbf{r}_{e}\gamma\mathbf{k}}{\Delta\rho g} - \frac{\mathbf{F}_{e}}{\Delta\rho g}$$

La réduction apparente de tension superficielle est : $\gamma - \gamma'$ avec :

$$\gamma - \gamma' = \frac{F_e}{2\pi r_e k}$$

Soit en utilisant une des expressions limite de F d'après le modèle n° 1 :

$$\gamma' = \gamma - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_b}{2kr_e \ln \frac{4d}{r_e}} \quad V^2$$

Lorsqu'on polarise une électrode au mercure, en appliquant une f-e-m à une cellule électrolytique dont elle fait partie (voir figure suivante), la tension interfaciale varie avec la force de polarisation. Les courbes de tension interfaciale en fonction du potentiel sont les courbes électrocapillaires.



- 26 -

La pente de ces courbes en un point est égale à la densité superficielle de charge sur la goutte de mercure :

$$\sigma_{g} = - \frac{d\gamma'}{dV}$$

Soit par analogie dans notre cas :

$$\sigma_{g} = \frac{\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}}{kr_{e}\ln\frac{4d}{r_{a}}}$$

Cette expression diffère du facteur $\frac{2\alpha}{k}$ de celle obtenue par le modèle n° 2. On verra par la suite que ce facteur est compris selon les valeurs de k et de α entre 3 et 12.

II-2 - Dispositif et méthodes expérimentales

La cellule de dispersion est en polyéthylène; ce qui limite la coalescence des gouttelettes sur les parois. Cette cellule est prolongée, dans sa partie inférieure, par un tuyau silicone dans lequel la phase dispersée est recueillie. Celle-ci est introduite dans la cellule par l'intermédiaire d'une pompe à débit constant, à l'aide d'une aiguille reliée à un générateur électrostatique (SAMES B 8002). La contre électrode est constituée d'une grille reliée à la terre. La différence de potentiel appliquée est mesurée à l'aide d'un voltmètre électronique (KEITHLEY DMM 177). L'introduction dans le circuit de terre d'un électromètre (KEITHLEY 616) et d'un oscilloscope permet de mesurer l'intensité du courant transporté par les gouttelettes. Ce dispositif expérimental est schématisé sur la figure 8.


FIGURE 8

•

II-2-2 - Caractéristiques des produits utilisés

La phase dispersée est de l'eau distillée, la phase continue du benzène saturé en eau. Leurs caractéristiques sont résumées sur le tableau suivant :

	ε	ρ	γ/benzène	х	τ
eau distillée	80	1000kg/m ³	32,5.10 ⁻³ N≁m	$\simeq 10^{-6} \ \Omega^{-1} \ \mathrm{cm}^{-1}$	≃ 10 ⁻⁵ sec
benzène saturé en eau	2,3	880kg/m ³		$\simeq 10^{-14} \ \Omega^{-1} \ \mathrm{cm}^{-1}$	≃ 20 sec

Viscosité dynamique du benzène = 0,65 cp.

Les rayons extérieurs des aiguilles utilisées sont les suivants :

-	aiguille	n°	1	re	=	4,05	.10	т
-	aiguille	n°	0	re	=	7,35	.10	m.
-	aiguille	n°	3	re	=	7,35	.10	m
-	aiguille	n°	5	re	=	12	.10	m
-	aiguille	n°	6	re	=	15	.10	⁴ m
-	aiguille	n°	7	r	=	17	.10	4 m

II-2-3 - Méthodes expérimentales

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer la taille des gouttes pendant le régime de"goutte à goutte" de la dispersion électrostatique. Dans un premier temps, les gouttes ont été formées manuellement, à l'extrémité de l'aiguille, grâce à une microburette à piston. Leur volume est lu sur le vernier de la burette. Puis, pour éviter les erreurs dues à l'intervention d'un opérateur, une pompe à perfusion a été utilisée. Les gouttes ont été comptées, soit directement, soit sur les enregistrements du courant. Le débit étant connu, leur volume est obtenu facilement.

Sur l'écran de l'oscilloscope apparaissent les courbes intensité du courant en fonction du temps. Elles sont photographiées, puis étudiées. Ces courbes sont de deux sortes. Lorsque la période de chute est grande (début du "goutte à goutte"), le courant présente une succession de pics (figure 9). L'intégration



FIGURE 9 - Allure de la courbe d'intensité du courant régime de "goutte à goutte"



FIGURE 10 - Allure de la courbe d'intensité du courant en régime de "pulvérisation" (pulsations)

- 30 -

de ces pics donne la charge des gouttes. Puis lorsque la différence de potentiel augmente, le courant devient continu après une période de pulsations (figure 10). Dans ce cas le rapport de l'intensité sur le débit massique : $\frac{i}{m}$ donne la charge spécifique moyenne des gouttes.

II-3 - Résultats expérimentaux

II-3-1 - Volume des gouttes sans champ électrique

Il s'agit de vérifier que nos facteurs correctifs à la loi de TATE sont compatibles avec ceux obtenus par les auteurs. Le volume expérimental à V = O : v_o^{exp} a été déterminé pour les différentes aiguilles et pour trois débits d'entrée : 13 cm³/h,100 cm³/h,350 cm³/h.Il croît avec le débit. Cette augmentation est surtout sensible pour les aiguilles les plus grosses.

Les volumes théoriques v_0^{th} selon la loi de TATE ont été calculés. Les facteurs correctifs $k = \frac{v_0}{v_0}^{\text{th}}$ (Tableau 1) sont tout à fait comparables à ceux obtenus par HARKINS et BROWN. Ils sont compris dans l'intervalle 0,55-0,85.

On remarque, en outre, que ce facteur correctif k, varie avec le débit pour une même aiguille. Cette évolution n'est pas mentionnée par HARKINS et BROWN qui ont travaillé à débit constant.

II-3-2 - Paramètres modifiant le volume des gouttes chargées :(fig. 11 à 13)

Plusieurs paramètres influent sur le volume des gouttes qui se détachent du capillaire.

Influence de la différence de potentiel V :

Le volume décroît avec la différence de potentiel V. Les courbes ont une allure parabolique. Le tableau suivant fournit un exemple de cette décroissance pour l'aiguille n° 3 ($r_{a} = 7,35.10^{-4}$ m) au débit d'entrée de 100 cm³/h.

Différence de potentiel	Volume
0 kV	0,087 cm ³
1 kV	0,075 cm ³
2 kV	0,04 cm ³
2,5 kV	0,012 cm ³



FIGURE 11 - Comparaison des courbes théoriques d'après le modèle 1 et des points expérimentaux (aiguilles n° 1, 3, 5, 7 ; montage utilisant la micro-burette)



expérimentaux (pompe)

- - - - ·

- 34 -



pour L = 6 cm et L = 3 cm (aiguille n° 7)

Il y a peu de différence entre les courbes obtenues à l'aide de la microburette (fig. 11) et celles obtenues à l'aide de la pompe (fig. 12). L'écart est plus sensible aux potentiels élevés où les volumes sont plus grands dans le cas de la microburette. Ceci semble paradoxal car on pouvait supposer que l'opérateur provoquerait des secousses entraînant une chute prématurée des gouttes, donc des volumes plus faibles.

Influence de la distance interélectrodes d :

Cette influence a été étudiée avec la microburette à piston (fig. 11).

Quand la distance d augmente, pour une même différence de potentiel appliquée V, le volume des gouttes croît. La force électrique diminue.

Le tableau suivant montre les différences de volume enregistrées.

Différence de potentiel	Volume à d = 3 cm	Volume à d = 6 cm
1 kV	0,125 cm ³	0,135 cm ³
2 kV	0,09 cm ³	0,10 cm ³
3 kV	0,04 cm ³	0,05 cm ³

Influence du débit d'entrée (fig. 12)

Le débit d'entrée, dans le domaine étudié, ne semble pas avoir d'influence sur la forme des courbes. Il suffit de faire une translation de Δv_0^{exp} pour passer d'un débit à l'autre, pour la même aiguille.

Comparaison avec les modèles (fig. 11 à 14, tableau 1)

a) Modèle n° 1 : (fig. 11 à 13)

Pour simplifier les figures nous avons tracé les courbes :

$$v^{\text{th}} = v_{o}^{\text{exp}} - \frac{F_{e \text{ moyenne}}}{\Delta \rho q}$$

Leur allure est identique à celle des courbes expérimentales. Pour les mesures faites à la microburette (fig. 11), l'accord avec les points expérimentaux est bon pour les aiguilles n° 1, 5, 7, de rayons extérieurs : $(4.10^{-4} \text{m}; 12.10^{-4} \text{m}; 17.10^{-4} \text{m})$.

Pour les autres aiguilles les volumes expérimentaux sont supérieurs aux volumes calculés.

Pour le montage utilisant la pompe à perfusion, nous avons reporté les courbes aux deux débits extrèmes. Dans le cas des aiguilles fines n° 1, 3, les points expérimentaux sont très voisins des points calculés. Quand le diamètre des aiguilles augmente les volumes calculés deviennent supérieurs aux volumes expérimentaux. La force électrique réelle est supérieure à la force théorique moyenne calculée d'après le modèle.

Il est normal que l'accord entre le calcul et l'expérience soit moins bon pour les aiguilles les plus grosses. En effet, le modèle n° 1 suppose que le rayon extérieur du capillaire r_e soit négligeable devant sa longueur L. Dans toutes ces mesures L était constante et égale à 3 cm, donc quand r_e augmente l'approximation faite par le modèle devient moins juste.

La figure 13 montre que en doublant la longueur immergée de l'aiguille (L = 6 cm) l'accord entre les points théoriques et expérimentaux est amélioré.

b) Modèle n° 2 Modèle n° 3 (fig. 14)

Comparons les courbes expérimentales v = f(V) avec les courbes théoriques calculées à partir des hypothèses de THONG et JONES et de OGATA (Tableau 1).

Le mauvais accord de ces deux modèles avec les résultats expérimentaux est évident : la force électrostatique calculée est très supérieure à celle qui existe réellement. Les volumes calculés sont très inférieurs à ceux que nous avons mesurés.

II-3-3 - Volume limite des gouttes avant la pulvérisation (fig. 1) et 12)

Les calculs du volume limite des gouttes ont été effectués dans le cas des deux dispositifs. Les valeurs limites obtenues sont reportées sous forme de barres sur les courbes théoriques vth = f(V). Elles augmentent avec la taille de l'aiguille.

- 37 -



FIGURE 14 - Comparaison des points expérimentaux et des courbes théoriques selon les modèles 2 et 3

Pour le dispositif expérimental utilisant la microburette, les volumes calculés sont voisins ou légèrement supérieurs au volume minimum lu sur le vernier de la burette. A ce stade du "goutte à goutte" les gouttes se détachent très vite ; l'estimation exacte de leur volume est difficile. Les potentiels limites expérimentaux sont souvent supérieurs à ceux obtenus par le calcul. Les courbes étant décalées vers les potentiels élevés, les potentiels limite sont décalés d'autant.

Lors de l'utilisation de la pompe à perfusion, le comptage direct des gouttelettes aux potentiels élevés est peu précis ou impossible. Les enregistrements dans cette zone ne font en général pas apparaître de pics. Il résulte de ces difficultés expérimentales, que les volumes limites calculés sont égaux ou inférieurs aux derniers volumes mesurés. Dans le cas des faibles débits l'accord entre le calcul et les mesures est bon.

Par exemple, pour l'aiguille n° 7, au débit de 100 cm³/h,le dernier point expérimental est v = 0,032 cm³, V = 3,4 kV. Le calcul nous donne v = 0,025cm³, V = 3,5 kV.

II-3-4 - Charge des gouttes

Les charges des gouttes ont été mesurées selon les méthodes décrites au paragrapheII-2-3. Nous avons tracé sur les figures 15 à 20 l'évolution de la charge et de la charge spécifique, en fonction du potentiel V, pour différentes aiguilles, aux trois débits choisis.

Influence de la différence de potentiel :

La charge croît avec le potentiel (fig. 16, 17). Une seule expérience fait apparaître un maximum (fig. 16). Dans les autres cas, ce maximum n'est pas observé, dans le domaine de différence de potentiel étudié.

Dans un premier temps, la charge spécifique augmente très vite avec V, puis le phénomène se ralentit et les courbes présentent un palier (fig. 17, 18, 19, 20).

- 39 -





 $\underline{FIGURE\ 16}$ - Charge des gouttes en fonction du potentiel.



- 42 -





- 44 -



- 45 -



Influence du débit d'entrée :

Les charges mesurées pendant le régime de "goutte à goutte" sont d'autant plus grandes que le débit est plus élevé. Dans ce régime la charge spécifique semble augmenter, elle aussi, avec le débit. Par contre pendant la "pulvérisation" la charge spécifique décroît quand le débit d'entrée augmente.

