



HAL
open science

Etude numérique et expérimentale d'écoulements diphasiques : application aux écoulements à bulles générées par voie électrochimique

Jonathan Schillings

► **To cite this version:**

Jonathan Schillings. Etude numérique et expérimentale d'écoulements diphasiques : application aux écoulements à bulles générées par voie électrochimique. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI030 . tel-01689906

HAL Id: tel-01689906

<https://theses.hal.science/tel-01689906>

Submitted on 22 Jan 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés, énergétique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Jonathan SCHILLINGS

Thèse dirigée par **Jonathan DESEURE, Maître de conférences, Université Grenoble Alpes**, et
codirigée par **Olivier DOCHE, Maître de conférences, Université Grenoble Alpes**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Etude numérique et expérimentale d'écoulements diphasiques Application aux écoulements à bulles générées par voie électrochimique

Thèse soutenue publiquement le **18 juillet 2017**,
devant le jury composé de :

M. François LAPICQUE

Directeur de Recherche au CNRS, Université de Lorraine, Rapporteur

M. Michel GRADECK

Professeur à l'Université de Lorraine, Rapporteur

M. Laurent DAVOUST

Professeur à l'Université Grenoble Alpes, Président du jury

Mme. Aurore NASO

Chargée de Recherche au CNRS, Université de Lyon

M. Jonathan DESEURE

Maître de conférences à l'Université Grenoble Alpes

M. Olivier DOCHE

Maître de conférences à l'Université Grenoble Alpes



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes rapporteurs, Michel Gradeck et François Lapicque, (qui ont fait le déplacement depuis Nancy) pour le temps et l'attention qu'ils ont consacrés à la relecture de ce manuscrit. Je remercie également Laurent Davoust de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance. Je voudrais enfin remercier Aurore Naso qui a accepté de venir enrichir la discussion malgré notre invitation tardive.

A ma Maman et mon Papa adoptifs, Jonathan et Olivier (respectivement), un immense merci. J'aurais du mal à trouver les bons mots pour vous exprimer ma gratitude mais je suis sûr que vous ne m'en voudrez pas, vous savez à quel point la rédaction est pour moi un exercice extrêmement difficile. Merci pour votre encadrement, pour ces discussions scientifiques menées avec un sérieux sans faille. Pour votre humour et votre tolérance. J'aurais difficilement pu trouver meilleur environnement pour le déroulement de cette thèse, il me semble.

Je tiens à remercier tout particulièrement Frédéric Bauer. Sans lui et sans son impressionnant travail réalisé sur le code DNS, cette thèse ne serait pas ce qu'elle est aujourd'hui. Merci aussi pour ta sympathie et pour les discussions intéressantes que nous avons pu avoir sur toutes sortes de sujets, merci d'avoir accepté de te lier d'amitié avec un simple être humain.

Ma reconnaissance va aussi à Mauricio Tano Retamales et Didier Jacquin pour leur travail préliminaire sur l'implémentation de la phase dispersée dans le code DNS. Encore une fois, sans cette aide précieuse, mes travaux n'en seraient pas là.

Mes remerciements vont à toute l'équipe du rez-de-chaussée, les personnes que j'ai côtoyées quotidiennement pendant presque 4 ans et qui m'ont permis de venir au laboratoire avec le sourire. Merci à François pour tes blagues d'une finesse rarement égalée, merci à Maud d'avoir apporté un peu de sensibilité artistique dans ce milieu d'incultes, merci à toute l'équipe d'Enerstone pour les quantités industrielles de café que nous avons partagées. Je souhaite aussi grandement remercier les personnes qui m'ont permis d'apprécier la restauration universitaire, Farid pour ces longues discussions musicales et Bobo pour nos repas steak-pizza-frites.

A toutes les personnes du LEPMI qui m'ont aidé sur la partie expérimentale, dans les démarches administratives ou simplement par l'échange de quelques mots, un grand merci.

Enfin, un immense merci à toute ma famille d'être venue me soutenir dans ce moment solennel, d'avoir fait l'effort de vous intéresser à ce sujet qui pourtant ne vous était pas familier, merci pour vos mots gentils et réconfortants. Plus particulièrement, merci Maman, Tata et Mimi pour votre relecture scrupuleuse du manuscrit.

Merci à tou.te.s mes ami.e.s sans qui la vie serait bien fade. Vous avez répondu présent le jour de la soutenance et avez fait de cette journée un moment fort.

Merci Chloé pour ton soutien inconditionnel, ta douceur et ta tolérance.

Enfin, merci à la Danse d'exister.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	V
TABLE DES FIGURES	IX
TABLE DES TABLEAUX	XV
TABLE DES NOTATIONS	XVII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	3
1. L'ELECTROLYSE	3
1.1. <i>Histoire et applications</i>	3
1.2. <i>Un procédé multiphysique</i>	5
1.2.1. Electrochimie	6
1.2.2. Transport de matière	8
1.2.3. Transfert de chaleur.....	8
1.2.4. Ecoulements diphasiques	9
1.3. <i>L'électrolyse alcaline de l'eau à basse température</i>	9
2. MODELISATION DES ECOULEMENTS DIPHASIQUES	12
2.1. <i>Les formulations locales instantanées</i>	15
2.1.1. Formulation Eulérienne-Eulérienne	15
2.1.2. Modèle Eulérien-Lagrangien	18
2.2. <i>Les formulations moyennées</i>	19
2.2.1. Modèle bi-fluide.....	20
2.2.2. Modèle homogène.....	20
3. EXPERIMENTATION.....	21
3.1. <i>Méthodes non-intrusives</i>	23
3.1.1. Photographie et capture vidéo rapide	23
3.1.2. Utilisation de nappes laser	23

TABLE DES MATIERES

3.1.3. Radiographie et tomographie	24
3.1.4. Mesures par ultrasons	24
3.1.5. Traçage de radioéléments.....	25
3.2. <i>Méthodes intrusives</i>	25
3.2.1. Les capteurs « aiguille »	25
3.2.2. Les anémomètres à film chaud	26
3.2.3. Les tubes de Pitot.....	26
3.3. <i>La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique</i>	27
4. APPROCHE ADOPTEE AU COURS DE CE TRAVAIL DE RECHERCHE	28
CHAPITRE II	29
1. INTRODUCTION	29
2. MODELE DE MELANGE	30
2.1. <i>Description générale</i>	30
2.2. <i>Equations de l'hydrodynamique</i>	31
2.3. <i>Equations de l'électrochimie</i>	36
2.4. <i>Validation du modèle de mélange dans un cas de convection induite par les bulles</i>	40
3. MODELE DE COUCHE LIMITE	45
3.1. <i>Analyse d'ordre de grandeur et nombres adimensionnels</i>	45
3.2. <i>Comportement en convection naturelle</i>	48
3.2.1. $Pr_\alpha \gg 1$	48
3.2.2. Cas limite : $Pr_\alpha \ll 1$	51
3.3. <i>Comportement en convection forcée</i>	53
4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II.....	55
CHAPITRE III.....	57
1. INTRODUCTION	57
2. MODELE NUMERIQUE	60
2.1. <i>Phase continue</i>	60
2.2. <i>Phase discrète</i>	62
2.2.1. Equation du mouvement et force hydrodynamique.....	62
2.2.2. Terme d'histoire de Basset	65
2.2.3. Terme de masse ajoutée, ou masse virtuelle.....	66
2.2.4. Terme de trainé, ou drag	66
2.2.5. « Lift »	69

2.2.6. Collisions, élasticité et lubrification	70
3. STRATEGIES NUMERIQUES.....	73
3.1. Phase continue.....	73
3.1.1. Avancement temporel	73
3.1.2. Discrétisation spatiale	76
3.1.3. Parallélisation.....	77
3.2. Phase discrète	80
3.2.1. Avancement temporel et spatial.....	80
3.2.2. Résolution d'une collision	82
3.2.3. Recherche des collisions	83
3.2.4. Bulles et parallélisation	86
3.3. Couplage multiphysique.....	86
3.3.1. Algorithme de couplage quadrilatéral	86
3.3.2. Stratégie itérative	89
3.3.3. Prise en compte du volume de la bulle	90
4. VALIDATIONS DU CODE NUMERIQUE.....	92
4.1. Suivi Lagrangien d'une bulle, couplage C-D.....	92
4.2. Simulation d'une cellule d'électrolyse verticale, couplage « four-way ».....	94
4.2.1. Evolution temporelle de l'écoulement	95
4.2.2. Comparaison croisée DNS / modèle homogène / résultats expérimentaux	99
5. ETUDES DE SENSIBILITE.....	100
5.1. Choix du pas de temps	101
5.2. Maillage et diamètre de bulles	101
5.2.1. Discrétisation dans les directions y et z	102
5.2.2. Discrétisation dans la direction de l'écoulement	104
5.2.3. Quelques mots sur les RMS	107
6. DISPERSION DES PANACHES	109
6.1. Répartition des bulles dans le panache.....	109
6.2. Comparaison au modèle de mélange.....	111
6.3. Effet des collisions et du coefficient de restitution.....	115
7. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III	116
CHAPITRE IV	119
1. INTRODUCTION	119
2. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE	121

TABLE DES MATIERES

2.1. Principe de la méthode	122
2.1.1. Définition	122
2.1.2. Exemple : équations décrivant l'état stationnaire	123
2.1.3. Exemple : résolution de l'état perturbé	124
2.1.4. Schéma électrique équivalent.....	126
2.2. Application au modèle homogène	128
2.2.1. Equations décrivant l'état stationnaire.....	128
2.2.2. Résolution de l'état perturbé.....	129
3. PARTIE EXPERIMENTALE	135
3.1. Description du montage expérimental.....	136
3.2. Définition d'un protocole expérimental	137
3.2.1. Mesures potentiométriques et état stationnaire	138
3.2.2. Protocole de mesure des impédances électrochimiques.....	140
3.3. Résultats et exploitation	144
3.3.1. Dépendances à la densité de courant.....	144
3.3.2. Influence du débit d'électrolyte.....	147
3.3.3. Sensibilité du modèle à la taille des bulles.....	149
3.3.4. Sensibilité au terme de vitesse relative	151
3.4. Ouverture.....	152
4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV.....	154
CONCLUSION GENERALE.....	157
BIBLIOGRAPHIE	159
ANNEXE A : EXPRESSION DETAILLEE DU TERME <i>OPTIMUM LIFT FORCE</i>	167
ANNEXE B : ARTICLE PARU DANS LA REVUE <i>INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER</i>	171
ANNEXE C : ARTICLE PARU DANS LA REVUE <i>INTERNATIONAL JOURNAL OF MULTIPHASE FLOW</i>	181

Table des figures

FIGURE 1.1 : Présentation schématique des physiques en présence dans le fonctionnement de procédés d'électrolyse. Les différentes interactions entre les grandeurs physiques sont représentées par des flèches.....	5
FIGURE 1.2 : Illustration de l'interface entre une électrode et un électrolyte en présence d'un couple électrochimique R/O ⁺ . (a) à gauche : la demi-réaction est à l'équilibre, (b) au centre : l'électrode est polarisée dans le sens de l'oxydation, (c) à droite : l'électrode est polarisée dans le sens de la réduction.....	6
FIGURE 1.3 : Présentation schématique des physiques non-négligeables dans le fonctionnement de l'électrolyse alcaline à basse température.....	11
FIGURE 1.4 : Illustration des géométries d'écoulements diphasiques internes selon la classification de Ishii [23]. Ecoulements séparés : s1 . annulaire et s2 . film. Ecoulements dispersés : d1 . à bulles et d2 . à gouttes. Ecoulements mixtes : m1 . en bouchons, m2 . annulaire à gouttes, m3 . annulaire à gouttes et bulles et m4 . annulaire à bulles.....	13
FIGURE 1.5 : Illustration schématique (a) à gauche : de la formulation locale instantanée et (b) à droite : de la formulation moyennée d'un écoulement à bulles dispersées.....	14
FIGURE 2.1 : Représentation dans le modèle homogène de l'écoulement diphasique induit par voie électrochimique.....	31
FIGURE 2.2 : Illustration schématique des termes du flux relatif.....	34
FIGURE 2.3 : Simulation d'une électrolyse en canal vertical en convection libre avec $L_x = 40mm$, $L_y = 3mm$ et $j_{moy} = 2000 A/m^2$. (b) au centre : visualisation de l'espace inter-électrodes et du développement des panaches de bulles. (a) à gauche et (c) à droite : évolution de la densité de courant à la cathode et à l'anode, respectivement.....	39