Influence de la taille de l'aiguille

Pour les débits d'entrée les plus élevés (100 cm³/het 350 cm³/h) la charge des gouttes est plus grande pour les aiguilles les plus fines. Au faible débit (13 cm³/h)l'influence de la taille de l'aiguille n'a pu être mise en évidence.

Plus la taille des aiguilles augmente, plus les courbes de charge spécifique en fonction du potentiel se décalent vers les potentiels élevés. Cela correspond à l'augmentation du potentiel de pulvérisation avec le rayon de l'aiguille.

Comparaison avec les modèles

Nous avons calculé les densités superficielles de charges expérimentales σ_s^{exp} en divisant la charge par la surface de la goutte, obtenue à partir de son volume. Ce calcul n'a pu être effectué que dans la phase de "goutte à goutte" pendant laquelle la taille des gouttes est connue. Les résultats expérimentaux sont regroupés sur le tableau 2 et les figures 22, 23, 24, 25.

Les courbes théoriques $\sigma_s^{th} = f(V)$ correspondant aux trois modèles ont été tracées dans le cas de l'aiguille n° 1 (fig. 21) en utilisant les valeurs du tableau 2.

Deux de ces courbes sont des droites : celle obtenue par analogie avec les courbes électrocapillaires où :

$$\sigma_{s}^{\text{th}} = \frac{\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}^{v}}{2 \text{ km}} \left[\frac{1}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{e}}} + \frac{1}{r_{e} \ln \frac{2d}{r_{e}}} \right]$$

et celle calculée à l'aide du modèle n° 2 :

où
$$\sigma_{s}^{th} = \frac{2\alpha \varepsilon_{o} \varepsilon_{b} V}{r_{e} \ln \frac{4d}{r_{e}}}$$





- 49 -



FIGURE 24 - Comparaison des points expérimentaux et de la courbe théorique



Les courbes expérimentales ne sont pas des droites. Ces deux modèles ne peuvent donc pas représenter correctement la réalité. Le premier donne une densité superficielle de charge supérieure à celle observée. Le second convient aux faibles potentiels mais donne des résultats trop faibles pour les potentiels plus élevés.

Par contre, les courbes obtenues par le modèle du condensateur sphérique $\sigma_s^{th} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_b^{v} V}{r}$, sont assez voisines des courbes expérimentales dans le cas des débits élevés (fig. 22, 23, 24, 25). Pour le débit le plus petit (à l'exception de l'aiguille n° 1) le modèle donne une densité théorique supérieure à celle calculée d'après les expériences.

Charge spécifique limite des gouttes

 $\left(\frac{q}{m}\right)_{R} = \frac{\frac{6(\varepsilon \varepsilon_{b} \gamma)^{1/2}}{0 \sigma^{3/2}}}{0 \sigma^{3/2}}.$

Les charges spécifiques que nous avons mesurées sont inférieures à cette limite (fig. 26). Plus le potentiel appliqué est élevé plus elles s'en rapprochent. Le tableau suivant montre l'évolution des charges spécifiques théotiques avec le rayon. Le calcul a été fait pour la limite de RAYLEIGH et pour la charge spécifique à l'équilibre selon les hypothèses de VONNEGUT et NEUBAUER.

$$\left(\frac{q}{m}\right)_{eq} = \frac{3\left(\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}\gamma\right)^{1/2}}{\rho r^{3/2}}, \text{ (annexe 2).}$$

1/2

r	(<u>q</u>) m rayleigh C/kg	$\left(\frac{q}{m}\right)_{eq}$ C/kg
1μ	4,89	2,44
10 N	0,15	7,5.10 ⁻²
100 µ	4,9.10 ⁻³	2,45.10 ⁻³
1000 μ	1,5.10-4	0,75.10 ⁻⁴
4000 μ	0,2.10-4	0,1 .10 ⁻⁴

- 52 -



FIGURE 26 - Charge spécifique en fonction du rayon Comparaison avec les points expérimentaux.

- 53 -

CONCLUSION

Les caractéristiques de la dispersion électrostatique de l'eau dans le benzène ont été déterminées. Pendant le régime de "goutte à goutte" le volume des gouttes peut être calculé à priori connaissant le volume à différence de potentiel nulle, le potentiel V, le rayon de l'aiguille et la distance interélectrodes d. Le modèle du condensateur sphérique permet une bonne approche de la charge des gouttes connaissant leur rayon.

Nous n'avons pas mesuré les rayons des gouttes pendant la "pulvérisation". Les résultats obtenus par les auteurs dans l'air sont rassemblés sur la figure suivante.



D'après 19

L'expression de la charge spécifique à l'équilibre fournit une bonne évaluation de la charge spécifique moyenne des gouttes connaissant leur rayon. C'est cette expression que nous utiliserons par la suite pour évaluer le rayon moyen des gouttes connaissant leur charge spécifique moyenne expérimentale.



III - APPLICATIONS DE LA DISPERSION ELECTROSTATIQUE D'UN LIQUIDE DANS UN LIQUIDE <u>A L'EMULSIFICATION ELECTROSTATIQUE</u> ET AUX TRANSFERTS LIQUIDE-LIQUIDE

- 55 -

Les auteurs cités précédemment 22,23,24 ont étudié l'émulsification électrostatique en présence de tensio-actifs ; les émulsions obtenues sont très stables, ce qui n'est pas souhaitable dans le cadre d'une éventuelle application à l'extraction liquide-liquide.

Nous avons donc étudié l'émulsification électrostatique de l'eau dans du gas-oil en l'absence d'agents tensio-actifs, puis le transfert de masse pour le système eau-benzène.

III-1 - Emulsification électrostatique

III-1-1 - Produits - Appareillage - Méthode de dosage

Produits

La phase dispersée est de l'eau distillée. Pour la phase continue nous avons choisi du gas-oil pour moteur diesel. En effet, celui-ci constitue un "point moyen" représentatif des produits pétroliers. Le gas-oil utilisé provient directement de la raffinerie, il est désulfuré et ne contient aucun additif. Ses caractéristiques sont : masse volumique $\rho = 807 \text{ kg/m}^3$

> viscosité dynamique μ = 2,72 cp constante diélectrique $\varepsilon \simeq 2,1$ F/m.

Tension interfaciale/eau = γ = 31 dynes/cm

Appareillage

Le dispositif utilisé est schématisé ci-après :



L'eau est amenée par l'intermédiaire d'une aiguille, (r_e = 0,4 mm) à un débit de l'ordre de 110 cm³/h.Celle-ci est reliée au générateur électrostatique.

Nous avons donné deux formes à l'électrode reliée à la terre. La première est un grillage cylindrique disposé parallèlement à l'axe de l'aiguille. La seconde, une grille circulaire plane disposée perpendiculairement à l'aiguille. Dans les deux cas, la distance interélectrodes est d = 3 cm.

Méthode expérimentale

L'eau est pulvérisée dans le fuel à l'extrémité de l'aiguille. Une émulsion est formée, dans laquelle les plus grosses gouttes décantent rapidement. Cette émulsion est caractérisée par sa concentration en eau.

Pour mesurer cette concentration, nous avons utilisé la méthode de dosage mise au point par P. VEDEL |32|. Il s'agit d'un dosage par absorption infrarouge. Le spectrophotomètre (PERKIN-ELMER) est à double faisceau. La cuve mesure contient l'émulsion et la quantité nécessaire de méthyléthylcétone (MEC) pour homogénéiser les deux phases. La cuve de référence contient du gas-oil saturé en eau et la même quantité de MEC de la même qualité. Le dosage est fait à 3550 cm⁻¹, nombre d'onde caractéristique de la liaison O-H de l'eau. Les cuves ont une épaisseur de 2 mm. Les étalons sont préparés en ajoutant des quantités connues d'eau distillée dans un mélange constitué de $\frac{2}{3}$ en poids de gas-oil saturé en eau et $\frac{1}{3}$ en poids de MEC. La référence est un mélange de $\frac{2}{3}$ gas-oil et $\frac{1}{3}$ MEC.

La courbe d'étalonnage est une droite. Elle est estimée par la méthode des moindres carrés.

La concentration est donnée par la formule : $C_{ppm} = 2273 \text{ Log } \frac{I_o}{I}$ (fig. 27).

La détection limite dépend du "bruit" dû à l'électronique et de l'épaisseur des cuves. Elle peut être estimée à 20 ppm poids d'eau. Jusqu'à 50 ppm nous ne pouvons faire que des estimations. Au-dessus de 100 ppm la précision est de 10 %. La reproductibilité est bonne si l'on prend la précaution de vérifier la ligne de base avant chaque mesure et d'éviter tout contact entre la MEC (très hydrophile) et l'air ambiant chargé d'humidité.

III-2-1 - Résultats - Interprétation des résultats

Résultats expérimentaux

Deux sortes d'expériences ont été effectuées. D'une part nous avons injecté une grande quantité d'eau dans le fuel (10 % du volume de fuel) sous un potentiel de 20 kV. Des prélèvements successifs ont été faits au cours du temps après suppression de la tension.

D'autre part une quantité d'eau plus faible (0,3 % et 3 % du volume du fuel) a été injectée ; puis nous avons laissé décanter les grosses gouttes pendant 1 à 2 minutes et nous avons dosé globalement l'eau restant en suspension.

Dans la première série d'expériences, les résultats sont très dispersés et non reproductibles. Nous avons obtenu des concentrations en eau émulsifiée jusqu'à 500 ppm, ce qui montre qu'il y a décantation en continu.

Dans la seconde série de mesures, les concentrations obtenues sont très faibles (inférieures à 200 ppm), souvent de l'ordre de la limite de détection, et très dispersées.

- 57 -



 $C = 2273 \text{ Log } \frac{I_0}{I} - 15,75.$

Interprétation des résultats

Le résultat de ces expériences est en accord avec les conclusions du chapitre précédent.

En effet le gas-oil a des caractéristiques de constante diélectrique et de tension interfaciale voisines de celles du benzène. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que leur comportement vis-à-vis de la dispersion électrostatique est similaire.

Nous en déduisons, connaissant le potentiel V, et le débit : la charge spécifique (fig. 17), le rayon limite des gouttes d'après l'expression de $(\frac{q}{m})_{R}$ et le rayon moyen des gouttes à l'équilibre d'après $(\frac{q}{m})_{m \ eq}$. Nous avons calculé les temps de décantation des gouttes en l'absence de champ électrique (§ IV-2-3). Les résultats obtenus pour l'aiguille n° 1 ($r_{e} = 4,05.10^{-4}$ m) au débit de 110 cc/h sont résumés sur le tableau suivant.

$$\frac{q}{m} \exp = 5.10-3 \text{ C/kg}$$

rayon des gouttes	Temps de décantation		
pour $\frac{q}{m} \exp = 5.10^{-3} C/kg$	sans champ	avec le champ	
limite : 100µ	35 sec.	< 35 sec.	
à l'équilibre : 50µ	2 min.	< 2 min.	

La présence du champ électrique et la coalescence des gouttes entre elles accélèrent leur chute ; donc après un temps d'attente de une minute presque toutes les gouttes ont décanté, ce qui explique les faibles concentrations mesurées. La dispersion des valeurs vient du fait que nous mesurons en quelque sorte le "bruit de fond" du phénomène.

Lors de ces expériences nous avons effectué deux opérations successives : mélange grâce à la dispersion électrostatique puis, décantation des gouttes obtenues. Nous nous sommes ensuite intéressé aux transferts de matière dans le mélangeur-décanteur ainsi obtenu. La phase continue utilisée est alors du benzène saturé en eau : produit mieux défini que le gas-oil.

- 59 -

III-2 - Transfert de masse liquide-liquide

III-2-1 - Produits - Appareillage - Méthodes expérimentales

Produits-Appareillage

Comme précédemment la phase dispersée est de l'eau distillée ; la phase continue du benzène saturé en eau. L'appareillage est celui décrit au chapitre II (fig. 8), dans lequel nous avons remplacé la grille par un anneau pour éviter la coalescence sur celle-ci. Cet anneau en acier inoxydable a 3 cm de diamètre. L'eau qui a décanté est prélevée à l'aide d'une seringue à travers un tuyau silicone. On supprime ainsi le risque de prélever aussi du benzène. Puis le benzène qui a transféré dans l'eau est dosé. La dispersion électrostatique s'effectuant d'une façon identique quel que soit le rayon de l'aiguille, nous avons utilisé un nombre d'aiguilles plus réduit qu'au chapitre II.

Dosage du benzène dans l'eau

Le benzène est dosé par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet (λ = 260 nm) dans un spectrophotomètre double faisceau PERKIN-ELMER. Les cellules ont une épaisseur de 2 mm. La cellule de référence contient de l'eau pure.

En appelant C la concentration de benzène dans l'eau recueillie et C_S , la concentration limite de solubilité du benzène dans l'eau, l'efficacité globale de transfert E se définit par :

$$E = \frac{C}{C_{S}} (C_{S} \text{ est de l'ordre de 1000 ppm}).$$

Elle peut être également exprimée en fonction des densités optiques D et D_g .