TABLE DES FIGURES

FIGURE 2.4 : Evolutions, (a) à gauche : de la vitesse longitudinale, (b) à droite : du taux de vide, dans l'espace interélectrode en sortie de canal. Convection libre avec $L_x = 40mm$, $L_y = 3mm$ et $j_{moy} = 2000 A/m^2$	40
FIGURE 2.5 : Schéma de l'électrolyseur utilisé dans les expériences de Boissonneau et Byrne....	41
FIGURE 2.6 : Comparaison entre les vitesses mesurées [65] et simulées à différentes positions de la hauteur. (a) en haut à gauche : position 1, entrée des électrodes, (b) en haut à droite : position 2, mi-hauteur, (c) en bas : position 3, sortie des électrodes.	44
FIGURE 2.7 : Représentation schématique des profils typiques de vitesse et de taux de vide dans les couches limites pour (a) à gauche : $Pr_a \gg 1$ et (b) à droite : $Pr_a \ll 1$ [19]. La vitesse du mélange est représentée par un trait plein et le taux de vide par les pointillés.	47
FIGURE 2.8 : Epaisseur relative du panache en fonction de $Ra_{f,h}$. La sensibilité à la variation de densité de courant a été simulée à $r^* = 0,007$ (cercles) et $r^* = 0,003$ (carrés). Les sensibilités aux variations de L_x (croix) et de r et v_c (triangles) ont aussi été étudiées. Dans toutes les simulations, $Pr_a > 80$. Une pente de valeur -0,25 est tracée en pointillés.	50
FIGURE 2.9 : Evolution de l'épaisseur relative du panache en fonction de la densité de courant moyenne, à faible <i>Prandtl-équivalent</i>	51
FIGURE 2.10 : Effet de la convection forcée sur l'épaisseur du panache. Pour $10 < Pr_a < 1.000$ (symboles vides et croix), les tendances d'évolution ont une pente de -0,35. A $Pr_a = 1$ (triangle plein), la pente est -0,4 et enfin à $Pr_a = 0,1$ (cercle plein), la pente est -0,6.	54
FIGURE 3.1 : Schéma de la configuration des électrodes et de l'écoulement.	60
FIGURE 3.2 : Schéma d'illustration des représentations du champ de vitesse. A gauche, le champ non-perturbé \mathbf{w} , et à droite la vitesse réelle \mathbf{u} . L'intégrale des contraintes se fait sur la surface de la sphère de volume V_D	63
FIGURE 3.3 : Schéma de l'approche de deux sphères dans la zone de collision ou de lubrification.....	71
FIGURE 3.4 : Illustration des décompositions 1D, 2D et 3D du domaine de calcul, tirée de la thèse de F. Bauer [79]......	79
FIGURE 3.5 : Schéma présentant la séquence de correction de la position de deux bulles en interaction.....	82

FIGURE 3.6 : Schéma du découpage en SDC pour la recherche de collisions.	84
FIGURE 3.7 : Evolution du temps de calcul alloué aux collisions en fonction du nombre de bulles pour les deux méthodes de recherche : recherche sur tout le domaine (losange) ou recherche par SDC (croix).....	85
FIGURE 3.8 : Schéma de l'algorithme d'avancement temporel des deux phases, avec couplage quadrilatéral.....	88
FIGURE 3.9 : Schéma de la procédure de distribution du volume des sphères.	90
FIGURE 3.10 : Schéma de la méthode de distribution du volume de bulle.	91
FIGURE 3.11 : Comparaison de la trajectoire de bulle et de l'épaisseur de panache pour différentes valeurs de la densité de courant et du nombre de Reynolds. Les distances sont adimensionnalisées par rapport à la longueur d'électrode. $i = 62 \text{ A/m}^2$, $Re_h = 108$ (tirets & triangles), $i = 250 \text{ A/m}^2$, $Re_h = 50$ (pointillés & cercles) et $i = 250 \text{ A/m}^2$, $Re_h = 200$ (ligne points-tirets & carrés).....	93
FIGURE 3.10 : Représentation instantanée de la DNS obtenue au temps $t^* = 80$. L'image du dessus est une vision tridimensionnelle des électrodes et des inclusions gazeuses pour une portion du domaine de calcul (approx. un tiers sur la direction z). La composante x du champ de vitesse (instantanée, moyennée selon z, adimensionnalisée) est représentée par la surface en nuance de gris en dessous.....	95
FIGURE 3.11 : Evolution de la vitesse instantanée ($t^* = 80$) moyennée selon z en fonction de la hauteur du canal. En haut à gauche (a) : entrée du canal, en haut à droite (b) : mi-hauteur et en bas (c) : sortie du canal.....	96
FIGURE 3.12 : Evolution temporelle du nombre de bulles.	97
FIGURE 3.13 : Visualisation frontale d'une partie haute du canal. Le centre des bulles est représenté par des points. Les plages de couleur représentent (a) à gauche : la force adimensionnelle exercée sur le liquide et (b) à droite : la vitesse longitudinale adimensionnelle du liquide.....	98
FIGURE 3.14 : Vitesses moyennes du liquide simulées et mesurées expérimentalement. Les mesures (étoiles), les résultats stationnaires du modèle homogène 2D (ligne pleine) et les résultats moyennés en espace et en temps de la DNS (cercles) sont tracés en sortie d'électrodes. Les vitesses d'entrée sont représentées par la ligne tiret-point.	99

TABLE DES FIGURES

FIGURE 3.15 : Sensibilité de la RMS au maillage dans les direction y et z des vitesses en sortie de canal. (a) en haut à gauche : u_x^{RMS} , (b) en haut à droite : u_y^{RMS} , (c) en bas : u_z^{RMS} . Les simulations sont effectuées pour 4 types de maillage: 43x17x13 (croix), 43x33x25 (carrés), 43x49x37 (triangles) et 42x65x49 (losanges). Pour indication, le profil de taux de vide moyen est tracé par une ligne pleine noire.	103
FIGURE 3.16 : Sensibilité des valeurs moyennées au maillage dans la direction x en sortie de canal. (a) à gauche : $u_{x,z,t}$ moyen et (b) à droite : $\alpha^{z,t}$ moyen. Les simulations sont effectuées pour 4 types de maillage: 43x17x13 (losanges), 85x17x13 (carrés), 127x17x13 (triangles) et 169x17x13 (croix).....	105
FIGURE 3.17 : Sensibilité des valeurs RMS au maillage dans la direction x en sortie de canal. (a) en haut à gauche : u_x^{RMS} , (b) en haut à droite : u_y^{RMS} et (b) en bas : u_z^{RMS} . Les simulations sont effectuées pour 4 types de maillage: 43x17x13 (losanges), 85x17x13 (carrés), 127x17x13 (triangles) et 169x17x13 (croix).....	106
FIGURE 3.18 : Vitesses fluctuantes simulées sur un maillage 169x17x13 avec les paramètres listés dans le Tableau 3.4. Le profil de taux de vide (ligne pleine noire) est tracée en comparaison des vitesses fluctuantes u_x^{RMS} (carrés), u_y^{RMS} (triangles) et u_z^{RMS} (losanges).....	108
FIGURE 3.19 : Visualisation de l'évolution du taux de vide moyenné $\alpha^{z,t}$ le long de l'électrode. Les cercles rajoutés sur les résultats de simulation illustrent « l'empilement » de la phase dispersée.....	110
FIGURE 3.20 : Simulations d'une électrode HDG. Les résultats de la DNS sur maillage fin (cercles) sont affichés en haut et ceux effectués sur maillage grossier (losanges) sont affichés en bas. Les deux sont comparés aux simulations du modèle homogène (ligne pleine). (a) haut-gauche : taux de vide moyen, maillage fin ; (b) haut-droite : vitesse longitudinale moyenne, maillage fin; (c) bas-gauche : taux de vide moyen, maillage grossier; (d) bas-droite : vitesse longitudinale moyenne, maillage grossier. Tous les résultats sont tracés en sortie de canal.	112
FIGURE 3.21 : Simulations d'une électrode BDG. Les résultats de la DNS sur maillage fin (cercles) sont affichés en haut et ceux effectués sur maillage grossier (losanges) sont affichés en bas. Les deux sont comparés aux simulations du modèle homogène (ligne pleine). (a) haut-gauche : taux de vide moyen, maillage fin ; (b) haut-droite : vitesse longitudinale moyenne, maillage fin; (c) bas-gauche : taux de vide moyen, maillage grossier; (d) bas-droite : vitesse longitudinale moyenne, maillage grossier. Tous les résultats sont tracés en sortie de canal.	113

FIGURE 3.22 : Evolution transverse de la fraction de vide moyenne en sortie de canal dans le cas HDG sous l'hypothèse de collisions élastiques (étoiles) et non-élastiques (cercles).	115
FIGURE 4.1 : Simulation des courbes de polarisation de l'électrolyseur avec distinction des contributions électrochimiques.	120
FIGURE 4.2 : Courbe de polarisation schématique d'une électrode. (a) à gauche : illustration du point de fonctionnement et de la résistance de polarisation, (b) à droite : illustration de la perturbation sinusoïdale autour du point de fonctionnement	124
FIGURE 4.3 : Schéma d'un diagramme de Nyquist et du circuit équivalent pour l'impédance décrite dans l'équation (4.15).	127
FIGURE 4.4 : Schéma d'un diagramme de Nyquist et du circuit équivalent dans le cas d'une réaction électrochimique limitée par le transport de matière dans une couche de diffusion finie.....	134
FIGURE 4.5 : (a) à gauche : photographie du montage expérimental, (b) à droite : schéma hydraulique (les échelles ne sont pas respectées).	136
FIGURE 4.6 : Courbes chrono-potentiométriques en électrolyse sous débit d'électrolyte constant, à $Re_{Dh} = 2.000$. Les courbes sont obtenues successivement pour des densités de courant croissantes. (a) à gauche : les électrolyses d'une heure sont entrecoupées de périodes de 30 min à courant nul, (b) à droite : les électrolyses d'une heure sont enchaînées sans temps de repos.	138
FIGURE 4.7 : Illustrations de 3 tendances d'évolution de la tension durant l'étape (2) du protocole de mesure d'impédance. (a) en haut à gauche : signal peu bruité, (b) en haut à droite : signal moyennement bruité et (c) en bas : signal fortement bruité.	141
FIGURE 4.8 : Impédances expérimentales obtenues à $j_{moy} = 690 \text{ A/m}^2$ et $Re_{Dh} = 2.000$	142
FIGURE 4.9 : Spectre d'impédance expérimental obtenu à $j_{moy} = 690 \text{ A/m}^2$ et $Re_{Dh} = 333$	143
FIGURE 4.10 : Spectres d'impédance mesurés et simulés avec un écoulement à $Re_{Dh} = 2.000$. (a) en haut à gauche : $j_{moy} = 34,5 \text{ A/m}^2$, (b) en haut à droite : $j_{moy} = 173 \text{ A/m}^2$, (c) en bas à gauche : $j_{moy} = 345 \text{ A/m}^2$ et (d) en bas à droite : $j_{moy} = 690 \text{ A/m}^2$	145
FIGURE 4.11 : Agrandissement sur les basses fréquences des impédances complexes mesurées et simulées. Les valeurs ont été déplacées sur l'axe des abscisses afin de rapprocher les différentes séries de données. Les fréquences au sommet des trois boucles capacitatives expérimentales sont indiquées.....	146

TABLE DES FIGURES

FIGURE 4.12 : Influence du débit d'électrolyte sur les impédances de bulles à $j_{\text{moy}} = 173 \text{ A/m}^2$, (a) à gauche : valeurs mesurées et (b) à droite : valeurs simulées. Les courbes ont été déplacées sur l'axe des réels pour faciliter la comparaison.	148
FIGURE 4.13 : Sensibilité à la taille des bulles de l'impédance simulée à $j_{\text{moy}} = 173 \text{ A/m}^2$ et $\text{Re}_{\text{Dh}} = 2.000$, dans les basses fréquences.	150
FIGURE 4.14 : Sensibilité à la formulation du terme de vitesse relative de l'impédance simulée à $j_{\text{moy}} = 173 \text{ A/m}^2$ et $\text{Re}_{\text{Dh}} = 2.000$, dans les basses fréquences. Ici, seule la valeur du coefficient de diffusion \mathcal{D}_1 est étudiée. Les résultats d'expériences présentés dans la sous-partie 3.3.2 sont montrés à titre de comparaison.....	152

Table des tableaux

TABLEAU 2.1 : Réglages numériques correspondant aux expérimentations de Boissonneau et Byrne [65].....	42
TABLEAU 3.1 : Paramètres numériques du code DNS pour le suivi <i>Lagrangien</i> d'une bulle dans un panache virtuel.	93
TABLEAU 3.2 : Paramètres du code DNS pour l'électrolyse de l'eau à 2.000 A/m ² présentée dans [65].....	95
TABLEAU 3.3 : Paramètres numériques de l'étude de sensibilité au maillage dans les directions y et z.....	102
TABLEAU 3.4 : Paramètres numériques de l'étude de sensibilité au maillage dans la direction x.....	105
TABLEAU 3.5 : Paramètres numériques du code DNS pour la visualisation de la répartition des inclusions gazeuses dans le panache.	110
TABLEAU 3.6 : Paramètres de la DNS pour les cas HDF (2 nd e ligne) et BDG (3 ^{ème} ligne).....	112

Table des notations

Grandeurs se référant à l'électrochimie

C	Concentrations ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
E^0	Potentiel standard (V)
E_A	Energie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E^{eq}	Potentiel d'équilibre (V)
f_{H_2, O_2}	Fractions de H_2 ou O_2 dissouts transformés en gaz
f	Nombre de Faraday réduit $f = F/RT$ (V^{-1})
j	Densité de courant ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)
j^0	Densité de courant d'échange ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)
j_F	Densité de courant faradique ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)
k	Constante de vitesse de réaction ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
k^0	Constante de vitesse standard de réaction ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
K^{e-}	Constante électronique (V)
n	Nombre d'électrons échangés
z	Charge électrique de l'espèce
η	Surtension (V)
θ	Taux de recouvrement de l'électrode
$\mu_{e^-}^0$	Potentiel chimique de l'électron ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
σ	Conductivité ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)

φ	Potentiel électrique (V)
$\varphi_{él, sol}$	Potentiel de l'électrode ou de la solution, à l'interface (V)
ϑ	Coefficient de transfert ou de symétrie

Grandeurs se référant à la spectroscopie d'impédance

c_r	Coefficient convectif de la perturbation du flux relatif ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
$c_{r,m}$	Coefficient convectif de la perturbation du flux relatif modifié ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
C_{dl}	Capacité de double couche (F)
E_{SIE}	Amplitude de la perturbation de tension (V)
f	Fréquence de la perturbation électrochimique (Hz)
I_F	Courant faradique (A)
I_{SIE}	Amplitude de la perturbation de courant (A)
K_r	Coefficient diffusif de la perturbation du flux relatif ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
$K_{r,m}$	Coefficient diffusif de la perturbation du flux relatif modifié ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
R_{Farad}	Résistance faradique (Ω)
R_{ohm}	Résistance ohmique du système (Ω)
R_p	Résistance de polarisation de l'électrode (Ω)

TABLE DES NOTATIONS

R_{tc}	Résistance du transfert de charge (Ω)
S	Surface de l'électrode (m^2)
$U_{r,m}$	Flux relatif modifié ($m \cdot s^{-1}$)
Z	Impédance totale (Ω)
$Z_{\alpha,t}$	Impédance de bulles <i>ou</i> de transfert (Ω)
ϕ	Déphasage (rad)
ω	Pulsation de la perturbation électrochimique ($rad \cdot s^{-1}$)
X^s	Valeurs de la variable X dans l'état stationnaire
ΔX	Variation sinusoïdale autour de la valeur stationnaire de la variable X
\tilde{X}	Transformée de Fourier d'une variable

Grandeurs se référant au transport de matière

C	Concentrations ($mol \cdot m^{-3}$)
D	Coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)
N	Flux de matière ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
u	Vitesse de l'électrolyte ($m \cdot s^{-1}$)
φ	Potentiel électrique de l'électrolyte (V)

Grandeurs se référant au transfert de chaleur

T	Température (K)
u	Vitesse du fluide ($m \cdot s^{-1}$)
α_T	Coefficient de diffusion thermique ($m^2 \cdot s^{-1}$)
Φ	Flux convectif-diffusif ($K \cdot m \cdot s^{-1}$)

Grandeurs se référant à la mécanique de fluides

A, V, W	Ordres de grandeur du taux de vide et des vitesses dans les directions x et y
C_{add}	Coefficient de masse ajoutée
C_d	Coefficient de trainée. $C_{d,os}$ et $C_{d,SN}$ se réfèrent aux formulations d'Oseen et de Schiller et Naumann
$C_{\parallel,\perp}$	Coefficient anisotrope d'augmentation de la trainée proche des parois
D_H	Diamètre hydraulique (m)
\mathcal{D}	Coefficient anisotrope de pseudo-diffusion
f	Terme d'inhibition de la phase dispersée
f_{ext}	Champ de force volumique extérieure ($N \cdot m^{-3}$)
F_{add}	Force de masse ajoutée ou masse virtuelle (N)
F_{col}	Force résultant des collisions (N)
F_{drag}	Force de trainée (N)
F_h	Force hydrodynamique (N)
F_{hist}	Force d'histoire de Basset (N)
F_l	Force de lubrification (N)
F_{lift}	Force de <i>lift</i> (N)
F_{np}	Force appliquée au volume de la bulle dans l'écoulement non-perturbé (N)
F_{C-D}	Force de contact de la phase continue sur la bulle (N)
g	Accélération gravitationnelle terrestre ($m \cdot s^{-2}$)
G	Force volumique extérieure due à l'accélération gravitationnelle ($N \cdot m^{-3}$)
h	Demi-espace interélectrode, longueur caractéristique de la mécanique (m)
h_l	Distance de lubrification (m)

K_α	Coefficient de dispersion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	U_{conv}	Vitesse de convection de la condition radiative ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
m	Masse (kg)	U_g	Flux moyen de gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
\mathbf{n}	Vecteur unité normal dirigé vers l'extérieur	U_{H_2, O_2}	Flux d'hydrogène ou d'oxygène générés ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
p	Pression (Pa)	U_{Hdiff}	Terme de diffusion hydrodynamique ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
P	Pression réduite (Pa)	U_{Smig}	Terme de migration induite par le cisaillement ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
Pr_α	Nombre de <i>Prandtl-équivalent</i>	U_r	Flux relatif de la phase dispersée au sein du mélange ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
\mathbf{q}	Vitesse du centre de masse du mélange ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	U_{Saff}	Terme de flux basé sur la vitesse de <i>Saffman</i> ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
$Q_{e,s}$	Débit en entrée ou en sortie du domaine de calcul ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	U_{Sdiff}	Terme de diffusion induite par le cisaillement ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
r	Rayon des bulles (m)	U_{Stokes}	Terme de flux basé sur la vitesse de <i>Stokes</i> ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
r_r	Rayon réduit (m)	\mathbf{v}	Vitesse des éléments de la phase dispersée ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
S_D	Surface de la bulle (m^2)	\mathbf{v}_{app}	Vitesse d'approche de deux bulles ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
$S_{e,s}$	Section d'entrée ou de sortie du domaine de calcul (m^2)	v_{drift}	Vitesse de glissement simulant les effets collectifs dans la DNS ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
$R\alpha_{f,h}$	Nombre de <i>Rayleigh-équivalent</i>	\mathbf{v}_{reb}	Vitesse de rebond post-collision ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
Re_{app}	Nombre de <i>Reynolds</i> basé sur la vitesse d'approche	v_{Stokes}	Vitesse de <i>Stokes</i> ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
Re_D	Nombre de <i>Reynolds</i> de particule	v_{Saff}	Vitesse de <i>Saffman</i> ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
Re_h	Nombre de <i>Reynolds</i> basé sur la demi-hauteur du canal	$V_{c,m}$	Volume de contrôle d'une maille (m^3)
Re_{D_h}	Nombre de <i>Reynolds</i> basé sur le diamètre hydraulique du canal	\mathbf{V}_r	Vitesse relative d'une particule par rapport à la vitesse de la phase continue (estimée en son centre) ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
St	Nombre de <i>Stokes</i>	\mathbf{w}	Vitesse virtuelle non-perturbée de la phase continue ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
t	Temps (s)	α	Taux de vide
\mathcal{T}	Tenseur de contraintes visqueuses (Pa)	$\alpha_{D,m}$	Rapport du volume de la bulle sur le volume de la maille
\mathbf{u}	Vitesse de la phase continue ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)		
u_{CP}	Vitesse au centre du Poiseuille, vitesse caractéristique de la mécanique ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)		
u_{moy}	Vitesse moyenne ou débitante ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)		
\mathbf{U}	Vitesses superficielles des phases ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)		

TABLE DES NOTATIONS

β	Coefficient de présence du terme \mathbf{U}_{sdiff}	x	Axe du repère dirigé dans le sens de l'écoulement
γ	Tension superficielle ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	y	Axe du repère, normal aux électrodes, dirigé de la cathode vers l'anode
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement (s^{-1})	z	Axe du repère dans la direction transverse à l'écoulement
$\delta_{\alpha,H,T}$	Épaisseur de panache <i>ou</i> de couche limite hydrodynamique <i>ou</i> thermique (m)		
ε_r	Coefficient de restitution		
κ	Coefficient de présence du terme \mathbf{U}_{smig}		
μ	Viscosité dynamique ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)		
ν	Viscosité cinématique ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)		
ρ	Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)		
σ	Tenseur de contrainte de la phase continue sur une bulle (Pa)		
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)		
$\tau_{C,D}$	Temps caractéristique de la phase continue <i>ou</i> de la phase dispersée (s)		
Grandeurs se référant à la géométrie			
dx, dy, dz	Taille d'une maille dans la direction x, y <i>ou</i> z (m)		
dh	Taille minimum des mailles (m)		
$\mathbf{e}_{x,y,z}$	Vecteurs unitaires des axes x, y, z		
L_x	Longueur des électrodes (m)		
L_y	Longueur du domaine de calcul dans la direction y (m)		
L_z	Longueur du domaine de calcul dans la direction z (m)		
N_x, N_y, N_z	Nombre de nœuds du maillage dans les directions x, y <i>ou</i> z		
$\dot{N}b$	Nombre de bulles produites par pas de temps (s^{-1})		
Grandeurs se référant aux stratégies de résolution numérique			
\mathcal{A}	Terme d'accélération de l'avancement temporel de la vitesse de bulle ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$)		
D_{col}	Distance de collision (m)		
D_{rec}	Distance de recouvrement (m)		
\mathbf{D}_{ij}	Vecteur reliant les centres des bulles i et j (m)		
k	Sous-étape des schémas de discrétisation temporelle		
n	Étape de l'avancement temporel		
n_k	Nombre de sous-étapes par pas de temps		
N_m	Nombre de bulles contenues dans une maille		
t^n	Temps à l'étape n (s)		
t_k	Temps à la sous-étape k (s)		
t_{rec}	Temps de recouvrement lors de la résolution de la collision (s)		
Δt	Pas de temps de l'avancement temporel (s)		
Δt_k	Pas de temps de la sous-étape k (s)		
\mathbf{T}_{adv}	Terme d'advection de l'avancement temporel de la vitesse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)		
\mathbf{T}_{diff}	Terme de diffusion de l'avancement temporel de la vitesse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)		
\mathbf{T}_{fext}	Terme de force extérieure de l'avancement temporel de la vitesse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)		

T_{press}	Terme de pression de l'avancement temporel de la vitesse ($m \cdot s^{-1}$)	C	Se réfère à la phase continue
\tilde{u}	Vitesse estimée avant l'application de la condition d'incompressibilité ($m \cdot s^{-1}$)	D	Se réfère à la phase dispersée
ΔU	Ordre de grandeur de la variation de vitesse de la phase continue sur un pas de temps ($m \cdot s^{-1}$)	f	Se réfère à une phase de manière générique
V	Ordre de grandeur de la vitesse d'une bulle ($m \cdot s^{-1}$)	i	Se réfère à une espèce <i>ou</i> à une bulle, de manière générique
$V_{c,m}$	Volume de contrôle de la maille m (m^3)	m	Se réfère à la maille m
V_i	Volume de la bulle i (m^3)	O	Se réfère à la réaction d'oxydation <i>ou</i> à l'oxydant
ΔX	Ordre de grandeur du déplacement d'une bulle sur un pas de temps (m)	R	Se réfère à la réaction de réduction <i>ou</i> au réducteur
a_i^m	Proportion du volume de la bulle i contenu dans la maille m	x, y, z	Composante d'un vecteur dans la direction x, y <i>ou</i> z
$\alpha_k, \beta_k, \gamma_k$	Coefficients des sous-étapes des schémas temporels		
X^k	Variable X estimée à la sous-étape k		
$X^{(k)}$	Terme X calculée avec des variables connues à la sous-étape k		
X'	Variables estimées lors de la résolution des collisions		

Notations mathématiques

X	La variable X est un vecteur ou une matrice
X^*	La variable X est adimensionnalisée par la grandeur caractéristique correspondante
$\langle X \rangle$	Moyenne spatiale ou temporelle de la variable X
$[X]$	Condition de saut à l'interface sur la variable X
$\bar{X}^{z,t}$	Variable X moyennée en temps et dans la direction z
X^{RMS}	Valeur fluctuante de la variable X

Constantes universelles

F	Constante de Faraday : $F = 96.485 C \cdot mol^{-1}$
\hbar	Constante de Planck : $\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$
k	Constante de Boltzmann : $k = 1,381 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Indices

a	Se réfère à l'anode
c	Se réfère à la cathode

*Les bulles comme des mésanges
côte à côte puis en panache
prennent leur envol et paradent,
s'élancent vers le ciel,
suivent falaises et parois
à peine dérangées par le vide...*

*Par vaguelettes turbulentes,
elles chorégraphient leur danse
sur champs de vitesse et de pression,
invitent à collision Newton, Archimède ou Laplace,
se jouent du monde
au rythme des équations...*

*Et nous entraînent, nous
seulement soumis aux évidences,
vers les couches limites de notre compréhension.*

Yves Béal,
Le 18 Juillet 2017,
Ecrit pendant la soutenance.

Introduction générale

Les écoulements à bulles sont des écoulements diphasiques constitués d'une phase gazeuse dispersée au sein d'une phase liquide continue. Ce type d'écoulements est fréquemment retrouvé dans les procédés industriels. D'un point de vue mécanique, les écoulements à bulles sont utilisés pour leur excellente efficacité en termes de transfert et de mélange dû à une agitation accrue et à la forte surface d'échange des bulles. Ces qualités sont cruciales dans les procédés de transfert de chaleur (*e.g.* bouilleurs), de transfert de matière entre les phases (*e.g.* purification de gaz) et de mélange (*e.g.* traitement des eaux). La phase dispersée peut aussi être le résultat de réactions chimiques ou électrochimiques, que ce soit en tant que produit principal du procédé (*e.g.* production de difluor par électrolyse) ou en sous-produit de réaction (*e.g.* production de dihydrogène lors de l'électrodéposition du zinc).

Dans tous ces cas, la gestion de la phase gazeuse est primordiale pour des raisons d'efficacité, de sûreté et d'impact environnemental, ce qui nécessite une bonne connaissance de la dynamique des bulles et de leurs interactions avec le liquide porteur. D'une manière générale pour ces procédés, l'intérêt est de connaître les statistiques moyennes (ou macroscopiques) d'agitation, de flux et de dispersion dans le mélange diphasique, mais celles-ci découlent de phénomènes complexes ayant lieu à l'échelle de la phase dispersée (*i.e.* échelle microscopique). La relation entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique est à l'heure actuelle encore mal appréhendée et la plupart des modèles d'écoulement disponibles sont empiriques ou semi-empiriques.