 $E = \frac{D}{D_S}$ à la condition que la courbe d'étalonnage soit une droite. C'est ce que nous avons vérifié sur la figure 28. La solution "mère" de concentration C_S a été préparée en agitant longuement de l'eau avec du benzène dans une ampoule à décanter. Pour éviter la présence de micro-gouttes de benzène nous avons laissé décanter plusieurs jours. Les solutions étalons et les dosages ont été effectués ensuite le plus rapidement possible.





- 61 -
III-2-2 - Evolution de l'efficacité de transfert E avec la différence de potentiel appliquée V

Le transfert est caractérisé par l'efficacité de transfert E définie précédemment. Nous avons tracé les courbes de E en fonction du potentiel V.

Pour un débit d'entrée de la phase dispersée constant et à distance d constante, l'efficacité globale de transfert croît avec V (fig. 29). Cette augmentation correspond à la diminution de taille des gouttelettes, qui, pour un même volume de phase dispersée, provoque une augmentation de l'aire interfaciale.

Pendant le régime de "goutte à goutte" les phénomènes sont similaires à ceux décrits par BAILES et THORNTON 25, cependant pour des tailles de gouttes identiques, la différence de potentiel appliquée dans notre cellule est plus faible. Cela est dû au fait que, contrairement à ces auteurs notre champ électrique n'est pas uniforme et atteint des valeurs intenses au voisinage de l'extrémité de l'aiguille (effet de pointe).

Après ce premier régime "goutte à goutte" il y a vers 5 kV formation de deux jets de gouttelettes puis de plusieurs : c'est la "pulvérisation". Elle se produit pour une différence de potentiel inférieure à celle nécessaire en champ uniforme (environ 7,5 kV au lieu de 15 kV pour une même distance interélectrodes). Entre 5 kV et 10 kV l'efficacité continue à croître. Un palier est atteint vers 10 kV et l'efficacité de transfert est voisine de 1 pour 15 kV. Le tableau ci-dessous résume l'évolution de l'efficacité de transfert avec V.

Potentiel appliqué V	Efficacité de transfert E	
O kV	0,3	
5 kV	0,7	
10 kV	0,9	
15 kV	0,95	







FIGURE 29b - Influence de la distance inter-électrodes d sur l'efficacité de transfert E.



FIGURE 29 c = Influence du débit d'entrée et du diamètre de l'aiguille sur l'efficacité de transfert E.

FIGURE 29 - Influence de divers paramètres sur l'efficacité de transfert aig. n° 0 $r_e = 7,35.10^{-1} \text{m}$ (section oblique) aig. n° 3 $r_e = 7,35.10^{-1} \text{m}$ aig. n° 7 $r_e = 17.10^{-1} \text{m}$

1









FIGURE 30

Influence de certains paramètres sur l'efficacité de transfert. aig. n° 0 $r_e = 7,35.10^{-4} m$ (section oblique) aig. n° 3 $r_e = 7.35.10^{-4} m$ III-2-3 - Influence de certains paramètres sur l'efficacité de transfert

a) Influence de la distance d (fig. 29b)

L'efficacité globale de transfert diminue lorsque l'on augmente la distance interélectrode d (fig. 29b). La taille des gouttes est alors légèrement augmentée (fig. 11), donc, à volume égal, l'aire interfaciale diminue puisque le nombre de gouttes diminue. Les gouttes sont accélérées moins fort sur une distance plus grande.

La diminution du champ électrique due à l'accroissement de la distance d, n'est pas compensée par l'allongement de la hauteur de chute totale H qui en résulte. (Pour d = 3 cm, H = 16 cm ; pour d = 6 cm, H = 19 cm).

b) Influence du débit d'entrée de la phase dispersée (fig. 29c) :

L'efficacité globale de transfert décroît quand le débit augmente. Nous avons vu, en effet (fig. 12) que le volume des gouttes augmente alors, ce qui conduit à une diminution de l'aire interfaciale et du temps de contact.

c) Influence de la taille et de la géométrie de l'aiguille (fig. 29c, 30a)

Le diamètre de l'aiguille n'a d'influence que pour les débits élevés (fig. 29c). Les efficacités globales de transfert sont alors plus faibles pour les aiguilles les plus grosses.

Les variations de l'efficacité de transfert imputables aux différentes géométries de l'extrémité de l'aiguille (section droite ou section oblique) n'apparaissent que pour les faibles différences de potentiel (fig. 30a). Nous pouvons les attribuer à une augmentation de l'effet de pointe dans le cas de l'aiguille biseautée : le champ à l'extrémité du capillaire est plus intense, les gouttes sont plus petites ; l'aire interfaciale, à volume égal, est plus grande donc l'efficacité de transfert est supérieure.

d) Influence de la hauteur de chute H (fig. 30b)

Lorsqu'on augmente la hauteur de chute H, on améliore le transfert. Ceci indique qu'une partie des transferts s'effectue dans la région non soumise au champ. Lorsque H croît le temps de contact augmente. L'influence de la hauteur de chute H est plus faible pour les aiguilles les plus grosses.

Les variations de l'efficacité de transfert avec les divers paramètres sont résumées sur le tableau suivant :

paramètre	variation du paramètre	variation de E	
d	d N		
débit 🦯		Ŕ	
re	7	Ľ	
н		7	

III-2-4 - Nombre d'unités de transfert. Hauteur d'une unité de transfert

Par analogie avec l'étude des transferts de matière dans les réacteurs traditionnels, nous allons définir pour notre cellule un nombre d'unités de transfert : (NUT) et une hauteur d'unité de transfert : (HUT) cell.

Le nombre d'unités de transfert (NUT)_{cell} est pour le système étudié égal à (NUT)_{cell} = - Log (1-E). La hauteur d'une unité de transfert (HUT)_{cell} est le rapport de la hauteur de chute totale sur le nombre d'unités de transfert : $(HUT)_{cell} = \frac{H}{(NUT)}$.

La figure 31 met en évidence l'augmentation importante du nombre d'unités de transfert avec le potentiel appliqué. Au débit de $100 \text{ cm}^3/\text{h}$ le nombre d'unités de transfert est multiplié par 8 à 10 kV. Inversement la hauteur d'une unité de transfert décroît très rapidement avec le potentiel (fig. 32). A 5 kV on observe une chute de 50 % de la hauteur d'une unité de transfert.

Le tableau suivant résume les variations de la hauteur de l'unité de transfert avec les divers paramètres.



FIGURE 31 - Influence du débit sur le nombre d'unités de transfert.

1





- 68 -

	n° 3 : r _e = 7,35	.10 ⁻⁴ m	$n^{\circ} 7 : r_{e} = 17.10^{-4} m$	
V	100 cm ³ /h	800 cm ³ /h	1000 cm ³ /h	800 cm ³ /h
O kV	45 cm	45 cm	45 cm	75 cm
5 kV	15 cm	35 cm	15 cm	50 cm
10 kV	8 cm	22 cm	8 cm	30 cm

III-3 - Conclusion

Sous l'angle des transferts liquide-liquide l'emploi de champ électrique non uniforme permet une "pulvérisation"à des différences de potentiel inférieures à celle nécessaire en champ uniforme. La "pulvérisation" provoque une augmentation de l'aire interfaciale pour un même volume de phase dispersée, elle crée une agitation importante au sein du liquide et augmente la diffusivité turbulente.

En résumé l'emploi de la "pulvérisation" électrostatique se traduit :

- par une augmentation très rapide du nombre d'unités de transfert (multiplié par 2 au maximum dans le montage de BAILES et THORNTON, par 15 au maximum dans notre cas). Il en résulte une diminution très importante de la hauteur d'une unité de transfert. On atteint ainsi des efficacités voisines de l'unité pour des hauteurs de transfert de quelques centimètres.

- 69 -



IV - CARACTERISATION DES PHENOMENES INTERVENANT

DANS LES TRANSFERTS LIQUIDE-LIQUIDE

Nous avons donné des explications qualitatives de l'influence des divers paramètres sur l'efficacité de transfert. Ces paramètres peuvent être ramenés à des différences de taille et de charge de gouttes. C'est pourquoi nous allons préciser les variations de l'efficacité de transfert en fonction de ces deux caractéristiques des gouttes dans le cas du système eau-benzène.

IV-1 - Rappels de résultats connus sur les transferts

IV-1-1 - Calcul de l'efficacité de transfert dans le cas d'une goutte (35)

Soit une goutte sphérique de rayon R, à la surface de laquelle la concentration du constituant transféré est égale à C_i. Le transfert s'effectue vers l'intérieur de la goutte. Le système a une symétrie sphérique et le bilan matière s'écrit de façon classique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{r^2} - \frac{\partial (r^2 N)}{\partial r} = 0$$

où N est le flux massique du constituant transféré.

Si l'on néglige la convection cette équation devient :(voir annexe 5 pour un calcul détaillé) :

 $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \quad \frac{\partial}{\partial r} \quad (r^2 \quad \frac{\partial C}{\partial r}) \quad \text{où } D \text{ est le coefficient de diffusion moléculaire.}$

En introduisant la concentration réduite : $\xi = \frac{C - C_{i}}{C_{o} - C_{i}}$ où C_i est la concentration à l'interface

et en faisant le changement de variable :

 $u = r\xi$

on obtient l'équation :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}$$

dont la solution est :

$$u(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2R}{\pi} \frac{(-1)^{n+1}}{n} e^{-D\omega_n^2 t} \sin \omega_n r$$

avec :

$$\omega_{\rm n} = \frac{n\pi}{R}$$
 avec n entier.

La concentration réduite moyenne :

$$\overline{\xi} = 1 - E$$
 en est déduite où $E = \frac{C}{C_S}$
 $\overline{\xi} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2}$ e $-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}$

L'efficacité globale de transfert E dans une goutte s'écrit donc : $E = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{R^2}}$

IV-1-2 - Coefficients de transfert 36

La variation de la concentration dans un volume v de phase dispersée est donnée d'une manière générale par :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{S}{v} K (C_{i} - C)$$

où S est la surface d'échange et K le coefficient de transfert de masse.

Ce qui s'écrit dans notre cas : $\frac{dC}{dt} = \frac{S}{v} K (C_s - C)$

ou encore :

$$dt = \frac{v}{SK} \cdot \frac{dC}{C_S - C}$$

En intégrant entre O et C nous obtenons :

$$t = -\frac{v}{S.K} \quad \log \frac{C_S - C}{C_S}$$

L'expression $\frac{v}{S.K}$ possède la dimension d'un temps, elle est quelquefois appellée durée d'une unité de transfert : DUT.

 $\begin{array}{c} C_{\rm S} \ - \ C \\ {\rm L'expression} \ - \ {\rm Log} \ \frac{C_{\rm S} \ - \ C}{C_{\rm S}} \\ {\rm d'unit\acute{e}s} \ {\rm de \ transfert} \ : \ {\rm NUT.} \end{array} \qquad {\rm est \ un \ nombre \ sans \ dimension \ appellé \ sans \ dimension \ appellé \ nombre \ sans \ dimension \ appellé \ nombre \ sans \ dimension \ appellé \ nombre \ sans \ dimension \ appellé \ sans \ sans \ dimension \ sans \ dimension \ sans \ sans \ dimension \ appellé \ sans \ appellé \ sans \ appelle \ appelle \ sans \ appelle \ appelle \ appelle \ sans \ appelle \ appelle$

La durée totale du transfert t est donnée par le produit : DUT . NUT = t.

Le coefficient de transfert K, encore nommé coefficient de facilité, traduit la facilité avec laquelle le transfert s'effectue :

$$K = -\frac{v}{S.t} \log \frac{C_{S} - C}{C_{S}}$$
$$K = -\frac{v}{S.t} \log(1 - E)$$

Le nombre d'unités de transfert NUT est obtenu directement connaissant l'efficacité de transfert E :

$$NUT = - Log (1-E)$$

Pour calculer les efficacités de transfert théoriques E ou les coefficients de transfert K, il est indispensable de déterminer les temps de contact. C'est ce qui est fait dans le paragraphe suivant.

IV-2 - Notions théoriques pour le calcul des vitesses de chute des gouttes pendant la pulvérisation

Nous avons vu que le temps de contact était la somme du temps de formation, du temps de chute, du temps de coalescence. Les temps de formation seront déterminés ou estimés espérimentalement. Il n'est pas possible de mesurer les temps de chute des gouttes fines ; il faut donc les calculer connaissant la vitesse de chute des gouttes.

- 73 -

IV-2-1 - Forces s'exerçant sur une goutte

Les forces agissant sur une goutte soumise à un champ électrique $\check{\mathsf{E}}$ sont nombreuses ; ce sont :

La force d'électrophorèse F_e :

Elle n'existe que si la goutte a une charge nette q.