Dans les sciences expérimentales, toute étude théorique doit être à un moment confrontée à l'expérimentation. La validation expérimentale des modèles numériques permettant ainsi de les utiliser pour prédire des résultats encore inaccessibles à la méthode expérimentale. Cette validation nécessite, dans le cas des écoulements à bulles dispersées, que les vitesses de phases, la distribution du taux de vide (probabilité de présence de la phase dispersée), la dispersion de la phase dispersée et la perturbation de la phase continue prédites par le modèle correspondent aux tendances mesurées expérimentalement. Toutefois, la caractérisation fine des milieux diphasiques est difficile à mettre en œuvre et nécessite souvent du matériel coûteux et des techniques de traitement du signal complexes. De surcroît, la plupart des techniques de mesures sont imprécises dans les dispersions denses et à faibles tailles de bulles [1].

Cette thèse s'intéresse aux écoulements à bulles générées par électrolyse de l'eau, aux différentes approches numériques permettant leur simulation, à la validation expérimentale des modèles utilisés et au développement de nouvelles techniques de caractérisation.

Chapitre I

Mise en contexte de l'étude

1. L'ELECTROLYSE

1.1. Histoire et applications

Étymologiquement dérivée du mot grecque *lysis* (dissolution), l'électrolyse décrit un phénomène de décomposition d'un élément chimique due au passage d'un courant électrique, *i.e.* par voie électrochimique. Dès la fin du 18^{ème} siècle, avant même que le mot « électrolyse » soit énoncé (celui-ci est proposé par Faraday au début du 19^{ème} siècle), l'électrolyse a été utilisée pour la réduction d'oxydes, abondants à l'état naturel, en métaux purs. L'électrolyse se développera peu à peu au cours du 19^{ème} siècle et permettra l'identification de nombreux éléments chimiques, mais aussi la création de procédés emblématiques tels que l'électrolyse de l'eau ou la production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult. La page anglophone de Wikipédia sur l'électrolyse, étonnamment bien documentée, présente un bref historique des découvertes majeures aux débuts de l'électrolyse. Celles-ci sont retranscrites ici:

- 1785 : Martinus van Marum réduit l'étain, le zinc et l'antimoine à partir de leurs sels respectifs par électrolyse, à l'aide de son grand générateur électrostatique.¹
- 1800 : William Nicholson et Anthony Carlisle décomposent l'eau en dihydrogène et dioxygène en utilisant la pile de Volta [2]. En parallèle, Johann W. Ritter fait la même

¹ Dans le supplément (édition de 1803) de l'*Encyclopædia Britannica 3rd edition* (1797), volume 1, page 225 : "Mister Van Marum, by means of his great electrical machine, decomposed the calces of tin, zinc, and antimony, and resolved them into their respective metals and oxygen" avec une référence au Journal de Physiques, 1785.

découverte en Allemagne sans avoir connaissance de la découverte de ses collègues anglais.

- 1808 : Sir Humphry Davy qui avait déjà produit du potassium à partir de potasse en 1807 isole et nomme les éléments sodium, baryum, calcium et magnésium par électrolyse à partir de soude caustique, de barytine, de chaux et de magnésie, respectivement [3].
- 1821 : Le lithium est isolé pour la première fois par William T. Brande qui électrolyse de l'oxyde de lithium [4].
- 1833 : Michael Faraday écrit la « *law of definite electro-chemical actions* », qui donnera plus tard la loi de Faraday [5]. Dans le même temps, Carlo Matteucci serait arrivé aux mêmes conclusions indépendamment des découvertes de Faraday par un travail expérimental original [6].
- 1875 : Paul Emile Lecoq de Boisbaudran découvre le gallium par électrolyse de l'hydroxyde de gallium [7]. Cocorico !
- 1886 : L'électrolyse d'un acide fluorhydrique anhydre en solution à très basse température (-50 °C) permet à Henri Moissan d'isoler le composé fluor en produisant le gaz difluor [8], après 74 ans de recherche de la communauté scientifique internationale. Cela lui vaudra un prix Nobel de Chimie en 1906.
- 1886 : Développement du procédé Hall-Héroult de production d'aluminium par électrolyse de l'oxyde d'aluminium, indépendamment et presque simultanément par les chercheurs Charles Hall [9], aux Etats-Unis, et Paul Héroult [10], en France
- 1892 : Développement du procédé Castner-Kellner d'électrolyse de sels alcalins pour la production d'hydroxydes (notamment l'hydroxyde de sodium) [11].

L'électrolyse est aujourd'hui largement répandue dans l'industrie chimique pour la production de divers matériaux car elle présente plusieurs avantages. Dans le cas de la production de l'aluminium, le procédé électrolytique Hall-Héroult s'est imposé par sa simplicité et son efficacité énergétique qui en a fait le procédé le plus économique [12] et aujourd'hui le seul à être industrialisé². Concernant la production d'hydrogène, l'électrolyse de l'eau concède, pour l'heure actuelle, un coût de fonctionnement élevé par rapport aux procédés de reformages [13]; elle permet toutefois de s'affranchir des besoins en hydrocarbures fossiles, une ressource dont l'utilisation extensive mondiale (depuis la fin du 19^{ème} siècle à nos jours) a fortement modifié l'équilibre environnemental et risque de

² Le procédé a bien évidemment subi de nombreuses optimisations techniques depuis son invention en 1886, mais les réactions électrochimiques sont identiques. On ne parle pas non plus ici des méthodes de recyclage.

continuer à le faire dans les décennies prochaines. Pour l'électrodéposition, c'est la mise en forme de métaux réduits qui est favorisée par l'électrolyse [14]. Plus simplement, il arrive que l'électrolyse soit l'unique technique de production réalisable, comme c'est le cas pour la production de difluor gazeux [15].

Dans tous les procédés d'électrolyse cités, les réactions électrochimiques génèrent une ou plusieurs phases gazeuses et sont donc soumises à l'influence des écoulements diphasiques. Ces milieux réactionnels sont aussi le siège d'autres phénomènes physiques plus ou moins interdépendants.

1.2. Un procédé multiphysique

La Figure 1.1, fortement inspirée du schéma de flux de la thèse de C. Brussieux [16, p. 21], synthétise les différents phénomènes physiques participant au fonctionnement de l'électrolyse et les possibles couplages entre chacune d'elle.

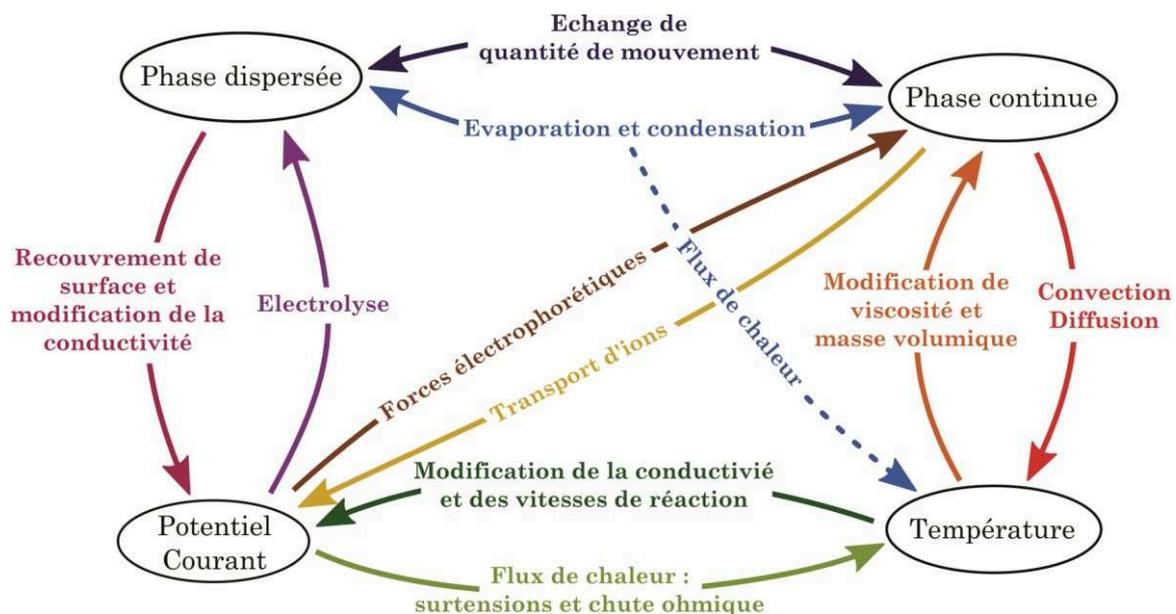


FIGURE 1.1 : Présentation schématique des physiques en présence dans le fonctionnement de procédés d'électrolyse. Les différentes interactions entre les grandeurs physiques sont représentées par des flèches.

Comme le montre la Figure 1.1, il est possible de répartir les différents phénomènes en électrolyse selon quatre champs d'étude de la physique. L'électrochimie, qui est pilotée par la distribution de potentiel et de courant dans l'électrolyte et dans les électrodes. Le transport de matière, qui détermine les flux d'espèces réactionnelles dans la phase continue. Le transfert de chaleur, qui permet de connaître la répartition de température dans le procédé. Et la

mécanique des fluides diphasiques, qui décrit les mouvements de la phase dispersée et de la phase continue. L'étude des procédés multiphysiques est d'autant plus complexe que les interactions entre les phénomènes sont importantes. Chacun de ces domaines d'étude possède un socle théorique et son propre formalisme, décrit brièvement ci-après.

1.2.1. Electrochimie

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface entre un conducteur électronique (électrode) et un conducteur ionique (électrolyte). Le schéma présenté sur la Figure 1.2 ci-après illustre l'interface électrode/électrolyte dans le cas d'un métal en présence d'un couple R/O^+ . Le couple composé d'une espèce réductrice et d'une espèce oxydante est appelé couple *rédox*.

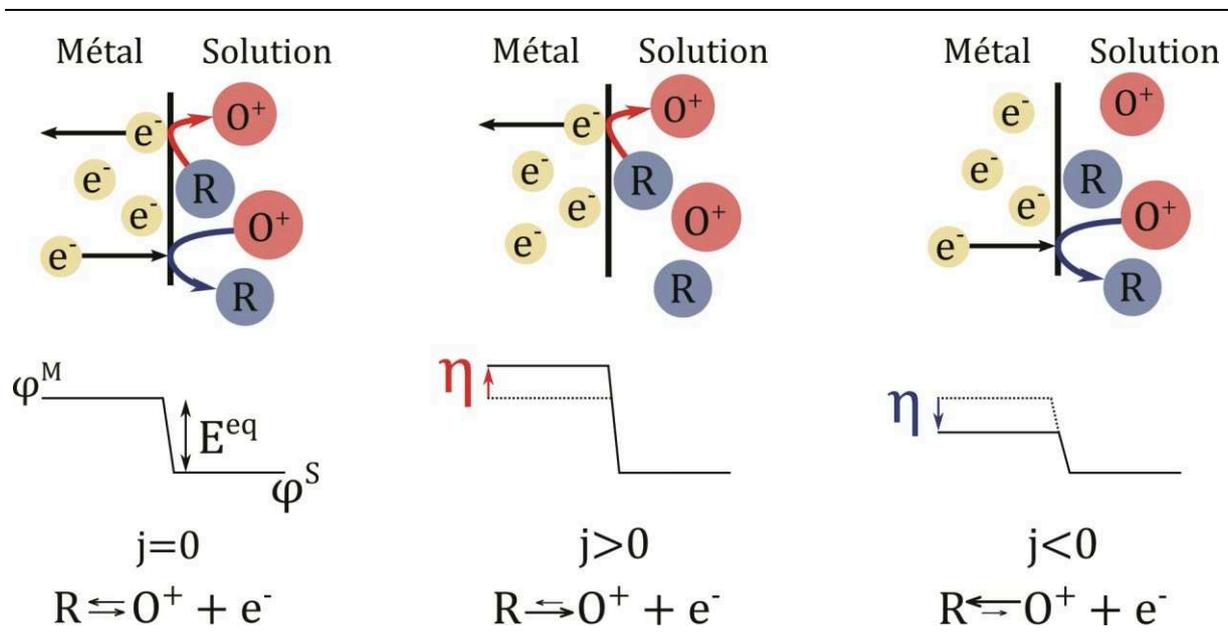


FIGURE 1.2 : Illustration de l'interface entre une électrode et un électrolyte en présence d'un couple électrochimique R/O^+ . **(a) à gauche** : la demi-réaction est à l'équilibre, **(b) au centre** : l'électrode est polarisée dans le sens de l'oxydation, **(c) à droite** : l'électrode est polarisée dans le sens de la réduction.

L'équilibre thermodynamique est présenté sur la Figure 1.2a, à gauche. Quand elles sont mises en contact, une différence de potentiel E^{eq} apparaît entre l'électrode et la solution afin d'équilibrer les potentiels chimiques des espèces présentes. Cette différence est décrite par la loi de Nernst [17] :

$$E^{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \quad (1.1)$$

où E^0 est le *potentiel standard*³ du couple *rédox*, R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, F la constante de Faraday, et C_O et C_R les concentrations respectives de l'espèce oxydante et de l'espèce réductrice. L'équilibre électrochimique est un équilibre dynamique, *i.e.* la demi-réaction $R \rightleftharpoons O^{n+} + ne^-$ a lieu dans les deux sens à intensité égale, et le courant net j est nul.

Lors d'une polarisation positive de l'électrode, *i.e.* par application d'une surtension $\eta = (\varphi_{\text{ét}} - \varphi_{\text{sol}}) - E^{eq}$ positive, le niveau d'énergie des électrons dans le métal diminue. Les électrons passent alors plus facilement de la solution vers l'électrode et la demi-réaction est favorisée dans le sens de l'oxydation, comme le montre la Figure 1.2b au centre. La demi-réaction est alors notée $R \rightarrow O^+ + e^-$ et le courant net est positif. Inversement, en appliquant une surtension négative, le niveau d'énergie des électrons augmente. Ceux-ci sont alors transférés aux espèces ioniques plus rapidement et la demi-réaction est favorisée dans le sens de la réduction. Les notations sont alors $O^+ + e^- \rightarrow R$ pour la demi-réaction et $j < 0$ pour le courant. Ce cas correspond à l'illustration de droite du schéma, Figure 1.2c.

La cinétique des réactions électrochimiques est fréquemment décrite (à défaut de mieux) par la loi de Butler-Volmer [17] comme suit :

$$j = j^0 (e^{\vartheta_O \beta \eta} - e^{-\vartheta_R \beta \eta}) \quad (1.2)$$

où ϑ_O et $\vartheta_R = 1 - \vartheta_O$ sont les coefficients de transfert (ou coefficients de symétrie) de l'oxydation et de la réduction, compris entre 0 et 1, et $\beta = \frac{F}{RT}$.

j^0 est la densité de courant d'échange :

$$j^0 = Fk^0 (C_O^{eq})^{\vartheta_O} (C_R^{eq})^{\vartheta_R} \quad (1.3)$$

où $k^0 = ke^{\frac{\vartheta_O n F K e^-}{RT}}$. $k \propto \frac{\hbar T}{\hbar} e^{-\frac{E_A}{RT}}$ est la constante de vitesse exprimée par la loi d'Arrhenius. Le *facteur de fréquence* $\frac{\hbar T}{\hbar}$, qui dépend de la constante de Boltzmann \hbar et la constante de Planck \hbar , est proportionnel à la fréquence de rencontre des éléments réactionnels. E_A est l'énergie d'activation et représente une barrière énergétique que les espèces doivent dépasser pour que la réaction ait lieu. $K e^- = \frac{\mu_{e^-}^0}{F}$ est la constante électronique qui dépend du potentiel chimique de l'électron $\mu_{e^-}^0$.

³ Le *potentiel standard* correspond à la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte pour un couple *rédox* à l'équilibre, à la concentration $C_O^0 = C_R^0 = 1 \text{ mol/L}$ (ou à la pression $p_O^0 = p_R^0 = 1 \text{ atm}$ si ce sont des gaz).

Les équations (1.1), (1.2), (1.3) de l'électrochimie montrent que tant du point de vue thermodynamique que cinétique, les réactions dépendent de la température et des concentrations.

1.2.2. Transport de matière

La concentration des ions dans l'électrolyte ayant une influence majeure sur les performances électrochimiques (répartition de courant et de potentiel), il est nécessaire de pouvoir décrire le transport de matière au sein de l'électrolyte. Dans un électrolyte liquide, le transport de matière est généralement exprimé par la conservation d'un flux de matière N_i d'une espèce i soumise à la convection, la diffusion et la migration [17] :

$$N_i = \mathbf{u}C_i - D_i\nabla C_i - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \nabla \varphi \quad (1.4)$$

où \mathbf{u} est la vitesse de l'électrolyte, C_i la concentration de l'ion i , D_i le coefficient de diffusion, z_i la charge électrique et φ le potentiel de la solution. L'équation (1.4) met en évidence deux couplages. D'une part, le terme de migration (troisième terme du membre droit de l'équation) montre l'influence du champ de potentiel sur le flux des ions. La migration permet notamment d'améliorer le brassage des ions dans le procédé Hall-Héroult. D'autre part, la vitesse du liquide \mathbf{u} joue aussi un rôle dans la répartition de la concentration.

1.2.3. Transfert de chaleur

La température est aussi un paramètre important en électrochimie de par son influence sur le potentiel d'équilibre des réactions et sur la cinétique électrochimique – la température intervient à la fois dans la fréquence de rencontre des réactifs et dans leur capacité à surmonter la barrière de l'énergie d'activation (une haute température reflète une plus haute énergie cinétique des molécules) [17]. Pour les électrolyseurs à haute température, la gestion thermique est primordiale et la recherche du point thermoneutre⁴ nécessite de maîtriser les flux de chaleur dans le système [18]. La température est résolue par conservation du flux convectif-diffusif au sein de l'électrolyte [19] :

$$\Phi = \mathbf{u}T - \alpha_T \nabla T \quad (1.5)$$

où α_T est le coefficient de diffusion thermique dans le cas d'une diffusion isotropique. Similairement au transport de matière, le transfert de chaleur est en grande partie dirigé par la

⁴ Le point thermoneutre correspond au cas où la chaleur produite par les surtensions et l'effet Joule est compensée par la chaleur consommée par l'entropie de réaction. Le procédé n'a alors pas besoin d'apport ou d'extraction de chaleur. Ce point thermoneutre dépend de la température et de la densité de courant de fonctionnement.

convection. Les sources de chaleur en électrolyse peuvent être diverses. Dans les procédés haute température, des flux radiatifs peuvent avoir une influence non-négligeable sur la répartition de température. L'évaporation ou la condensation de l'électrolyte peut aussi générer des flux supplémentaires. Concernant les réactions électrochimiques, les surtensions et la chute ohmique causent respectivement une production surfacique et volumique de chaleur. L'entropie des réactions en revanche peut induire une production ou une consommation de chaleur. L'électrolyse de l'eau étant endothermique, celle-ci représente un puits de chaleur à la surface des électrodes dont le flux augmente avec la température de fonctionnement. Les réactions électrochimiques ont donc, en retour, un impact sur les températures du procédé.

1.2.4. *Ecoulements diphasiques*

L'écoulement de la phase continue est déterminant car il participe à la convection des espèces réactives et de la température. En retour, les forces électrophorétiques liées à la migration peuvent modifier l'écoulement de l'électrolyte. De plus, la température modifie la viscosité et la masse volumique du liquide et exerce donc une influence potentiellement significative sur le bilan de quantité de mouvement.

Dans le cas de l'électrolyse, une phase gazeuse dispersée est aussi générée. On sait, depuis les travaux de Faraday [5], [20], que le flux de gaz est directement proportionnel au courant d'électrolyse. Cette phase gazeuse pouvant être considérée comme isolante électriquement, elle provoque la diminution de la conductivité apparente de l'électrolyte et limite partiellement la surface disponible des électrodes à la réaction. La phase dispersée modifie donc à la fois la répartition de potentiel dans l'électrolyte et les surtensions de réactions.

Au sein de la phase continue, la phase dispersée se déplace sous l'effet de la différence de masse volumique. Il y a donc un échange de quantité de mouvement entre les deux phases et des mouvements de convection se mettent en place. Des phénomènes d'évaporation et de condensation peuvent aussi modifier les écoulements. Ce changement de phase dépend directement des conditions de température et de pression dans le procédé.

1.3. **L'électrolyse alcaline de l'eau à basse température**

La partie précédente a dévoilé les nombreuses interactions entre les phénomènes physiques présents en électrolyse. Le schéma de la Figure 1.1 illustre bien la complexité de ces couplages. L'étude théorique et numérique de ce genre de procédé multiphysique serait

donc un casse-tête si toutes ces interactions identifiées étaient du même ordre de grandeur. Or cette thèse est dédiée à l'étude des écoulements à bulles. Fort heureusement, il est possible de créer les conditions nécessaires pour négliger l'effet des autres physiques afin d'observer uniquement les liens entre électrochimie et écoulements diphasiques. L'utilisation de l'électrolyse de l'eau alcaline à basse température se trouve être particulièrement indiquée dans ce but précis.

Ainsi, les variations de température en électrolyse alcaline basse température peuvent être négligées pour plusieurs raisons. En proche paroi, la convection de l'électrolyte et le brassage accru dû à la phase dispersée permettent de limiter les variations locales de température. A l'échelle globale du procédé, le volume important d'électrolyte limite aussi les variations temporelles de température par effet « tampon » et celle-ci atteint une valeur constante en état stationnaire. L'effet de la température sur les potentiels d'équilibre et les cinétiques de réaction peut donc raisonnablement être négligé. La convection naturelle par effet thermique localisé peut aussi être négligée par rapport à la convection induite par les bulles – pour illustration, un taux de vide de 1% induit des forces de flottabilité équivalentes à une élévation de température de 50 °C. Les effets d'évaporation et de condensation peuvent aussi être négligés à température ambiante et à pression atmosphérique.

En termes de transport des ions réactifs, le brassage par l'écoulement diphasique permet aussi d'homogénéiser les concentrations. De plus, l'eau étant à la fois le réactif principal et le solvant, il n'y a pas d'appauvrissement en réactif. Les forces électrophorétiques peuvent aussi être négligées par rapport à la convection induite par les bulles et à la convection forcée de l'électrolyte. Contrairement à cela, le brassage par effet électrohydrodynamique est primordial dans l'électrolyse de l'aluminium où l'électrolyte est un sel fondu [21].

Ces hypothèses permettent de simplifier grandement la modélisation de l'électrolyse alcaline à basse température. Ainsi, le schéma de la Figure 1.1 peut être réduit à l'illustration de la Figure 1.3. Cette dernière illustre les couplages qui seront pris en compte dans ce travail. On s'intéresse d'une part au couplage entre la phase dispersée gazeuse et la phase continue liquide. Ici encore, l'électrolyse alcaline permet de simplifier la représentation de la phase dispersée en considérant notamment les bulles comme des sphères rigides. Cette simplification repose sur la faible taille des bulles (de l'ordre de 10^{-4} m) produites dans ce type de procédés qui sont donc caractérisés par des nombres de Bond⁵ et de Weber⁶ de l'ordre

⁵ Nombre sans dimension, noté Bo, caractérisant le rapport entre les forces gravitationnelles et la tension de surface à l'interface bulle-liquide.

de 10^{-3} . Le phénomène de coalescence des bulles peut aussi être négligé dû au faible nombre de Stokes⁷ (de l'ordre de 10^{-3}) et aux forces de lubrification. Les modèles d'interaction bulle \leftrightarrow bulle et bulle \leftrightarrow liquide en sont donc largement simplifiés.

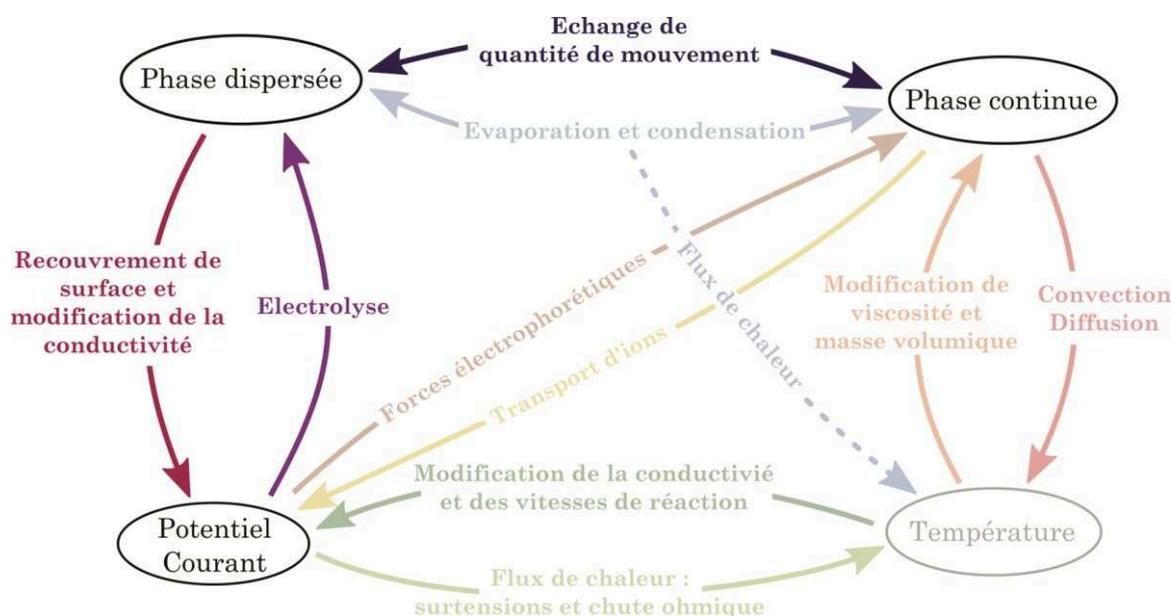


FIGURE 1.3 : Présentation schématique des physiques non-négligeables dans le fonctionnement de l'électrolyse alcaline à basse température.

D'autre part, le procédé d'électrolyse permet un contrôle direct et précis du flux de gaz en paroi. Les réactions en milieu alcalin et sur des électrodes de Nickel sont bien connues, et le rendement Faradique⁸ peut dans notre cas être considéré égal à 1. De plus, il est aisé d'atteindre la saturation en hydrogène et oxygène dissouts dans l'électrolyte. Les produits de l'électrolyse sont donc entièrement générés sous forme gazeuse. Ce très bon contrôle de la production de la phase dispersé se révélera utile dans l'étude des écoulements.

Pour finir, le couplage entre la phase dispersée et les réactions électrochimiques peut être mis à profit. Les modifications du transfert de charge, *via* la conductivité apparente de l'électrolyte et le recouvrement de surface des électrodes, ont un impact sur le potentiel et le courant. Ainsi, la phase dispersée laisse une « signature » sur les mesures électrochimiques. Cela peut avoir un aspect négatif quant aux performances d'une unité de production

⁶ Nombre sans dimension, noté We , caractérisant le rapport entre les forces inertielles et la tension de surface à l'interface bulle-liquide.

⁷ Nombre sans dimension, noté St , caractérisant le rapport entre l'énergie cinétique des bulles et l'énergie dissipée par viscosité à l'interface bulle-liquide.