 $\vec{F}_{e} = q\vec{E}$

Dans notre cas la charge est négative le mouvement se fait vers l'électrode à la masse : (grille).

La force de diélectrophorèse
$$\vec{F}_d$$

Si le champ est non uniforme et si la goutte est polarisée sous l'action du champ.

Soit v le volume de la goutte, α sa polarisabilité, $\mathcal{U} = \alpha v \stackrel{+}{E}$ son moment dipolaire. α dépend de la forme du champ, des constantes diélectriques des deux milieux et de la forme de la goutte :

->

$$\vec{F}_{d} = \alpha v \Sigma (\vec{E}_{i} \cdot \frac{\partial \vec{E}_{i}}{\partial x_{i}}) \cdot \vec{i}$$

ce qui s'écrit :

$$\dot{\vec{F}}_{d} = \frac{1}{2} \alpha v \text{ grad } E^{2}$$

 \vec{F}_d tend à entraîner les gouttes vers les régions du plus haut gradient de champ. C'est ce type de forces qui provoque la déformation des gouttes qui ont coalescé sur la grille et s'y sont déchargées. Ces gouttes sont étirées en direction de l'aiguille.

La force de pesanteur
$$\vec{F}_g$$

 $F_g = v \ \Delta \rho \vec{g} = -\frac{4}{3} \ \pi r^3 \ \Delta \rho \vec{g}$

où $\Delta\rho$ est la différence des masses volumiques des deux liquides.

La force résistante F_{r}

Elle s'oppose au mouvement d'une goutte de rayon $\, r \,$ animée de la $\stackrel{\rightarrow}{}\, vitesse u \,$ et a pour expression générale :

$$F_r = \frac{CS \rho_2 u^2}{2}$$

où C est le coefficient de friction et ρ_2 la masse volumique de la phase dispersée.

Le coefficient de friction dépend de la nature de la particule, des caractéristiques des deux milieux et des conditions dans lesquelles s'effectue le mouvement (37,38).

L'action de ces forces sur la goutte est résumée sur la figure suivante dans le cas où le champ est non uniforme.



direction du champ électrique È

4-2-2 - Cas des particules rigides sphériques

On distingue différents régimes suivant la valeur du nombre de Reynolds : $R_e = \frac{2ur}{v_1}$ où v_1 est la viscosité cinématique de la phase continue. Ces notions connues sont résumées dans le tableau ci-après :

- 75 -

Re	R _e < 0,3	0,3 < R _e < 1000	> 1000
Régime	Régime de Stockes	Régime intermédiaire	Régime de Newton
Coefficient de friction C	$C = \frac{24}{R_e}$	$C = \frac{18,5}{R_{e}0,6}$	C = 0,44

IV-2-3 - Cas des gouttes dans un liquide

R_e < 1

Lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à l'unité (R_e < 1), la loi de STOCKES a été modifiée par RYBCZINSKI et HADAMARD pour tenir compte de la déformation des gouttes :

$$F_{r} = 6\pi \ \mu_{1} \quad \frac{3\mu_{2} + 2\mu_{1}}{3(\mu_{1} + \mu_{2})} \quad r \quad u$$

La vitesse limite de décantation en absence de champ électrique est alors :

$$u = \frac{2}{9} \frac{\Delta \rho g}{\mu_1} \frac{3(\mu_1 + \mu_2)}{3 \mu_2 + 2\mu_1} r^2$$

 $R_e > 1$

Lorsque le nombre de Reynolds est supérieur à l'unité, il n'existe, à notre connaissance aucune expression reliant le coefficient de friction aux caractéristiques du système. Par contre de nombreuses corrélations entre ces caractéristiques et la vitesse de chute des gouttes à l'équilibre, ont été publiées. Les gouttes ne sont soumises qu'à l'action de la pesanteur. Ces corrélations ne peuvent donc pas être utilisées dans notre cas, car nous introduisons une force supplémentaire, celle due au champ électrique. Nous devons donc faire certaines hypothèses pour calculer la vitesse de chute des gouttes.

IV-2-4 - Hypothèses

Toutes ces hypothèses sont valables pendant la "pulvérisation" où les gouttes sont très fines.

Dans la région soumise au champ électrique :

Nous supposerons :

- que les gouttes se comportent comme des sphères rigides :

$$C = \frac{18,5}{R_e}^{0,6}$$

- qu'elles atteignent leur vitesse limite rapidement.

- que le champ électrique est uniforme à l'exception du voisinage des électrodes.

- que la diélectrophorèse peut être négligée.

Dans la région non soumise au champ :

Nous supposerons :

 que la vitesse des gouttes devient suffisamment faible pour que le nombre de Reynolds soit inférieur à 1, ce qui est justifié par les résultats expérimentaux. Nous utiliserons alors la formule :

$$F_{r} = 6\pi\mu_{1} \frac{3\mu_{2} + 2\mu_{1}}{3(\mu_{1} + \mu_{2})} ru$$

IV-2-5 - Vitesse de chute des gouttes

Dans la région soumise au champ électrique l'équilibre des forces s'écrit :

$$qE + \Delta \rho gv = \frac{C \pi r^2}{2} \rho_2 \qquad u_d^2$$

avec : $C = \frac{18,5}{R_e}$ la vitesse à la distance d de l'extrémité de l'aiguille est : $u_d = \begin{bmatrix} (\Delta \rho gv + qE) & (\frac{R_e}{u_d})^2 & 10^{-3} \\ \hline 29,06 r^2 \end{bmatrix}^{0,71}$

Dans la région non soumise au champ électrique, la vitesse initiale à t = oest u_d = u. L'équation différentielle qui régit la vitesse de la goutte est :

$$\Delta \rho g v - K' r u = \rho_2 v \frac{d v}{d t}$$
$$K' = 6\pi \mu_1 \frac{3\mu_2 + 2\mu_1}{3(\mu_1 + \mu_2)}$$

avec

La résolution détaillée de cette équation différentielle est reportée à l'annexe 6 ; elle conduit à l'expression suivante de la vitesse :

$$u = \frac{\Delta \rho g v}{K' r} (1 - e^{-\frac{K' r t}{m}}) + u_{d} e^{-\frac{K' r}{m} t}$$

Lorsque l'exponentielle a une valeur très faible nous retrouvons la vitesse limite de décantation : u = $\frac{\Delta \rho g v}{\kappa' r}$.

Si h est la hauteur de chute, le temps de chute dans cette région est $\frac{H}{11}$ où \overline{u} est la vitesse moyenne :

$$\overline{u} = \frac{1}{t_c} \int_{0}^{t_c} u \, dt.$$

Tous calculs effectués l'expression de u est :

$$\overline{u} = \frac{\Delta \rho g v}{K' r} + (u_{d} - \frac{\Delta \rho g v}{K' r}) \left(\frac{\overline{u}}{K' r} - \frac{\overline{u}}{K' r}\right) e^{-\frac{K' r h}{m \overline{u}}})$$

La valeur numérique de u sera calculée par un calcul itératif à partir des données expérimentales (voir annexe 6).

REMARQUE :

Nous avons calculé la vitesse de chute d'une goutte isolée. Les gouttes étant chargées, elles ont tendance à se repousser et nous négligeons l'effet de leurs interactions sur la vitesse. La vitesse calculée représente la vitesse moyenne des gouttes à un potentiel fixé.

IV-3 - Caractéristiques des gouttes

IV-3-1 - Taille - Charge

Les variations de la taille et de la charge des gouttes avec le potentiel appliqué ont été déterminées (fig. 33 à 36). Nous avons repris le montage utilisé en transfert liquide-liquide, où l'électrode reliée à la terre est un anneau. Les courbes sont similaires à celles obtenues avec la grille. Cependant, à différence de potentiel égale, les gouttes sont un peu





- 30 -





FIGURE 36 - Comparaison des densités superficielles de charges théoriques et expérimentales (anneau)



FIGURE 37 - Evolution du potentiel électrique dans le liquide (anneau)

- 83 -

plus grosses dans le cas présent, et leur densité superficielle de charge est plus faible. Il semble donc que le champ à l'extrémité de l'aiguille soit moins intense.

IV-3-2 - Répartition des niveaux de potentiel entre l'aiguille et l'électrode reliée à la terre

L'allure des courbes de potentiel a été déterminée, en l'absence de phase dispersée, par déplacement d'une électrode au sein du liquide.

L'évolution du potentiel en fonction de la distance par rapport à l'aiguille (fig. 37) fait bien apparaître "l'effet de pointe". Sur les premiers millimètres le potentiel chute très vite (divisé par 2 en 5 mm), puis il décroît linéairement avec V et enfin près de la seconde électrode la diminution s'accélère de nouveau.

Nous n'avons pas constaté de différence entre la répartition des niveaux de potentiel dans le cas de la grille et dans le cas de l'anneau. Par contre, "l'effet de pointe" est plus intense lorsque l'aiguille est plus fine. Le champ à l'origine est plus élevé. Ceci est en accord avec les travaux de THONG et JONES [17].

En conclusion, nous considérons que le potentiel varie linéairement avec la distance dans la masse du liquide. L'accélération des gouttes dues aux variations du champ, près des électrodes, est négligée. Elle est diminuée par l'effet de la diélectrophorèse dans les mêmes régions : la force de diélectrophorèse ralentit les gouttes car elle est dirigée vers l'aiguille.

1V-3-3 - Forces appliquées sur une goutte

La figure 38 montre l'évolution des forces de pesanteur et électrique avec la différence de potentiel appliquée. La force de pesanteur chute rapidement car la taille des gouttes diminue rapidement lorsque le potentiel augmente. La force électrique devient très vite du même ordre de grandeur que la force de pesanteur. Elle présente un maximum (7.10^{-5} N) dans la zone de potentiel correspondant à la fin du "goutte à goutte" ; puis elle atteint un palier pendant la "pulvérisation" (2.10^{-7} N) .



FIGURE 38 - Evolution des forces avec le potentiel (anneau)

IV-3-4 - Temps de formation - Temps de chute des gouttes (fig. 39-40) :

Temps de formation :

Ils ont été mesurés expérimentalement pendant la période de "goutte à goutte". Ils décroissent rapidement quand la différence de potentiel augmente. Pendant la "pulvérisation" la formation des petites gouttes est instantanée. Le transfert de matière qui se produit alors a été négligé.

Temps de chute pendant le "goutte à goutte" :

Ils ont été déterminés expérimentalement. La chute des gouttes a été filmée à 24 images par seconde ; puis le nombre d'images, entre le départ et l'arrivée d'une goutte, a été compté à l'aide d'une visionneuse. Dans la partie soumise au champ électrique les gouttes tombent un peu moins vite qu'en l'absence de champ. Pendant le "goutte à goutte" l'influence de la différence de potentiel appliquée n'apparaît pas.

Temps de chute pendant la pulvérisation :

Ils ont été calculés selon les méthodes exposées précédemment.

Sous champ électrique la décroissance avec le potentiel est lente. Dans la partie non soumise au champ électrique le temps de chute augmente rapidement avec le potentiel : les gouttes très fines décantent très lentement lorsqu'elles ne sont plus sous champ électrique.

IV-3-5 - Vitesses de chute des gouttes (fig. 41,42)

L'évolution des vitesses de chute des gouttes avec le potentiel appliqué est inverse de celle des temps de chute.

En période de "goutte à goutte" les vitesses sont presque constantes. Nous observons peu de variation d'une aiguille à l'autre et pour des débits différents. La vitesse moyenne en "goutte à goutte" est de l'ordre de 0,1m/sec.

Ensuite lorsque la différence de potentiel augmente, la vitesse dans la partie soumise au champ augmente jusqu'à environ 0,5m/sec. La vitesse en l'absence de champ décroît rapidement lorsque la taille des gouttes diminue.

★ Nous appelons partie soumise au champ électrique la portion de cellule située au-dessus de l'anneau.

- 86 -



FIGURE 39 - Temps de chute et temps de formation des gouttes.



FIGURE 40 - Temps de chute et temps de formation des gouttes.

1.1

.





- 89 -



- 90 -

k۷





- 91 -

IV-3-6 - Nombre de Reynolds (fig. 43,44)

En "goutte à goutte", le nombre de Reynolds est voisin de 1000. Dans la région soumise au champ électrique il chute pendant la phase de "pulvérisation". Les valeurs atteintes sont de l'ordre de 30, ce qui est grand pour des gouttes aussi fines. ($R_a < 1$ sans champ).

En l'absence de champ R_e décroît très vite pour devenir inférieur à l'unité en "pulvérisation". Ceci justifie les hypothèses que nous avons faites pour calculer les vitesses de chute des gouttes.

Le tableau suivant résume l'évolution des vitesses et du nombre de Reynolds des gouttes.