⁸ Le rendement Faradique représente la proportion du courant électrique dédié à la réaction électrochimique souhaitée. Des réactions parasites pourraient par exemple diminuer ce rendement.

d'hydrogène, par exemple. En revanche, cela pourra nous permettre de mettre en place une technique de mesure de la phase dispersée par voie électrochimique.

L'utilisation de l'électrolyse alcaline comme outil d'étude des écoulements dispersés semble donc tout à fait justifiée. Ce procédé étant ancien et très bien documenté, cela permet de limiter les problématiques annexes (électrochimie, transfert thermique) et de concentrer les efforts d'analyse sur les écoulements uniquement. L'étude des écoulements diphasiques est en soit un domaine très vaste et complexe. La partie suivante présente différentes approches à l'étude de ces écoulements et les différents modèles théoriques permettant de représenter les écoulements à bulles dispersées dans notre cas.

2. MODELISATION DES ECOULEMENTS DIPHASIQUES

L'étude numérique des écoulements diphasiques n'est pas du tout triviale, elle nécessite une grande rigueur dans sa formulation. Le choix du modèle est opéré en fonction des conditions de fonctionnement et du type d'écoulement à étudier. L'ouvrage de Ishii et Hibiki [22] présente une revue détaillée des théories de la mécanique des fluides diphasiques et porte une attention particulière aux approches moyennées.

En mécanique des milieux continus, le modèle de représentation des écoulements monophasiques est formulé en termes d'équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie, etc. Des lois de comportement permettent de compléter les équations de conservation pour exprimer les propriétés thermodynamiques, chimiques et de transport des milieux étudiés. Il est de la même manière souhaitable de pouvoir représenter les écoulements multiphasiques à l'aide d'équations de conservation et de lois de comportement adéquates. En revanche, il paraît évident que la formulation de ces modèles est sensiblement plus complexe que pour les écoulements monophasiques. Sont en cause les multiples interfaces, déformables et mobiles, les discontinuités de propriétés physiques et les écoulements complexes à proximité de ces interfaces. Il existe ainsi une multitude de régimes d'écoulement pour les mélanges liquide-gaz, dépendant de la configuration spatiale des systèmes (écoulements internes/externes, co-courants/contre-courants, ascendants/descendants, *etc.*) et des vitesses superficielles de chacune des phases. Les différentes morphologies d'écoulements internes sont illustrées sur la Figure 1.4. Ils peuvent être classés en 3 catégories : les écoulements séparés, les écoulements dispersés et les écoulements mixtes. Dans les écoulements séparés, les deux phases forment deux continus distincts séparés par une seule interface. On retrouve typiquement parmi ces régimes séparés

les écoulements annulaires (s1) et les écoulements en film (s2). Dans les régimes d'écoulements dispersés, une des phases est un continuum (la phase continue) dans lequel la deuxième phase (phase dispersée) est répartie sous forme d'objets dispersés. On retrouve généralement dans cette classe les écoulements à bulles dispersées (d1) et les écoulements à gouttes (d2). La dernière catégorie de régimes d'écoulements, les écoulements mixtes, est moins bien définie. Elle concerne tous les écoulements qui sont à la transition entre les écoulements séparés et les écoulements dispersés. Parmi eux se retrouvent les écoulements en bouchons (m1), les écoulements annulaires à gouttes (m2), les écoulements annulaires à gouttes et bulles (m3) et les écoulements annulaires à bulles (m4).

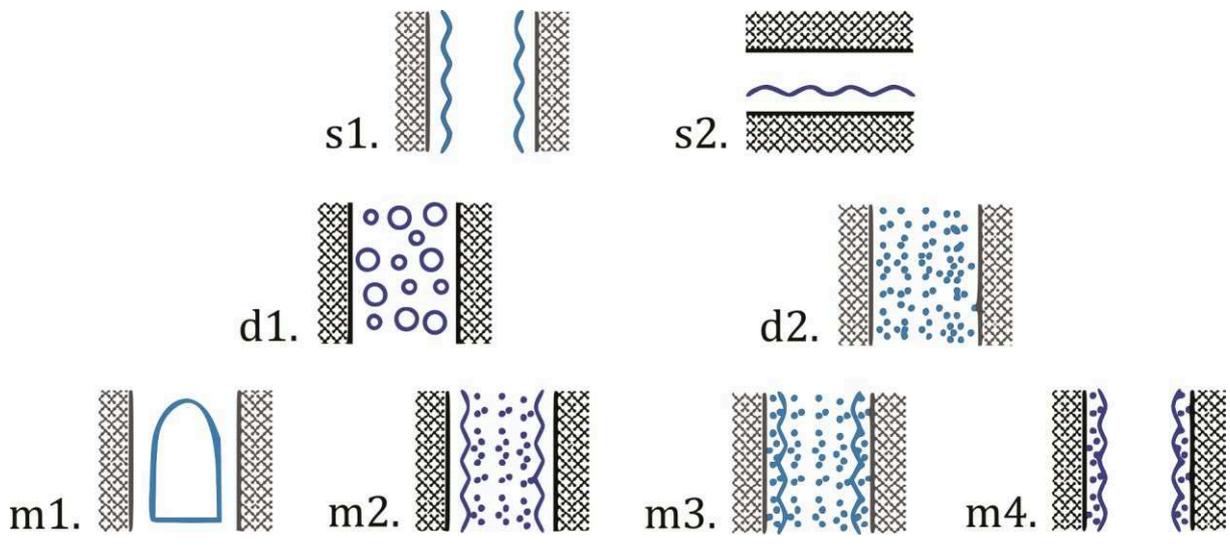


FIGURE 1.4 : Illustration des géométries d'écoulements diphasiques internes selon la classification de Ishii [23]. Ecoulements séparés : **s1.** annulaire et **s2.** film. Ecoulements dispersés : **d1.** à bulles et **d2.** à gouttes. Ecoulements mixtes : **m1.** en bouchons, **m2.** annulaire à gouttes, **m3.** annulaire à gouttes et bulles et **m4.** annulaire à bulles.

A voir la multitude d'aspects des écoulements diphasiques, il est compréhensible que ceux-ci nécessitent des modèles de représentation plus complexes que les écoulements monophasiques. Les transferts aux interfaces seront très différents selon les morphologies et la formulation d'un modèle généralisable à tous ces régimes d'écoulement est irréalisable à l'heure actuelle. Il existe donc une multitude de modèles qui ont été développés spécifiquement pour s'adapter à certains champs d'étude (*e.g.* procédés de sédimentation, transfert de chaleur par ébullition, colonnes à bulles, etc.). Il existe typiquement deux approches de modélisation distinctes. Dans la première, chacune des phases peut être résolue par une formulation monophasique *locale instantanée* avec une représentation explicite de l'interface mobile. Cette approche semble intéressante dans le cas des écoulements séparés car

elle permet de rendre compte très précisément des échanges à l'interface entre les phases. Pour les écoulements dispersés en revanche, chaque élément de la dispersion doit être résolu indépendamment selon ses lois de conservation et de comportement et son interface avec les phases voisines. Une telle entreprise peut rapidement devenir insurmontable avec l'augmentation du nombre d'éléments dispersés. La deuxième philosophie de modélisation consiste à étudier l'écoulement diphasique d'un point de vue *moyen*, en représentant les deux phases comme des continums interpénétrés. Un volume est donc occupé par les deux phases simultanément, avec une probabilité de présence variable. Pour les écoulements à bulles, la probabilité de présence de la phase dispersée est appelé *taux de vide local* et est représenté par le nombre scalaire α . Ce terme peut aussi désigner la fraction volumique occupée par la phase gazeuse. Rigoureusement, ces quantités sont différentes car la première est obtenue par une moyenne temporelle de la présence de chaque phase et la deuxième par une moyenne volumique. Il n'y a toutefois pas de différence conceptuelle entre ces deux taux de vide. En effet, dans les deux cas la moyenne est calculée sur un pas de temps, ou un volume, négligeable au regard des variations de l'écoulement. Ainsi, le taux de vide α représente une *fraction moyenne locale* de la phase dispersée. Un modèle de fermeture est alors nécessaire pour exprimer le mouvement relatif d'une phase par rapport à l'autre. Cette relation est généralement empirique, spécifique à un certain régime d'écoulement et à des conditions opératoires particulières. La Figure 1.5 présente schématiquement la différence entre les deux approches de modélisation.

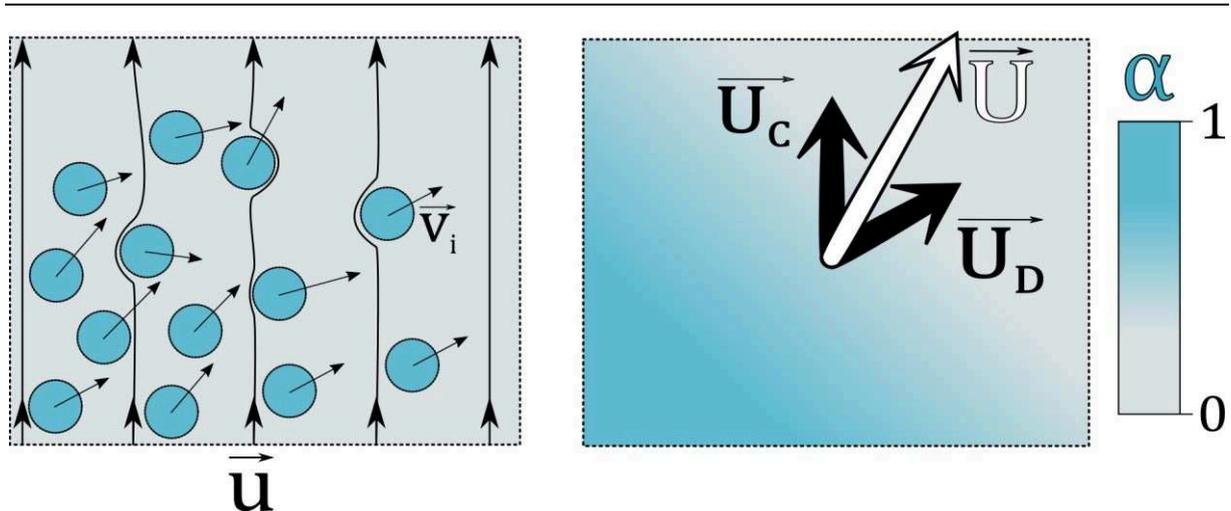


FIGURE 1.5 : Illustration schématique (a) à gauche : de la formulation locale instantanée et (b) à droite : de la formulation moyennée d'un écoulement à bulles dispersées.

Sur la Figure 1.5a, à gauche, il est possible de voir une section d'écoulement à bulles dans une formulation locale instantanée. La phase continue liquide se déplace à la vitesse \mathbf{u} et chaque élément i de la phase dispersée se déplace à une vitesse⁹ \mathbf{v}_i . Les échanges de quantité de mouvement se font à l'interface et dépendent des conditions d'écoulement (vitesse relative, cisaillement, forme de la phase dispersée, etc.). A l'inverse, la Figure 1.5b (à droite) propose un schéma de l'approche moyennée. La distribution du taux de vide α représente statistiquement la répartition de la phase dispersée dans l'espace. Les vitesses sont elles aussi moyennées. On définit généralement des vitesses superficielles¹⁰ pour la phase continue, la phase dispersée et le mélange, respectivement $\mathbf{U}_C = (1 - \alpha)\mathbf{u}$, $\mathbf{U}_D = \alpha\mathbf{v}$ et $\mathbf{U} = \mathbf{U}_C + \mathbf{U}_D$. \mathbf{v} étant ici la moyenne massique des vitesses \mathbf{v}_i des éléments de la phase dispersée. Les interactions entre phases sont internes au mélange diphasique, comme si celui-ci était en interaction avec lui-même.

Les différents modèles, dérivés selon l'approche locale et l'approche moyennée, sont détaillés plus amplement dans les sous-parties suivantes.

2.1. Les formulations locales instantanées

La formulation locale instantanée, nommée ainsi pour la différencier des formulations moyennées, consiste à résoudre intégralement les évolutions spatiales et temporelles des deux phases.

2.1.1. Formulation Eulérienne-Eulérienne

Dans une formulation *Eulérienne-Eulérienne* du problème, les équations de conservation sont exprimées dans un repère fixe. La conservation de la masse et la conservation de la quantité de mouvement sont résolues pour chaque phase suivant les équations suivantes [24] :

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_f = 0 \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial \rho_f \mathbf{u}_f}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_f \mathbf{u}_f \mathbf{u}_p = \nabla \cdot \mathcal{J}_f + \mathbf{G}_f \quad (1.7)$$

L'équation (1.6) correspond à la conservation de la masse avec application de la condition d'incompressibilité. \mathbf{u} est la vitesse d'une phase, ρ est la masse volumique et

⁹ Les sphères sont supposées ici indéformables et sans mouvement rotationnel, de sorte que la vitesse est uniforme dans tout son volume.

¹⁰ La vitesse superficielle est une vitesse débitante. Elle représente la vitesse d'une phase si celle-ci occupée tout le volume du mélange diphasique.

l'indice $f = \{C, D\}$ permet de distinguer chacune des phases (Continue et Dispersée). Le tenseur de contraintes visqueuses s'exprime ainsi :

$$\mathcal{T}_f = -p_f \mathbf{I} + \mu_f (\nabla \mathbf{u}_f + \nabla \mathbf{u}_f^T) \quad (1.8)$$

où p est la pression au sein de la phase et \mathbf{I} la matrice identité. Ici, chacune des phases est considérée incompressible, ce qui suppose pour le gaz que les variations de température et de pression seront faibles, et que les vitesses considérées seront bien inférieures à la vitesse du son.

Le vecteur \mathbf{G}_p est un champ de force volumique extérieur qui est dû ici uniquement à l'accélération gravitationnelle :

$$\mathbf{G}_p = (\rho_p - \langle \rho \rangle) \mathbf{g} \quad (1.9)$$

La force de flottabilité est donc calculée selon la différence entre la masse volumique de la phase et la masse volumique moyenne du mélange $\langle \rho \rangle$.

Ces équations sont connues plus généralement sous le nom d'équations de Navier-Stokes.

A l'interface entre deux phases, les conditions de saut suivantes sont appliquées :

$$[\mathbf{u}] = 0 \quad (1.10)$$

$$[\mathbf{n} \cdot \mathcal{T}] = \gamma (\nabla \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \quad (1.11)$$

où $[X] = X_C - X_D$ dénote la condition de saut d'une variable X à l'interface. L'équation (1.10) est l'application d'une condition de non-glissement et d'un flux massique nul. L'équation (1.11), où \mathbf{n} est le vecteur unité normal à l'interface dirigé vers l'extérieur de la phase dispersée et γ est la tension de surface, exprime la continuité de la contrainte normale à travers l'interface et suppose une contrainte tangentielle nulle.

Le jeu d'équations (1.6) à (1.11) constitue la forme généralisée de la formulation locale instantanée. Il existe ensuite plusieurs stratégies numériques pour résoudre un problème diphasique à l'aide de cette formulation. La première, qui est la plus directe, consiste à résoudre les équations de conservation pour chaque phase dans deux domaines distincts maillés indépendamment. La formulation est alors appelée modèle bi-fluide (*2FM* en anglais, pour *2-Fluid Model*). Un maillage adaptatif permet de tracer explicitement l'interface entre les phases et d'appliquer explicitement les conditions de saut. Cette méthode directe est

probablement la plus précise mais ajoute un degré de complexité numérique en requérant le remaillage du domaine à chaque pas de temps. Il est possible à l'inverse de résoudre le modèle sur un maillage stationnaire structuré. Le plus souvent dans ce cas, un seul jeu d'équations (de Navier-Stokes) est résolu pour les deux phases. Dans ce cas, la masse volumique et la viscosité sont variables afin de s'adapter à la phase en présence. Les conditions de saut sont exprimées comme une force volumique répartie au niveau de l'interface dans une épaisseur finie (la plus fine possible). Le suivi de l'interface peut être effectué selon plusieurs méthodes [25]. Parmi les plus utilisées, le traçage explicite du front (*front tracking*). Des points de maillages évoluant au cours de la simulation sont définis uniquement à l'interface. Les autres stratégies consistent à capturer implicitement le front par une fonction selon les méthodes *marker-and-cell (MAC)*, *volume-of-fluid (VOF)*, *level-set* ou *constrained-interpolation-profile (CIP)*. Chacune de ces méthodes possède des avantages et inconvénients qui ne seront pas détaillés ici.

La simulation d'écoulements à bulles par méthode directe dans un repère *Eulérien* est probablement la description la plus rigoureuse des interactions microscopiques disponible à l'heure actuelle. Le coût très élevé des simulations limite toutefois cette méthode à une population de bulles très restreinte, typiquement jusqu'à 200 [26] pour des bulles déformables et 1200 pour des particules rigides simulées à l'aide de la méthode de multiplicateurs de Lagrange distribués [27]. Il est aussi possible de simuler un petit nombre de bulles dans un volume en appliquant des conditions limites périodiques au domaine. Cette approche permet de simuler une dispersion infinie de bulles dans différentes configurations, *i.e.* en faisant varier le taux de vide moyen, la microstructure de la dispersion et l'écoulement porteur de la phase continue. Ces simulations sont très intéressantes car il est possible d'effectuer une analyse statistique des résultats et d'en déduire des lois de comportement macroscopiques des écoulements diphasiques. On peut citer par exemple la thèse très récente de A. Loisy [24], dans laquelle la *hindering function*¹¹, l'effet du brassage sur le transport de matière (définition d'un coefficient de diffusion effectif) ou encore l'interaction entre la turbulence et la phase dispersée sont étudiés. En revanche, ces méthodes ne permettent pas d'étudier la dispersion des bulles du fait du nombre restreint d'inclusions simulées, ni la production de bulles par électrolyse en canal vertical qui est un problème fortement inhomogène.

¹¹ La *hindering function*, ou terme d'inhibition, est une fonction du taux de vide qui représente l'augmentation des frottements à l'intérieur des panaches lié à la présence des bulles.

2.1.2. Modèle *Eulérien-Lagrangien*

Dans le cas d'écoulements dispersés où la taille des bulles est très petite devant les dimensions de l'écoulement, il est possible d'adopter une approche moins coûteuse numériquement que l'approche *Eulérienne* pure. Tout en conservant la description locale instantanée de la phase continue, les bulles sont résolues par un suivi *Lagrangien* de leur centre de masse. Une équation du mouvement est résolue pour chaque bulle en appliquant un bilan des forces, permettant ainsi de tracer leurs trajectoires. Rigoureusement, le modèle *Eulérien-Lagrangien* n'est plus une formulation locale instantanée, car les interactions avec le liquide sont calculées sous une forme moyennée. En effet, chaque bulle est représentée par un point et n'occupe pas de volume dans la phase continue. Les forces appliquées à la phase dispersée doivent être obtenues par des travaux analytiques ou expérimentaux annexes. Ces forces sont des formes intégrées des interactions utilisées dans la formulation locale instantanée. On retrouve parmi elles les forces de traînée et de *lift*, la masse ajoutée et le terme d'histoire. Tous ces termes sont calculés par rapport à l'écoulement du liquide évalué au centre de masse de la sphère. L'avantage du modèle *Eulérien-Lagrangien* est qu'il permet d'une part de rendre compte des évolutions temporelles et locales de l'écoulement de la phase dispersée, tout en autorisant d'autre part la simulation d'un nombre relativement important de bulles.

Différents modèles d'interaction ont été utilisés dans la littérature. En premier lieu, l'approche par couplage unilatéral ne prend en compte que les interactions $C \rightarrow D$, *i.e.* l'effet de la phase continue sur la phase dispersée, et néglige les forces appliquées en retour à la phase continue [28]. Cette hypothèse est valable uniquement pour des valeurs de taux de vide très faibles (*i.e.* $<10^{-3}$) [29]. Deuxièmement, le couplage bilatéral $C \leftrightarrow D$ prend en compte ces forces retour. Cette approche permet donc de modéliser un écoulement liquide soumis à un champ de force qui dépend de l'évolution de la phase dispersée. Bien que le volume des bulles ne soit pas pris en compte, cette méthode permet de voir l'influence de la phase dispersée et d'étudier les phénomènes tels que la convection induite par les bulles [29], le brassage [30] ou encore l'impact des bulles sur la turbulence [31]–[33]. La dernière méthode de simulation prend en compte le couplage quadrilatéral, c'est-à-dire les interactions $C \leftrightarrow D$ et $D \leftrightarrow D$. Le couplage quadrilatéral inclut donc les chocs entre les inclusions. C'est l'unique méthode qui permet de rendre compte directement de la dispersion des bulles sans apport d'une loi de comportement des effets collectifs. Le couplage quadrilatéral offre la possibilité d'observer l'évolution 2D des panaches dans le cas d'une génération pariétale et verticale des inclusions gazeuses. On retrouve dans la littérature des travaux de modélisation *Eulérienne-*

Lagrangienne qui ont été menés en utilisant une formulation moyennée pour l'écoulement de la phase continue avec prise en compte du couplage quadrilatéral, notamment la méthode *Large Eddy Simulation* (LES) [34], [35]. A notre connaissance, il n'existe pas d'équivalent en Simulation Numérique Directe (DNS), *i.e.* avec une formulation locale instantanée de la phase continue.

La simulation directe d'écoulements à bulles avec prise en compte du couplage quadrilatéral sera donc développée dans ce travail de thèse. La démarche et les résultats de simulation sont présentés dans le chapitre III de ce manuscrit.

2.2. Les formulations moyennées

Dans une publication de 1983, Drew [36] rapportait et déplorait la réticence de certains chercheurs (à cette époque) à utiliser la mécanique des milieux continus pour représenter les écoulements dispersés qui sont par nature discontinus. L'auteur fait alors une analogie intéressante avec la dynamique moléculaire pour justifier cette démarche et prend l'exemple d'un écoulement monophasique de gaz. Les mouvements macroscopiques du fluide sont initialement causés par ses déplacements, vibrations et collisions à l'échelle des molécules de gaz. Ces interactions sont modélisables à l'aide de la dynamique moléculaire, mais il serait toutefois impensable de simuler un écoulement entier selon cette méthode. Les modèles de mécanique des fluides sont une représentation moyennée des interactions à l'échelle moléculaire et permettent de calculer les statistiques intéressantes de l'écoulement telles que la vitesse de phase, la pression, la température, les frottements, etc. L'analogie est assez directe avec un écoulement de bulles dispersées. Là où l'agitation moléculaire résulte en de la diffusion à l'échelle microscopique, les interactions entre les bulles résultent en une diffusion moyenne (ou plutôt une dispersion) à l'échelle macroscopique. Les modèles moyennés permettent en outre de calculer des grandeurs intéressantes telles que la vitesse du mélange, le taux de vide et le flux relatif de la phase dispersée. Ils nécessitent pour cela la connaissance de lois de comportement dont les paramètres sont obtenus expérimentalement, analytiquement ou calculés par des simulations à l'échelle microscopique.

Il existe deux modèles, utilisant une formulation moyennée, couramment utilisés : le modèle bi-fluide et le modèle de mélange. Ces modèles sont dérivés directement de la formulation locale instantanée présentée précédemment. Il existe différentes méthodes pour moyenner les équations. Les moyennes Eulériennes (temporelle, spatiale, volumique, surfacique, linéaire et statistique), les moyennes Lagrangiennes (temporelles et statistiques) et le *Boltzmann Statistical Averaging*. Sans entrer dans le détail, nous précisons que les modèles

présentés ci-après sont obtenus par une moyenne temporelle des équations de conservation. De plus amples informations sont disponibles dans l'ouvrage de Ishii et Hibiki [22].

2.2.1. Modèle bi-fluide

Un modèle bi-fluide est formulé avec un jeu de 4 équations de conservation. La conservation de la masse et la conservation de la quantité de mouvement sont résolues indépendamment pour chaque phase. Un terme de couplage permet d'exprimer les échanges interfaciaux de quantité de mouvement entre les phases. La précision obtenue est supposément accrue par rapport à un modèle de mélange du fait de l'indépendance des résolutions des champs de vitesse. Cette précision supplémentaire s'obtient évidemment au prix d'une complexité supplémentaire dans la formulation du terme de couplage et d'un coût numérique plus important. Dans les faits, le modèle bi-fluide est particulièrement adapté à la simulation d'écoulements faiblement couplés dont l'inertie varie rapidement (propagation d'ondes, changement de régime d'écoulement, phénomènes transitoires). Dans un système où le couplage entre les phases est fort et où l'intérêt est porté sur le comportement du mélange diphasique plutôt que sur la réponse locale de chacune des phases, un modèle homogène sera préféré pour sa simplicité et sa meilleure efficacité [22]. Ceci est le cas pour les écoulements à bulles dispersés, où la convection induite par les bulles est d'une importance primordiale et où les panaches sont par essence des mélanges diphasiques.

2.2.2. Modèle homogène

Le modèle homogène, ou *drift-flux model*, ou encore modèle de mélange, a été publié par Ishii en 1975 [23]. Il considère le mélange diphasique comme une phase unique se comportant comme un fluide Newtonien incompressible. L'écoulement du mélange est résolu par l'équation (1.12) de conservation du volume de mélange, l'équation (1.13) de conservation du volume de la phase dispersée et une seule équation, (1.14), de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) = 0 \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial(\alpha \rho_D)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_D \mathbf{U}_D) = 0 \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{q})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q} \mathbf{q}) = \nabla \cdot \mathcal{T} + \rho \mathbf{g} \quad (1.14)$$

où \mathbf{q} est la vitesse du centre de masse du mélange, \mathbf{U}_D est la vitesse superficielle de la phase dispersée et $\rho = \alpha\rho_D + (1 - \alpha)\rho_C$ la masse volumique moyenne du mélange. \mathcal{T} est le tenseur de contrainte du mélange :

$$\mathcal{T} = -p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{q} + \nabla\mathbf{q}^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{q})\mathbf{I} \quad (1.15)$$

Le troisième terme, proportionnel à $\nabla \cdot \mathbf{q}$ (nul pour un fluide monophasique incompressible), est ici dû la masse volumique du mélange qui n'est pas constante et dépend du taux de présence de chacune des phases.

La point crucial du modèle homogène réside dans le terme de fermeture, appelé vitesse relative, flux relatif ou *drift flux* en anglais. Ce terme de flux relatif \mathbf{U}_r permet de décrire le mouvement de la phase dispersé au sein du mélange :

$$\mathbf{U}_r = \mathbf{U}_D - \alpha \mathbf{U} \quad (1.16)$$

$$\mathbf{U} = \mathbf{q} - \frac{\rho_D - \rho_C}{\rho} \mathbf{U}_r \quad (1.17)$$

où $\mathbf{U} = \mathbf{U}_D + \mathbf{U}_C$ est la vitesse superficielle du mélange. Les lois de comportement utilisées pour la formulation de \mathbf{U}_r sont obtenues par des analyses semi-empiriques. Certains des termes de \mathbf{U}_r proviennent initialement d'une description locale des interactions qui a été moyennée pour être exprimée sous la forme d'un flux. C'est le cas par exemple pour le *drag* ou le *lift*. D'autres, comme les effets collectifs, sont des résultats statistiques expérimentaux.