	"goutte à goutte" ,		"pulvérisation"	
	sous champ	sans champ	sous champ	sans champ
vitesse	≃ O,1m/sec.	≃ O,1m/sec.	≃ 0,5m/sec.	×.
Re	≃ 1000	≃ 1000	¥ ≈ 30	$\simeq 10^{-2}$

IV-4 - Caractérisation des transferts

IV-4-1 - Efficacités globales de transfert

Résultats expérimentaux

L'évolution de l'efficacité de transfert en fonction du potentiel est identique à celle décrite au chapitre 3 (figures 45, 46, 47, 48). Nous remarquons cependant la présence d'un minimum vers la fin de la phase de "goutte à goutte" ($V \simeq 3$ ou 4 kV).

Aucune influence sensible de la densité de charge sur l'efficacité de transfert n'a pu être mise en évidence dans la phase de "goutte à goutte".

Sur la figure 49 nous avons tracé le nombre d'unités de transfert pour notre cellule et la hauteur d'une unité de transfert en fonction du potentiel appliqué. Comme cela a déjà été noté au chapitre précédent le gain en



FIGURE 44 - Evolution du nombre de Reynclds avec le potentiel.

nombre d'unités de transfert est très important (x 10), de même que la diminution de la hauteur d'une unité de transfert (x $\frac{1}{10}$).

Comparaison avec les efficacités de transfert calculées

Pendant la formation des gouttes le modèle exposé au paragraphe IV-1-1 conduit à des difficultés de traitement. En effet le rayon R dépend du temps et l'on ne peut plus résoudre l'équation différentielle en séparant les variables (annexe 5). On peut tourner cette difficulté en encadrant l'efficacité de transfert réelle par deux valeurs extrèmes : E_{fmax} correspondant au transfert pour une goutte de rayon minimum $R = r_i$ rayon intérieur du capillaire ; E_{fmin} correspondant au transfert sur une goutte de rayon maximum $R = R_{exp}$.

$$1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e \qquad - \frac{n^2 \pi^2 Dt_f}{R^2} e_{exp} < E_{exp} < 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e \qquad - \frac{n^2 \pi^2 Dt_f}{r_i^2}$$

Le tableau suivant regroupe les calculs effectués pour l'aiguille n° 7 (r = 1,35.10⁻³ m) à 13 cm³/h :

V	E f max	E _{f min}	^E f moy	E _{fSm}
0 kV	0,49	0,24	0,36	0,28
1,3 kV	0,47	0,24	0,35	0,28
2,2 kV	0,44	0,24	0,34	0,27
3,4 kV	0,26	0,20	0,23	0,20

Nous avons calculé aussi l'efficacité de transfert virtuelle qui correspondrait à un rayon moyen R = $\frac{Sm}{4\pi}$; où S_m est la surface moyenne de la goutte pendant sa formation (S_m = $(36\pi v^2)^{1/3} \frac{3}{5} t_f^{2/3}$).

En conclusion dans la période de "goutte à goutte" l'efficacité de transfert de formation sera approchée par $E_{f moy}$. En régime de "pulvérisation" les temps de formation étant très faibles, le transfert pendant la formation est négligé.

- 94 -

Pendant la chute des gouttes le modèle théorique est applicable, mais il faut tenir compte du transfert effectué lors de la formation des gouttes.

Au début de la chute de la goutte la concentration en benzène à l'intérieur de celle-ci n'est pas nulle.

 $C_{c} = E_{f} C_{s}$ où E_{f} est l'efficacité de transfert de formation.

Au début de la chute des gouttes prenons donc comme conditions initiales :

$$t = 0$$
 $C_{o} \neq 0$ $C_{o} = E_{f}C_{s}$

$$\overline{\xi}_{ch} = \frac{C_{ch} - C_{s}}{C_{o} - C_{s}} = \frac{C_{ch} - C_{s}}{(E_{f} - 1)C_{s}}$$

pendant la chute.

Donc :

avec : ξ_{ch} (o,r) = 1

 $\xi_{\rm ch}$ (t,R) = 1

 $\overline{\xi}_{ch} = \frac{1}{1 - E_{f}} (1 - E_{ch})$

Le raisonnement mathématique effectué au § IV-1-1 reste donc valable $\frac{n^2 \pi^2 Dt_{ch}}{- \frac{n^2 \pi^2 Dt_{ch}}{- \frac$

et :

$$\overline{\xi}_{ch} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t_c}{R^2}}$$

Donc l'efficacité de transfert dans une goutte après la chute est : $E_{th} = 1 - (1 - E_f) \overline{\xi}_{ch}$

Les efficacités de transfert théoriques ainsi calculées sont supérieures ou semblables à celles que nous avons mesurées (fig. 45 à 48).

En période de "pulvérisation" le modèle fournit une meilleure approche de la réalité qu'en "goutte à goutte". Malgré les hypothèses faites et en raison de l'incertitude de mesure, les efficacités théoriques permettent une

- 95 -





- 98 -












- 99 -



FIGURE 49 - Evolution du nombre d'unités de transfert et de la hauteur d'une unité de transfert avec le potentiel.

évaluation intéressante des transferts.

IV-4-2 - Evolution du coefficient de transfert global avec le potentiel appliqué (fig. 50).

Les courbes présentent un maximum qui se situe au début du régime de "pulvérisation". Pour les expériences réalisées l'augmentation maximale du coefficient de transfert global varie d'un facteur 2 à un facteur 8, selon le rayon de l'aiguille et le débit d'entrée de la phase dispersée. Ensuite, quand le potentiel croît, le coefficient de transfert diminue.

En fait, en régime de pulvérisation, les temps de décantation dans la cellule sont très grands (jusqu'à 100 sec.) ; ils sont supérieurs aux temps nécessaires pour saturer en benzène les gouttes d'eau qui sont alors très petites. C'est ce qui provoque l'importante diminution apparente du coefficient de transfert.

REMARQUE :

Nous n'avons pas tenu compte du transfert de matière pendant la coalescence. En "goutte à goutte" les temps de coalescence sont de l'ordre de la seconde. En "pulvérisation" ils sont difficiles à déterminer, mais de toutes façons très inférieurs aux temps de chute.

IV-5 - Conclusion

La détermination expérimentale ou théorique des vitesses de chute des gouttes nous a permis de calculer des nombres de Reynolds : ils sont de l'ordre de 50 pour des gouttes d'un rayon de 100µ. L'emploi d'un champ électrique, grâce à l'accélération des gouttelettes qu'il provoque, améliore la diffusion turbulente, les coefficients de transfert de la cellule sont augmentés jusqu'à un facteur x 8 dans le cadre de nos essais.

Des efficacités de transfert théoriques ont été calculées; elles sont en assez bon accord avec l'expérience.

- 101 -



CONCLUS ION

La dispersion électrostatique d'un liquide dans un liquide, dans son mode de "pulvérisation" permet d'obtenir des émulsions instables. Le nombre de Reynolds des gouttelettes est très élevé, compte tenu de leur taille ; l'agitation au sein du liquide est très grande. L'augmentation de la différence de potentiel appliquée se traduit par un accroissement important du nombre d'unités de transfert. On atteint ainsi des efficacités de transfert voisines de l'unité pour des hauteurs de transfert de quelques centimètres.

L'emploi de la dispersion électrostatique en extraction liquideliquide pourrait donc être intéressant lorsque de nombreux étages de traitement sont nécessaires ou lorsque les temps de traitement doivent être très courts. De plus, pour des milieux continus peu conducteurs ce procédé a l'avantage d'être peu coûteux en énergie. Cependant le passage au stade industriel, notamment par l'emploi des forts débits qu'il implique, pose de nombreux problèmes non encore résolus.



- <u>ANNEXE 1</u> -

- 105 -

CHARGE SPECIFIQUE DES GOUTTES JETS POLYDISPERSES (OGATA et SHINOHARA 19-20)

Nous supposons que la charge se trouve sur la surface des gouttes. Une goutte "mère" de rayon r_o et de charge q_o se divise en 2 gouttes de rayons r et xr, $_{O}$
x<1 et de charge q₁ et q₂ respectivement.

L'énergie du système après rupture est :

$$E = 4\pi\gamma r^{2} (1 + x^{2}) + \frac{1}{8\pi\varepsilon_{0}} (\frac{q_{1}^{2}}{r^{2}} + \frac{q_{2}^{2}}{xr})$$

Le conservation de la masse et de la charge s'écrit :

$$r_{o}^{3} = r^{3} + x^{3} r^{3}$$

 $q_{o}^{2} = q_{1} + q_{2}$

 $q_2 = xq_1$

o < y ≤ 1

or

donc E devient :

$$E = 4\pi\gamma \frac{r_{o}^{2} (1 + x^{2})}{(1 + x^{3})^{2/3}} + \frac{q_{o}^{2} (1 + x^{3})^{1/3}}{8\pi\varepsilon_{o}r_{o} (1 + x)}$$

Le critère d'instabilité de RAYLEIGH est modifié comme suit : q_0^2 = y . $64\pi^2 \ \epsilon_0 r_0^3 \gamma$

avec

pour

y = 1 la limite de RAYLEIGH est atteinte.

En remplaçant dans l'expression de E on a :

$$E = 4\pi\gamma r_0^2 \frac{(1 + x^2)}{(1 + x^3)^{2/3}} + 2y \frac{(1 + x^3)^{1/3}}{(1 + x)}$$

L'énergie minimum est obtenue pour x = 1 ou :

$$\mathbf{x} = (1 + \frac{1}{y}) \sim \left| \left(\frac{1}{y} + 3 \right) \left(\frac{1}{y} - 1 \right) \right|^{1/2} / 2$$

L'énergie avant division
$$E_b$$
 est :
 $E_b = 4\pi\gamma r_o^2 + \frac{1}{8\pi\varepsilon_o} - \frac{q_o^2}{r}$

soit :

$$E_{b} = 4\pi\gamma r_{0}^{2} (1 + 2\gamma)$$

Le rapport de l'énergie après division E , sur l'énergie avant division ${\rm E}_{\rm b}$ est égal à :

$$\frac{E_{a}}{E_{b}} = \frac{1}{(1+2y)} \left| \frac{1+x^{2}}{(1+x^{3})^{2/3}} + 2y \frac{(1+x^{3})^{1/3}}{1+x} \right|$$

Ce rapport doit être inférieur à 1. Or il est supérieur à 1 pour y < 0,351 et x = 1. Dans ce cas il n'a plus de signification physique.

Donc une goutte pour laquelle y < 0,351 ne peut pas se diviser.

Etudions maintenant une suite de divisions à partir d'une goutte "mère".

Au premier stade nous considérons que la limite de RAYLEIGH est atteinte (y = 1), en remplaçant y par 1 dans l'expression de x nous obtenons x = 1. Donc la goutte se divise symétriquement et :

$$\frac{q^2}{r^3} = \frac{(q_0/2)^2}{r_0^{3/2}} = \frac{1}{2} - \frac{q_0^2}{r_0^3} = \frac{1}{2} \cdot 64 \pi^2 \varepsilon_0 \gamma$$

après la première division y devient égal à $\frac{1}{2}$.

Après la seconde étape de rupture, la goutte se divise asymétriquement, en une grosse goutte et une petite. Seules les petites gouttes se divisent car y des grosses gouttes est toujours inférieur à 0,351.

La figure suivante montre l'évolution de x, y $_{\rm m}$ (gouttes mères) et y $_{\rm F}$ (gouttes filles) avec le nombre d'étapes de division N.



x, \textbf{y}_{m} et \textbf{y}_{F} convergent après la quatrième étape de division. Nous obtenons :

$$x = 0,5$$

$$y_{m} = 0,33$$

$$y_{F} = 0,67$$

Au N^{ième} stade de division :

$$\frac{q^{2}_{N}}{r_{N}^{3}} = y_{N} \quad \frac{q_{0}^{2}}{r_{0}^{3}} = y_{N} \quad (64 \ \pi^{2} \varepsilon_{0} \gamma)$$

$$\frac{q_{N}}{m_{N}} = \frac{q_{N}}{\rho \cdot \frac{4}{3} \ \pi r_{N}^{3}} = \frac{6 \ (y_{N} \ \varepsilon_{0} \gamma)^{1/2}}{\rho \ r_{N}^{3/2}}$$

or

remplaçons \textbf{y}_{N} par \textbf{y}_{m} et $\textbf{y}_{F}^{},$ il vient :

a)
$$\frac{q}{m} = \frac{3,45 \ (\epsilon_{o}\gamma)^{1/2}}{\rho r^{3/2}}$$
 pour les gouttes mères
b)
$$\frac{q}{m} = \frac{4,91 \ (\epsilon_{o}\gamma)^{1/2}}{\rho r^{3/2}}$$
 pour les gouttes filles.

Ces deux valeurs sont inférieures à la limite de RAYLEIGH. La figure suivante compare les points expérimentaux à ces deux équations. Les résultats expérimentaux sont tous inférieurs à la limite de RAYLEIGH ; pour les domaines de conductivité faibles ils sont situés entre les deux limites ci-dessus.



r (10⁶m)

- <u>ANNEXE 2</u> -

- 109 -

CHARGE SPECIFIQUE ET NOMBRE DE GOUTTELETTES DANS L'AIR D'APRES PFEIFER et HENDRICKS [13]

Le phénomène de dispersion est schématisé par la rupture d'un volume v, de charge Q en N particules. Immédiatement après la rupture , les énergies cinétiques sont négligées. L'énergie potentielle est celle de N sphères chargées infiniment loin de l'électrode reliée à la terre. L'énergie libre de surface est proportionnelle à la surface. L'énergie d'interaction entre les particules est négligée. Donc l'énergie d'une particule w_i est la somme de l'énergie électrique w_i^E et de l'énergie de surface w_i^S.

$$w_{i} = w_{i}^{E} + w_{i}^{S}$$
$$w_{i}^{E} = \frac{q_{i}^{2}}{8\pi\varepsilon_{o}r_{i}}$$

 $w_i^S = 4\pi\gamma r_i^2$

S

avec

et

l'énergie totale du système est :

$$W_{N} = \sum_{i=1}^{N} w_{i}.$$

La configuration la plus probable du système est celle pour laquelle l'énergie est minimale. Pour simplifier le traitement mathématique on suppose que les particules ont même charge q, même rayon r et même énergie w - On a donc :

$$w_{N} = w_{N}^{E} + w_{N}^{S} = Nw$$
$$w_{N}^{E} = N \frac{q^{2}}{8\pi\varepsilon_{O}r}$$
$$w_{N}^{S} = N 4\pi\gamma r^{2}$$

$$Q = Nq$$

 $v = N \frac{4}{3} \pi r^3$ où v est le volume.

En éliminant N et q on obtient :

$$W_{\rm N} = \frac{3\gamma v}{r} + \frac{Q^2 r^2}{6\varepsilon_{\rm O} v}$$

La minimisation de cette énergie conduit à la charge spécifique à l'équilibre :

$$\left(\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{m}}\right)_{\text{eq}} = \frac{3\left(\varepsilon_{0}\gamma\right)^{1/2}}{\rho_{1}r^{3/2}}$$

on retrouve ici l'expression de VONNEGUT et NEUBAUER.

L'énergie d'une goutte "parent" est :

$$W_{\rm R} = 4\pi\gamma R^2 + \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_{\rm o}R}$$

Cette goutte éclate lorsque sa charge spécifique atteint la limite de RAYLEIGH.

$$\frac{Q}{M} = \frac{Q}{\rho v} = \frac{6(\varepsilon_0 \gamma)^{1/2}}{\rho R^{3/2}}$$

Donc $W_R = 12\pi\gamma R^2$

En utilisant l'expression :

$$r = \left(\frac{3v}{4N\pi}\right)^{1/3}$$
$$W_{N}^{E} = \frac{Q^{2}}{2(4\pi N)^{2/3}(3v)^{1/3}} \varepsilon_{0}$$
$$W_{N}^{E} = 8\pi N^{-2/3} \gamma R^{2}$$

et

$$W_N^S = (4\pi N)^{1/3} (3v)^{2/3} \gamma$$

 $W_N^S = 4\pi N^{1/3} \gamma R^2$

Posons $W_N = f(N) W_R$

$$f(N) = \frac{4\pi\gamma R^2 (2N^{-2/3} + N^{1/3})}{12\pi\gamma R^2}$$

$$f(N) = \frac{2}{3} N^{-2/3} + \frac{1}{3} N^{1/3}$$

La figure suivante montre que pour N élevé, l'énergie du système est essentiellement constituée par l'énergie libre de surface. Au contraire pour un faible nombre de gouttelettes elle est constituée par l'énergie électrostatique.



L'énergie minimale du système est obtenue pour N = 4 $W_{M} = 0,792 W_{R}$. L'expression $W_{N} = f(N) W_{R}$ s'écrit aussi : $N(4\pi\gamma r^{2} + \frac{q^{2}}{8\pi\epsilon_{r}r}) = (\frac{2 N^{-2/3}}{3} + \frac{1}{3} N^{1/3}) 12\pi\gamma R^{2}$

or d'après la conservation de la masse R^3 = Nr^3

donc : $\frac{q^2}{8\pi\epsilon_{o}r} = \frac{8\pi\gamma r^2}{N}$

On en déduit facilement la charge spécifique d'une goutte fille : $\frac{q}{m} = \frac{6(\epsilon_{\gamma}) 1/2}{N^{1/2} \rho r^{3/2}}$ L'énergie du système ne peut excéder W $_{\rm R}$ (f(N) < 1). Ce qui correspond à N \leqslant 20. Pour N = 20 la charge spécifique minimale est atteinte :

$$\left(\frac{q}{m}\right)_{\min} = \frac{1,34\left(\gamma\epsilon_{o}\right)1/2}{\rho r^{3/2}}$$

Pour pouvoir exprimer la distribution d'énergie des gouttes, un ensemble canonique de systèmes est considéré. Chaque système consiste en une masse identique de liquide chargée selon le critère de RAYLEIGH. Chaque système est isolé des autres systèmes dans une cellule. Après rupture de ces systèmes identiques une seconde génération de systèmes est créé dans chaque cellule. Les gouttes dans une cellule sont supposées de taille et de charge égales.

La probabilité de trouver une cellule, choisie au hasard dans un état d'énergie W avec :

 $W_N - dW < W < W_N + dW$ 2P (W_N) d_W

où

est

 $P(W_N) = C_{exp} \left(-\frac{H_N}{\beta}\right).$

 H_N est l'hamiltonien du système. Il comprend les termes d'énergie libre de surface et d'énergie électrostatique. β est l'énergie totale la plus probable. Ici $\beta = W_R = 0,792 W_R$. C est une constante de normalisation que l'on transforme en C' $(1 - \frac{W_N}{W_R})$ car l'énergie du système doit rester inférieure à W_R .

On a donc :

$$P(W_N) = C'(1 - \frac{W_N}{W_R}) \exp(-\frac{W_N}{W_M})$$

avec

$$\int_{0,792}^{W_{R}} P(W_{N}) dW_{N} = 1$$

ce qui donne C' = 2,88 W_R^{-1} .

 $W_{M} \leq W_{N} \leq W_{R}$

La probabilité d'avoir le système dans un état ${\tt W}_{_{\rm N}}$ est ainsi déterminée.

Les relations suivantes permettent d'obtenir la probabilité de trouver une goutte dans l'état w :

$$w = 4\pi\gamma r^{2} + 2\pi \frac{\rho^{2}r^{5}}{9\varepsilon_{o}} \left(\frac{q}{m}\right)$$
$$N = \frac{36\varepsilon_{o}\gamma}{\rho^{2}\left(\frac{q}{m}\right)^{2}r^{2}}$$

 $W_{\rm R} = \frac{\rm NW}{\rm f(N)}$

La probabilité est :

$$P(w) = 2,88 W_R^{-2} N (W_R - N_W) \exp(-\frac{N_W}{W_M})$$

voir remarque.

En terme de charge spécifique la probabilité de trouver une goutte de rayon r avec la charge spécifique $\frac{q}{m}$ est :

$$P\left(\frac{q}{m}\right), r = \text{cste}) = 2,88 \text{ W}_{R}^{-2} \cdot N (W_{R} - Nw) \cdot \left(\frac{4\pi\rho^{2}r^{5}}{9\epsilon_{o}}, \frac{q}{m}\right) \exp \left(-\frac{Nw}{W_{M}}\right)$$

La probabilité de trouver une goutte de rayon r connaissant $\frac{q}{m}$ est : P(r, $\frac{q}{m}$ = cste) = 2,88 W_R^{-2} N(W_R - Nw).($8\pi\gamma r + \frac{10\pi\rho^2 r^4}{9\epsilon_o}$ ($\frac{q}{m}$)²) exp (- $\frac{Nw}{W_M}$)

L'accord entre les distributions théoriques et les histogrammes expérimentaux est assez bon, comme le montre la figure suivante.



Charge spécifique C/kg

REMARQUE :

On a utilisé la théorie des transformations : la densité de probabilité P(x) peut être obtenue à partir de P(y) si y = h(x) et $x = h^{-1}(y)$, alors :

$$P(x) = P[h(y)]$$
, $\frac{\partial[h(y)]}{\partial x}$

9

- ANNEXE 3 -

CALCUL DE LA FORCE ELECTRIQUE D'APRES LES HYPOTHESES DE Van DYKE |21|

Le dispositif étudié est représenté ci-dessous :



La méthode des images permet de calculer le potentiel ϕ (x,y) créé en P (x,y) par un élément de charge d ξ (ξ ,o) de densité linéaire de charge $\sigma(\xi)$.

Ce potentiel est :

$$\phi (\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{\sigma (\xi)}{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \left[(\xi - \mathbf{x})^{2} + \mathbf{y}^{2} \right]^{1/2}} - \frac{\sigma (\xi)}{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b} \left[(2d + \mathbf{x} + \xi)^{2} + \mathbf{y}^{2} \right]}$$

La contribution au point P(x,y) de toute la ligne de charge est obtenue par sommation sur la longueur du cylindre.

$$\Phi(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_{o}\epsilon_{b}} \int_{0}^{L} \sigma(\xi) \left\{ \frac{1}{\left[(\xi-\mathbf{x})^{2} + \mathbf{y}^{2}\right]^{1/2}} - \frac{1}{\left[(\mathbf{x}+\xi+2d)^{2} + \mathbf{y}^{2}\right]^{1/2}} \right\} d\xi.$$

Si nous nous plaçons sur le cylindre :

 Φ (x \leq L, r_e) = V

nous obtenons :

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_{o}\epsilon_{b}} \int_{0}^{L} \sigma(\xi) \left\{ \frac{1}{\left[(\xi - x)^{2} + r_{e}^{2} \right]^{1/2}} - \frac{1}{\left[(x + \xi + 2d)^{2} + r_{e}^{2} \right]^{1/2}} \right\} d\xi$$

le potentiel s'écrit :

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}} \sigma(x) \int_{0}^{L} \left\{ \frac{1}{\left[(\xi-x)^{2} + r_{e}^{2}\right]^{1/2}} - \frac{1}{\left[(\xi+x+2d)^{2} + r_{e}^{2}\right]^{1/2}} \right\} d\xi$$
$$- \frac{1}{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}} \int_{0}^{L} \left[\sigma(x) - \sigma(\xi)\right] \left\{ \frac{1}{\left[(\xi-x)^{2} + r_{e}^{2}\right]^{1/2}} - \frac{1}{\left[(\xi+x+2d)^{2} + r_{e}^{2}\right]^{1/2}} \right\} d\xi$$

Sachant que :

$$\frac{dz}{[z^2+a^2]^{1/2}} = \ln(z + [z^2+a^2]^{1/2})$$

le premier terme s'intègre facilement.

$$\begin{aligned} \nabla &= \frac{\sigma(x)}{4\pi\epsilon_{o}\epsilon_{b}} \left\{ \left[\ln(\xi - x) + \left[(\xi - x)^{2} + r_{e}^{2} \right]^{1/2} \right]_{\xi = 0}^{\xi = L} \right. \\ &- \left[\ln(x + \xi + 2d) + \left[(x + \xi + 2d)^{2} + r_{e}^{2} \right]^{1/2} \right]_{\xi = 0}^{\xi = L} \right\} \\ &- \frac{1}{4\pi\epsilon_{o}\epsilon_{b}} \int_{0}^{L} \left[\sigma(x) - \sigma(\xi) \right] \left\{ \frac{1}{\left[(x - \xi)^{2} + r_{e}^{2} \right]^{1/2}} - \frac{1}{\left[x + 2d + \xi \right]^{2} + r_{e}^{2} \right]^{1/2}} \right\} d\xi \end{aligned}$$

$$4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V = \sigma(x) \left[\ln \frac{\frac{L-x}{r_{e}} + |(\frac{L-x}{r_{e}})^{2} + 1|^{1/2}}{\frac{L+x+2d}{r_{e}} + |(\frac{L+x+2d}{r_{e}})^{2} + 1|^{1/2}} - \frac{\ln \frac{\frac{x}{r_{e}} + |(\frac{x}{r_{e}})^{2} + 1|^{1/2}}{\frac{x+2d}{r_{e}} + |(\frac{x+2d}{r_{e}})^{2} + 1|^{1/2}} \right] - \int_{0}^{L} \left[\sigma(x) - \sigma(\xi) \right] \left\{ \frac{1}{|(x-\xi)^{2} + r_{e}^{2}|^{1/2}} - \frac{1}{|(\xi+x+2d)^{2} + r_{e}^{2}|^{1/2}} \right\} d\xi$$

Sachant que :

$$\ln \left[-a + (a^{2}+1)^{1/2}\right] = -\ln \left[a + (a^{2}+1)^{1/2}\right]$$

$$\begin{split} 4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V &= \sigma(x) \left\{ \begin{array}{l} & \mathrm{Ln} \; \frac{\frac{\mathrm{L-x}}{r_{e}} + \left[\left(\frac{\mathrm{L-x}}{r_{e}}\right)^{2} + 1\right]^{1/2}}{\frac{\mathrm{L+x+2d}}{r_{e}} + \left[\left(\frac{\mathrm{L+x+2d}}{\bar{r}_{e}}\right)^{2} + 1\right]^{1/2}} \\ &+ \mathrm{Ln} \; \frac{\mathrm{x+2d}}{r_{e}} + \left[\left(\frac{\mathrm{x+2d}}{r_{e}}\right)^{2} + 1\right]^{1/2} \\ &+ \mathrm{Ln} \; \frac{\mathrm{x}}{r_{e}} + \left[\left(\frac{\mathrm{x}}{r_{e}}\right)^{2} + 1\right]^{1/2} \right] \\ &- \int_{0}^{\mathrm{L}} \left[\sigma(x) - \sigma(\xi)\right] \left\{ \frac{1}{\left[\left(x - \xi\right)^{2} + r_{e}^{2}\right]^{1/2}} - \frac{1}{\left[\left(x + 2d + \xi\right)^{2} + r_{e}^{2}\right]^{1/2}} \right\} \right] d\xi \end{split}$$

pour r $_{\rm e}$ petit devant les autres longueurs l'expression se simplifie et devient :

$$4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V \simeq \sigma(\mathbf{x}) \operatorname{Ln} \frac{4\mathbf{x}(\mathbf{L}-\mathbf{x})(\mathbf{x}+2\mathbf{d})}{(\mathbf{L}+\mathbf{x}+2\mathbf{d})\mathbf{r}_{e}^{2}} - \int_{0}^{\mathbf{L}} \left[\sigma(\mathbf{x})-\sigma(\xi)\right] \left[\frac{1}{|\xi-\mathbf{x}|} - \frac{1}{|2\mathbf{d}+\mathbf{x}+\xi|}\right] d\xi$$

les termes négligés sont de l'ordre de :

$$\left(\frac{r_e}{d}\right)^2$$
 ou $\left(\frac{r_e}{L}\right)^2$

Cette expression s'écrit aussi :

$$\sigma(\mathbf{x}) \approx \frac{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V}{\ln \frac{4\pi(\mathbf{L}-\mathbf{x})(\mathbf{x}+2\mathbf{d})}{r_{e}^{2}(\mathbf{L}+2\mathbf{d}+\mathbf{x})}}$$

$$+ \frac{\int_{0}^{\mathbf{L}} \left[\sigma(\mathbf{x}) - \sigma(\xi)\right] \left[\frac{1}{|\xi-\mathbf{x}|} - \frac{1}{2\mathbf{d}+\mathbf{x}+\xi}\right]}{\ln \frac{4\pi(\mathbf{L}-\mathbf{x})(\mathbf{x}+2\mathbf{d})}{r_{e}^{2}(\mathbf{L}+2\mathbf{d}+\mathbf{x})}} d\xi$$

Si nous acceptons une erreur de l'ordre de : $\frac{1}{(\ln \frac{L}{r_e})^2}$ ou $\frac{1}{(\ln \frac{d}{r_e})^2}$, le second

terme peut être négligé.

$$\sigma(\mathbf{x}) \simeq \frac{4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}}{4\mathbf{x}(\mathbf{L}-\mathbf{x}) (\mathbf{x}+2\mathbf{d})}$$

$$r_{e}^{2} (\mathbf{L}+2\mathbf{d}+\mathbf{x})$$

La capacité C est C = $\frac{Q}{V}$

avec
$$Q = \int_{0}^{2} \sigma(x) dx$$

donc C =
$$4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{b}\int_{0}^{L} \frac{dx}{\ln\frac{4x(L-x)(x+2d)}{r_{0}^{2}(L+2d+x)}}$$

Si nous effectuons un déplacement virtuel ∂d du capillaire par rapport à la plaque la capacité varie de ∂C et la force F_p est donnée par la formule :

$$F_e = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial d}$$

Soit :

et

or

et

$$F_{e} = \frac{1}{2} \cdot 4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}v^{2} \int_{0}^{L} \frac{\partial}{\partial d} \left[\frac{1}{\ln \frac{4x(L-x)(x+2d)}{r_{e}^{2}(L+2d+x)}}\right] dx$$

$$F_{e} = 4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{b}V^{2} \int_{0}^{L} \frac{(\frac{1}{2d+x} - \frac{1}{2d+L+x})}{\left[\ln\frac{4x(L x)(2d+x)}{r_{e}^{2}(2d+L+x)}\right]} dx$$

Nous pouvons interpréter les deux termes comme les forces s'exerçant aux deux extrémités du capillaire.

Dans le cas où L est grand devant d :

$$\sigma(x) \text{ devient } \sigma(x) = \frac{V}{\ln \frac{4x(2d+x)}{r^2}}$$

$$F_{e} = 4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V^{2}\int_{0}^{\infty} \frac{dx}{(2d+x)\left[\ln\frac{4x(2d+x)}{r_{o}^{2}}\right]^{2}}$$

$$(2d+x) \left[\ln \frac{4x(2d+x)}{r_e^2} \right]^2 < (2d+x) \left[\ln \frac{4(2d+x)^2}{r_e^2} \right]^2$$

$$(2d+x) \left[\ln \frac{4x(2d+x)}{r_e^2} \right]^2 > (d+x) \left[\ln \frac{4(d+x)^2}{r_e^2} \right]^2$$

Ces deux limites permettent d'intégrer et d'obtenir un encadrement

de F_e.

$$\frac{\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V^{2}}{\ln\frac{4d}{r_{o}}} < F_{e} < \frac{\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V^{2}}{\ln\frac{2d}{r_{o}}}$$

REMARQUE : A.G. BAILEY et E. BORZABADI 33 considèrent que la force électrique entre un cylindre et une plaque est :

$$F_{e} = 4\pi\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V^{2}\int_{0}^{\infty} \frac{dx}{2d+x} / \left[\ln \frac{4x(2d+x)}{R^{2}(x)} \right]^{2}$$

La force qui entraîne les gouttes vers la plaque est celle qui s'applique à l'extrémité du cylindre qui est constituée de la goutte pendante.

Ces auteurs partagent l'intégrale sur l'intervalle :

$$|0, \infty|$$
 en $\int_{L}^{\infty} + \int_{0}^{L}$

sur l'intervalle $|L,\infty|$ on suppose L >> 2d R(x) = r_e donc l'intégrale devient :

$$\int_{L}^{\infty} \frac{dx}{4x(L n \frac{2x}{r_e})^2} = \frac{1}{4 \ln \frac{2L}{r_e}}$$

donc :

$$F_{e} = \frac{\pi \varepsilon_{o} \varepsilon_{b} V^{2}}{\ln \frac{2L}{r_{e}}} + 4\pi \varepsilon_{o} \varepsilon_{b} V^{2} \int_{0}^{L} \frac{dx}{2d+x} / \left[\ln \frac{4x(2d+x)}{R^{2}(x)} \right]^{2}$$

Il faut donc connaître le profil de la goutte pendante - R(x).



- ANNEXE 4 -

CALCUL DU RAYON CRITIQUE $\rm r_{c}$ DES GOUTTES DANS LE CAS DU MODELE DE TAYLOR-VAN DYKE

Nous ferons ce calcul dans le cas où l'expression de ${\rm F}_{\rm e}$ est la valeur limite :

$$F_{e} = \frac{\pi \varepsilon_{o} \varepsilon_{b}}{\ln \frac{4d}{r_{e}}} V^{2}$$

Nous avons alors :

$$v = \frac{4}{3} \pi r^{3} = v_{o}^{exp} - \frac{\pi \varepsilon_{o} \varepsilon_{b}}{\Delta \rho g \ln \frac{4d}{r_{e}}} v^{2}$$

en remplaçant v_{o}^{exp} par $\frac{2\pi r_{e} \gamma k}{\Delta \rho g}$ et v^{2} par $v_{c}^{2} = \frac{4\gamma r}{\varepsilon_{o} \varepsilon_{b}}$

il vient :

$$\frac{4}{3} \pi r^{3} = \frac{2\pi r_{e}^{\gamma k}}{\Delta \rho g} - \frac{4\pi \gamma r}{\Delta \rho g \ln \frac{4d}{r_{e}}}$$

ce qui s'écrit aussi :

$$\frac{2}{3}r^{2} = \frac{\gamma k}{\Delta \rho g} \frac{r}{r} - \frac{2\gamma}{\Delta \rho g \ln \frac{4d}{r_{g}}}$$

ou encore :

$$\frac{\gamma k}{\Delta \rho g} \left(\frac{r}{r}\right) - \frac{2\gamma}{\Delta \rho g \ln \frac{4d}{r}} - \frac{2}{3} r_e^2 \left(\frac{r}{r_e}\right)^2 = 0$$

Posons : $X = \frac{r}{r_e}$

$$\frac{1}{X} \frac{k\gamma}{\Delta\rho g} - \frac{2\gamma}{\Delta\rho g \ln \frac{4d}{r}} - \frac{2}{3} r_e^2 X^2 = 0$$

Soit:
$$X^{3} + \frac{3\gamma}{\Delta\rho g r_{e}^{2} \ln \frac{4d}{r_{o}}} X - \frac{3k\gamma}{2r_{e}^{2}\Delta\rho g} = 0$$

Il faut résoudre l'équation du troisième degré de la forme : X^3 +BX+C = 0.



- <u>ANNEXE 5</u> -

CALCUL DE L'EFFICACITE DE TRANSFERT DANS LE CAS D'UNE GOUTTE |35|

Soit une goutte sphérique de rayon R à la surface de laquelle la concentration du constituant A est constante et égale à C_A^{i} . Le transfert se fait vers l'intérieur de la goutte.

Le bilan matière s'écrit :



où $N_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial r} + C_A v^*$ est le flux massique du constituant A : (mole/cm².s).

D est le coefficient de diffusion moléculaire (cm 2 /sec)

v est la vitesse volumique moyenne (cm/sec). $v = \overline{v}_A N_A + \overline{v}_B N_B$ où \overline{v}_A et \overline{v}_B sont les volumes molaires partiels en A et B (cm³/mole)

Les potentiels de transfert sont supposés petits, ce qui permet de négliger la convection.

Donc
$$N_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial r}$$

- 123 -

En remplaçant ${\rm N}_{_{\rm A}}$ par sa valeur dans I nous obtenons :

$$\frac{\partial C_{A}}{\partial t} = \frac{D}{r^{2}} \quad \frac{\partial}{\partial r} \quad (r^{2} \quad \frac{\partial C_{A}}{\partial r})$$
(II)

Résolution de l'équation différentielle

Introduisons la concentration réduite ξ

 $\xi = \frac{C_A - C_A i}{C_A \circ - C_A i}$ $\xi \quad (o, r) = 1$ $\xi \quad (t, R) = 0$

Dans notre cas à l'origine des temps la concentration en benzène de l'eau est nulle, donc $C_A^{o} = 0$ et la concentration à l'interface est $C_S^{o} = C_A^{o}$ i, car la concentration limite de solubilité du benzène dans l'eau est atteinte.

Donc :
$$\xi = 1 - \frac{C_A}{C_S}$$

L'équation différentielle (II) devient après changement de variable :

$$\frac{\partial\xi}{\partial t} = \frac{D}{r} \left(2 \frac{\partial\xi}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2} \right)$$
(III)

un deuxième changement de variable u = r ξ avec comme conditions aux limites :

1) u(r, 0) = r

2) u(o,t) = u(R,t) = 0

transforme (III) en :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}$$
(IV) $t > 0$ $o < r < R$

Ecrivons la solution sous la forme :

u(r,t) = f(r) g(t)

(IV) s'écrit f(r) g'(t) = D f''(r) g(t)

ou encore :

$$\frac{g'(t)}{g(t)} = D \frac{f''(r)}{f(r)} = -\omega^2 D$$

 $u(r,t) = e^{-D\omega^2 t} (A_{\cos \omega r} + B_{\sin \omega r})$ Celle-ci doit vérifier les conditions aux limites : $u = (o, t) = 0 \implies$ A = 0 $u = (R,t) = 0 \implies \omega = \frac{n\pi}{R}$ n entier. La solution générale vérifiant IV et 2) est : $\begin{array}{cccc}
& & & - & D\omega_n^2 t \\
u & (r,t) &= & \sum_{n \neq 1} A_n e & & \sin \omega_n x \\
\end{array}$ avec : $\omega_n = \frac{n\pi}{R}$. Il s'agit maintenant de vérifier la condition : u(r, 0) = ru (r,o) = r = $\sum_{n=1}^{\infty} A \sin \omega_{n}$ $r \sin \omega_{k} r = \sum_{n=1}^{\infty} A \sin \omega_{n} r \sin \omega_{k} r$ $r \sin \omega_k r = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Delta_n}{2} \left[\cos (\omega_n - \omega_k) r - \cos (\omega_n + \omega_k) r \right]$ $\int_{0}^{R} r \sin \omega_{k} r \, dr = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_{n}}{2} \int_{0}^{R} \left[\cos(n-k) \frac{\pi r}{R} - \cos(n+k) \frac{\pi r}{R} \right] dr$ L'intégrale est nulle sauf si n = k, donc : $A_{n} = \frac{2}{R} \int_{-\infty}^{R} r \sin \frac{n\pi r}{R} dr$ Une intégration par partie donne : $A_n = (-1)^{n+1} \frac{2R}{n\pi}$ La solution du problème est :

 $u(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2R}{\pi} \frac{(-1)^{n+1}}{n} e^{-D\omega_n^2 t} \sin\omega_n r$

- 125 -

Une solution particulière est :

2)

1)

Concentration moyenne dans la sphère

Les concentrations mesurées sont en fait des concentrations moyennes :

$$\bar{\xi} = 1 - \frac{\bar{C}}{C_{S}} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^{3}} \int_{0}^{R} 4\pi R^{2} \xi (r,t) dr$$

avec $u(r,t) = r \xi(r,t)$

$$\overline{\xi} = \frac{6}{\pi R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} e^{-D\omega_n^2 t} \int_0^R r \sin \frac{n\pi r}{R} dr$$

$$\overline{\xi} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}}$$

$$-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}$$

$$E = 1 - \bar{\xi} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{\pi^2}{R^2}}$$

Le transfert de matière qui s'effectue dans une goutte est déterminé par le rayon de la goutte et le temps de transfert.

- ANNEXE 6 -

CALCUL DE LA VITESSE MOYENNE DE CHUTE DES GOUTTES, EN PULVERISATION,

DANS LA REGION NON SOUMISE AU CHAMP ELECTRIQUE 🛒

Il faut résoudre l'équation différentielle suivante :

 $\Delta \rho g v - K' r u = \rho_2 v \frac{du}{dt}$

avec

 $K' = 6\pi \ \mu_1 \ \frac{3\mu_2 + 2\mu_1}{3(\mu_2 + \mu_1)}$

C'est une équation différentielle de la forme : *A*11

$$A \frac{du}{dt} + Bu = C$$

avec :

 $A = \rho_2 v = m$ B = K'r $C = \Delta p g v$

La solution de l'équation sans second membre est de la forme : B - t

•

$$u = D e$$
 \overline{A}

En reportant :

$$A \frac{dD}{dt} e = C$$
soit après intégration $D = \frac{C}{B} e + D_{O}$

La vitesse de la goutte est donc : $u = \frac{C}{B} + D_{O} e - \frac{B}{A} t$ soit: $u = \frac{\Delta \rho g v}{K' r} + D e = \frac{K' r}{m} t$

- 128 -

Pour t = o $u = u_d$ ce qui détermine la constante D_o :

$$D_{o} = -\frac{\Delta \rho g v}{K' r} + u_{d}$$

Donc l'expression de la vitesse est :

$$\begin{aligned} \overline{u} &= \frac{\Delta \rho g v}{K' r} + (u_d - \frac{\Delta \rho g v}{K' r}) \quad (\frac{\overline{u}}{K' rh} - \frac{\overline{u}}{K' rh} e &) \\ \text{Posons } F &= \frac{K' rh}{m} \qquad G &= \frac{\Delta \rho g v}{K' r} & \\ 1 &= G \cdot \frac{1}{u} + (u_d - G) \quad (\frac{1}{F} - \frac{1}{F} e &) \\ y &= \frac{F}{u} & \\ 1 &= G \cdot \frac{Y}{F} + (u_d - G) \quad (\frac{1}{F} - \frac{1}{F} e & ^{-Y}) \\ F &= G \cdot Y + (u_d - G) - (u_d - G) e & ^{-Y} \\ Y &= \frac{F - (u_d - G) + (u_d - G) e & ^{-Y}}{G} \\ \text{soit : } Y &= \frac{F + G - u_d}{G} + \frac{u_d - G}{G} e & ^{-Y} \end{aligned}$$

Ceci est de la forme :

$$y = c + d e^{-y}$$

avec : $c = \frac{F + G - u_d}{G}$

$$d = \frac{u_d - G}{G}$$

on obtient y par un calcul itératif qui converge assez vite.

r _e	$13 \text{ cm}^3/\text{h}$		100 cm ³ /h		350 cm ³ /h			
x10 ⁴ m	exp vox10 ⁸ m ³	k	vo x10 ⁸ m ³	k	exp v_0	k	th v x10 ⁸ m ³	
4,05	4,5	0,64			-			
7,35	9	0,71	8,7	0,68	9,6	0,75	12,7	
12	13,4	0,64	14,4	0,69	17,2	0,83	20,8	
15	17,5	0,67	18	0,69	20	0,77	26	
17	19	0,64	20	0,68	22	0,74	29,5	

TABLEAU 1

Valeurs du facteur correctif k

	Volumes mesurés x10 ⁸ m ³			Volumes théoriques						
v				modèle 1 x10 ⁸ m ³		modèle 2		modèle 3		
						XI U		AU III		
	13 cm ³ /	100 cm³/h	350 cm ³ /h	13 cm ³ h	(100 cm³/ḥ	350 cm ³ /h	α = 3	α = 1,5		
0 kV	9	8,7	9,6	9	8,7	9,6				
1 kV	7	7	9,2	7,8	7,6	8,45	0,3	0,9	2,9.10 ⁻⁸ m ³	
2 kV	4,5	4		4,4	4,1	5	*		0,2.10 ⁻⁸ m ³	
2,5 kV		1		1,8	1,5	2,5	*	*	¥	

Comparaison des volumes expérimentaux et théoriques selon les 3 modèles pour l'aiguille n° 3 $r_e = 7,35.10^{-4}$ m.

 \star Le modèle théorique conduit à des volumes qui seraient négatifs.

<u>13</u> cm^3/h

V kV	Ч С	m kg	σ exp s _{C/m²}	$\sigma_{s}^{th} \varepsilon_{o} \varepsilon_{b} \frac{V}{r}$ C/m^{2}	$\sigma_{\rm s}^{\rm th} = \alpha = 1,5$	$\frac{2\alpha\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V}{r_{e}\ln\frac{4d}{r_{e}}}$	$\sigma_{s}^{th} = -\frac{d\gamma}{dV}$
0,7 kV	0,13.10 ⁻⁹ C	3,5.10 ⁻⁵	0,25.10	0,7.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵	3,6.10 ⁻⁵	0,66.10 ⁻⁵
1,3 kV	0,6.10-9	2,5.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻⁵	3,4.10 ⁻⁵	6,8.10 ⁻⁵	1,2.10 ⁻⁵
1,9 kV	0,9.10 ⁻⁹	0,5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	3,7.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	10.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵

$100 \text{ cm}^3/\text{h}$

					the second se		
v _{kV}	^q C	^m kg	σ exp s C/m ²	$\sigma_{s=0}^{\text{th}} \varepsilon \varepsilon \frac{V}{r}$	$\alpha = 1, 5$	$\frac{2\alpha\varepsilon_{o}\varepsilon_{b}V}{\varepsilon_{e}\ln\frac{4d}{\varepsilon_{e}}} \alpha = 3$	$\sigma_{\rm s}^{\rm th} = -\frac{{\rm d}\gamma}{{\rm d}v}$
0,5	0,44.10 ⁻⁹	4.10 ⁻⁵	0,8.10 ⁻⁵	0,49.10 ⁻⁵	1,32.10 ⁻⁵	2,64.10 ⁻⁵	0,47.10 ⁻⁵
0,7	0,77.10 ⁻⁹	3,5.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻⁵	0,7.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵	3,6.10 ⁻⁵	0,66.10 ⁵
1,4	0,74.10-9	2.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁵	3,7.10 ⁻⁵	7,4.10 ⁻⁵	1,3.10 ⁻⁵
1,7	1,5.10-9	1.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	2,6.10 ⁻⁵	4,5.10 ⁻⁵	9.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁵

Т

130 -

<u>TABLEAU 2</u> - Densités superficielles de charge pour l'aiguille n° 1 Comparaison entre les modèles

BIBLIOGRAPHIE

- 131 -

- 1 J. ZENELY: J. Phys. Rev. 1914, 3, 69.
- 2 R.L. NEUBAUER, B. VONNEGUT : J. Colloid Science, 1952, 7, 616.
- 3 V.G. DROZIN ; J. Colloid Science, 1955, 10, 158.
- 4 E.T. PIERCE : J. of applied Physics, 1959, 30, 445.
- 5 C. JOHNSON : Nature, 1962, 197, 1092.
- 6 C.D. HENDRICKS : J. Colloid Science, 1962, 17, 249.
- 7 S.A. RYCE : J. Colloid Science, 1964, 19, 490.
- 8 R.C. TOLMAN : J. Chem. Phys., 1949, 17, 333.
- 9 J.G. KIRKWOOD, F.P. BUFF : J. Chem. Phys., 1949, 17, 338.
- 10 Lord RAYLEIGH : Phil. Mag. 1882, 5, 184.
- |11| G. C.K YEH, D.B. LANGMUIR : R.W. RLM, 1960, 202 R.W. RLM, 1960, 203
- 12 W.E. DESHON, R.S. CARSON : J. of Colloid and Interfaces, Sci., 1968, 28, 161.
- 13 R.J. PFEIFER, C.D. HENDRICKS : The Physics of Fluids, 1967, 10, 2149.
- 14 A.G. BAILEY, Sci. Prog. Oxf., 1974, 61, 555.
- |15| A.G. BAILEY, E. BORZABADI, IEEE, Transaction on Industry Applications, 1978, IA-14, 162.
- 16 E. COHEN : ARL 63-88, 1963.
- 17 A.R. JONES, K.C. THONG : J. Phys. D. Appl. Phys., 1971, 4, 1159.
- 18 S. OGATA, T. KAWASHIMA, O. NAKAYA, H. SHINOHARA : J. Of Chem. Eng. Japan, 1976, 9, 440.
- [19] S. OGATA, H. SHINOHARA : Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University, 1978, <u>38</u>, 143.
- 20 S. OGATA : Japan, J. Appl. Phys., 1978, <u>17</u>, 1285.
- 21 G. TAYLOR, M.D. VAN DYKE : Proc. Roy. Soc. Lond A, 1969, 313, 453.
- 22 M.A. NAWAB, S.G. MASON : J. Of Colloid Sci., 1968, <u>13</u>, 179.
- 23 A. WATANABE, K. HIGASHITSUJI, K. NISHIZAWA : ACS Sump. Ser. 9, Colloidal dispersions micellar Behav, Pap. Symp., 1974, 97.

- 24 R.E. WACHTEL, V.K. LA MER : J. of Colloid Sci., 1962, <u>17</u>, 531.
- 25 P.J. BAILES, J.D. THORNTON : Proc. Int. Solvent, Extr. Conf. I : 1971, 1431, II : 1974, 1011.
- 26 J.D. THORNTON : Rev. Pure and Appl. Chem., 1968, 25, 197.
- 27 J.D. THORNTON, B.A. BROWN : Patent Specification, 1970, 1 205 5621.
- 28 J.D. THORNTON : Chem. Eng. Symp. Ser. 1974, 37.
- 29 J.D. THORNTON : Birmingham University, Chem. Eng., 1976, 27, 6.
- 30 W.D. HARKINS, F.E. BROWN : J. Am. Chem. Soc., 1919, 41, 499.
- 31. L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ, 1960, Electrodynamics of continuous media, 18-19.
- 32 P. VEDEL : Thèse n° 5CI, ENS Mines de Saint-Etienne.
- 33 A.G. BAILEY, E. BORZABADI : 3ème Congrès Int. d'électrostatique, Grenoble, 1977
- 34 D.S. VALIA, D. VIR : Chemical Engineering Journal, 1976, 12, 133.
- 35 D. DEFIVES, R. ROJEY : Technip, I.F.P., 1976, Transfert de matière Efficacité des opérations de séparation du génie chimique.
- 36 M. LONCIN : Les opérations unitaires du génie chimique, 1961, Dunod.
- 37 J.H. PERRY : Chemical Engineering Handbook, Mc. Graw Hill.
- |38| G.S. LADDAH, T.E. DEGALEESAN : Transport phenomena in liquid extraction, 1976, Mac Graw Hill.

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,VU les rapports de présentation de M. TRAMBOUZE et M. LANCELOT

Mme Geneviève POISSON

est autorisée à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Chimie Minérale Physique

Fait à Saint-Etienne, le 20 novembre 1980.

Le Directeur de l'EMSE,

Se_