Toutes ces équations sont donc dérivées de la *formulation locale instantanée* par une opération de moyenne temporelle. Le modèle de mélange sera utilisé dans le chapitre II sous sa forme 2D stationnaire. Il servira de base d'étude tout au long du travail de thèse et sera confronté notamment au modèle *Eulérien-Lagrangien* (chapitre III) et aux expérimentations (chapitre IV).

3. EXPERIMENTATION

La compréhension des écoulements à bulles nécessite la formulation d'un modèle, qu'il soit le fruit d'une approche empirique, théorique ou d'une combinaison des deux approches. Tout modèle doit ensuite être confronté à des observations expérimentales. Celles-ci doivent permettre de vérifier que les prédictions du modèle sont vraies, à un niveau de précision donné, mais aussi de définir les bornes de validité du modèle. Ainsi, pour un même procédé, un modèle pourra prédire parfaitement le comportement de l'écoulement dans un régime de

fonctionnement bien particulier mais ne plus être valide dans un autre régime. Dans le cas présent, plusieurs caractéristiques de l'écoulement diphasique reflètent relativement bien la qualité du modèle.

Pour une électrolyse en paroi de canal vertical, le développement des panaches, *i.e.* l'évolution de l'épaisseur en fonction de la longueur d'électrode, est une donnée cruciale pour le modèle. En effet, l'évolution des panaches dépend en partie de la convection de la phase continue mais aussi des interactions entre les bulles, *i.e.* de la dispersion. Cette dispersion, comme l'a montré la partie précédente, peut être soit formulée par des modèles empiriques, soit calculée en évaluant directement les interactions entre les bulles. Ces interactions dépendent aussi fortement de la nature de la phase dispersée (taille, forme, rigidité). Le profil du taux de vide est une autre donnée intéressante de l'écoulement diphasique. En plus de l'évaluation de la distance maximale atteinte par les bulles (*i.e.* l'évolution du panache), la répartition de celles-ci au sein du panache est une conséquence directe de la dispersion des bulles. Sa mesure est donc un moyen très précis de valider les modèles. La troisième variable mesurable est la vitesse de la phase continue, ou le débit, en convection libre (ou plus précisément en convection induite par les bulles). Le profil de vitesse du liquide permet non seulement de valider la modélisation des interactions bulle \leftrightarrow liquide, mais aussi indirectement de valider la dispersion des panaches. Effectivement, à la fois la valeur moyenne du taux de vide et sa répartition dans le volume du procédé auront un effet sur l'écoulement liquide généré. Pour conclure, l'impédance électrochimique, *i.e.* la variation du courant en fonction de la variation du potentiel, est aussi une manière indirecte de récolter des données sur la phase dispersée. Les bulles de gaz ayant une influence sur la conductivité apparente de l'électrolyte, elles modifient donc la résistance ohmique moyenne du procédé. Le recouvrement partiel des électrodes génère aussi une surtension supplémentaire. Les temps caractéristiques de la dispersion des bulles sont plus longs que ceux de la cinétique électrochimique. Ainsi, lors d'une variation de potentiel, il y a probablement un déphasage de la variation de courant dû à ces temps caractéristiques plus longs. La mesure de ce déphasage pourrait alors indirectement donner de précieuses informations sur les lois de dispersion dans les panaches. Il est à noter enfin que ces mesures sont spécifiques à un système électrochimique et donc particulièrement pertinentes en électrolyse.

Les méthodes de mesures en écoulements diphasiques sont étudiées depuis longtemps, notamment dans les domaines du transfert de chaleur (en ébullition) et dans les procédés chimiques (*e.g.* dans les colonnes à bulles, les aérateurs). Ces méthodes peuvent être dissociées en deux approches. L'approche intrusive et l'approche non-intrusive. Un aperçu

rapide des différentes techniques de mesures expérimentales disponibles à l'heure actuelle est proposé ci-après. Cette liste se base en grande partie sur les revues de Boyer et al. (deux tableaux récapitulatifs sont proposés en pages 3 et 12) [1] et de Bruder et al. [37].

3.1. Méthodes non-intrusives

3.1.1. Photographie et capture vidéo rapide

La visualisation de l'écoulement par capture photographique ou vidéo est largement utilisée dans la littérature. Ces méthodes sont simples à mettre en place et l'analyse des résultats est relativement directe. Elles permettent d'identifier des régimes d'écoulement, des évolutions de panache ou encore des tailles de bulles. Ces méthodes de visualisation sont toutefois limitées par la profondeur de champ et les forts taux de vide. Elles ne donnent accès qu'aux couches superficielles des panaches.

Ces méthodes sont à préconiser pour des mesures à une échelle globale de la phase dispersée.

3.1.2. Utilisation de nappes laser

Les techniques par émission/réception de lasers sont communes en mécanique des fluides. On peut citer la *Particle Image Velocimetry (PIV)* et la *Laser Doppler Anemometry (LDA)*. La première consiste à éclairer un écoulement, préalablement chargé en particules de flottabilité nulle, avec une nappe laser et de photographier la zone éclairée à deux reprises dans un intervalle de temps très court. L'analyse des images permet de déterminer la vitesse du liquide en mesurant celle des particules. Elle permet aussi de mesurer des vitesses ou des tailles de bulles dans les écoulements diphasiques. Ces techniques sont elles aussi limitées lorsqu'il s'agit de récolter des données intégrées dans la profondeur de l'écoulement. Aux taux de vide très élevés, les dispersions très denses peuvent devenir opaques et rendre impossible la mesure.

La *LDA* est basée sur l'effet *Doppler* pour lequel un laser est émis à une longueur d'onde donnée. Si un rayon entre en contact avec un objet en mouvement par rapport à l'émetteur, le rayon est réfléchi et sa longueur d'onde est modifiée. Ainsi, par mesure de la longueur d'onde du rayon réfléchi, il est possible de déterminer la vitesse de l'élément en mouvement. Cette technique est très efficace et permet de mesurer soit la vitesse du liquide si celui-ci contient des particules (similaire à la *PIV*), soit la vitesse des bulles à une position donnée. En revanche, dans un mélange bi-phasique la présence de la phase dispersée peut

interférer avec la mesure de vitesse de la phase continue. Une autre limite provient des particules servant à mesurer les vitesses du liquide. Celles-ci ont tendance à s'agglomérer à proximité des panaches de bulles alors que leur répartition est supposée homogène dans tout le liquide. On se doute alors qu'à taux de vide élevé la précision des mesures est fortement diminuée.

3.1.3. Radiographie et tomographie

Le principe de la radiographie est d'émettre un rayonnement qui va traverser le mélange diphasique. A sa réception, ce rayonnement aura été en partie absorbé. La mesure de l'atténuation du rayonnement permet de remonter à l'intégrale de la masse volumique du milieu traversé. Cela permet de mesurer un taux de vide moyen intégré sur la profondeur, à une position précise de l'écoulement. La radiographie peut utiliser les rayons X, les rayons γ et les faisceaux de neutrons. Les limitations évidentes de cette technique sont le prix et la sûreté de l'équipement du fait de l'utilisation de rayonnements hautement énergétiques.

Le principe de la tomographie est le même que celui de la radiographie. La différence vient du fait que plusieurs angles de mesures du taux de vide sont utilisés. Un algorithme de reconstruction permet alors d'obtenir une image bi- voire tridimensionnelle de la répartition du taux de vide.

Ces principes de mesures peuvent aussi être étendus à l'atténuation d'émissions acoustiques, où à la mesure de conductimétrie. La tomographie 2D et 3D dans ces cas est alors aussi réalisable. Les mesures acoustiques sont limitées à des taux de vide inférieurs à 20%, tandis que la mesure de conductimétrie présente des imprécisions liées à la répartition de la phase dispersée. En effet, à l'inverse de la radiographie où l'atténuation du rayonnement est linéaire par rapport au taux de vide, la conductivité dépend du profil de taux de vide. La mesure par conductimétrie nécessite donc une connaissance *a priori* du type de profil de taux de vide.

3.1.4. Mesures par ultrasons

D'autres méthodes de mesure par ultrason existent [16]. Elles permettent la mesure de vitesses et de tailles de bulles, ou encore d'évènements tels que la cavitation, le détachement de bulles, la coalescence... Les mesures sont toutefois imprécises dans les panaches où la population de bulles est importante.

3.1.5. *Traçage de radioéléments*

Le mélange peut être inséminé de particules radioactives. Les rayonnements émis permettent de remonter aux trajectoires des particules et donc à la vitesse et la forme de l'écoulement liquide. Cette technique nécessite toutefois une procédure de calibration laborieuse. L'utilisation d'éléments radioactifs présente aussi des problèmes de coûts et de sécurité.

3.2. **Méthodes intrusives**

Les méthodes intrusives peuvent sembler moins désirables du fait qu'elles perturbent directement les écoulements. Cependant, elles sont utilisées généralement dans les systèmes à échelle industrielle et pour les écoulements turbulents pour plusieurs raisons. Les méthodes non-intrusives peuvent perdre en efficacité avec la présence de parois (c'est le cas pour l'analyse d'image), avec une densité de bulles importante (comme pour la *PIV* et la *LDA*) et l'analyse statistique des résultats est parfois impossible ou lourde à réaliser. Les méthodes invasives sont aussi généralement beaucoup moins coûteuses à installer et à réaliser.

3.2.1. *Les capteurs « aiguille »*

Les capteurs « aiguille » (*needle probes* en anglais) sont de très fines pointes orientées dans le sens de l'écoulement. Au passage d'une bulle, si celles-ci sont percées, les capteurs enregistrent la variation d'une grandeur physique liée à la phase environnante. En général, les capteurs mesurent soit un signal optique soit, une impédance. Dans le premier cas le capteur envoie un rayonnement infrarouge dans une fibre optique, le signal est réfléchi si la pointe du capteur est entourée de gaz. Le capteur d'impédance mesure une conductivité ou une résistance. Ces grandeurs étant dépendantes de la phase en présence, le capteur peut détecter une bulle à son passage. Quelle que soit la grandeur mesurée, le principe est identique dans les deux cas. Une valeur seuil est déterminée pour chaque phase et la mesure en continu du signal optique ou de l'impédance permet donc de déterminer la nature de la phase environnante. Un échantillonnage rapide permet d'obtenir des moyennes temporelles et des valeurs fluctuantes du taux de présence de chaque phase.

La mesure par capteur « aiguille » est fortement limitée par la dimension de la pointe. Celle-ci doit être plus fine que les bulles mesurées, et est donc inefficace dans les dispersions de très petites bulles.

3.2.2. *Les anémomètres à film chaud*

L'anémométrie à film chaud a été initialement utilisée en écoulements monophasiques pour la mesure de vitesses locales. Le principe est de mesurer un flux de chaleur autour d'un élément chauffé dans un milieu isotherme. Le flux dépend donc des conditions d'écoulement autour de l'élément chauffant. La vitesse a notamment un effet sur le flux convectif. Le taux de vide dans un mélange diphasique aura aussi une influence sur le flux de chaleur étant donné que la phase gazeuse est beaucoup moins conductrice que la phase liquide. Ainsi, ces capteurs ont été adaptés pour la caractérisation d'écoulements diphasiques. Ils permettent par exemple de mesurer des taux de vides et des vitesses fluctuantes. Les taux de vide sont mesurés par détection de la présence de bulles. Cette méthode nécessite de calibrer l'amplitude et la variation du signal mesuré lors du passage d'une bulle et de définir une « signature » des bulles. Les mesures de vitesses fluctuantes permettent de caractériser la turbulence monophasique et/ou la pseudo-turbulence induite par la phase dispersée.

Les mesures par anémométrie à film chaud sont limitées par la fragilité des anémomètres qui ne peuvent pas être plongés dans des écoulements à forte quantité de mouvement. Les erreurs de mesures peuvent provenir de différentes sources : les imprécisions de calibration, les imprécisions de signal (traitement du signal, amplification), les interprétations en régime turbulent (dissociation de la turbulence de bulle et de la turbulence classique) et les variations de température dans l'écoulement.

3.2.3. *Les tubes de Pitot*

Les tubes de Pitot permettent de mesurer la vitesse de la phase continue par mesure d'une différence de pression. Les dispositifs ont pu être adaptés pour fonctionner en écoulement diphasique. Cela nécessite d'injecter une faible vitesse de liquide (~ 5 cm/s) à travers les trous de mesure de pression pour empêcher les bulles de s'introduire dans le tube. Malgré la perturbation de l'écoulement générée par ce débit, les auteurs notent tout de même une bonne précision de mesure.

Les limitations de cette technique sont similaires à celles de l'anémomètre à film chaud. Il faut toutefois s'assurer que la perturbation ne modifie pas outre mesure la structure de l'écoulement mesuré.

En raison des limitations de chacune des méthodes (intrusives et non-intrusives) présentées et de la difficulté de mise en œuvre, dans le temps imparti de cette thèse, de ces outils de mesure – mais aussi par curiosité scientifique – nous nous sommes proposé d'étudier

une voie électrochimique de caractérisation des écoulements diphasiques. Pour se faire, nous avons eu recours à la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

3.3. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est basée sur la mesure d'une variation de courant générée par une variation de potentiel. Cette technique n'est valable que dans le cas où des réactions électrochimiques ont lieu à la surface des électrodes de mesure. Les variations sont appliquées par un signal périodique à fréquence variable. En fonction des phénomènes physiques ayant une influence notable sur les réactions, un déphasage va se créer entre la variation de potentiel générée et la variation de courant mesurée. A très haute fréquence de mesure, l'impédance mesurée correspond à la résistance globale de l'électrolyte entre les électrodes. La mesure s'apparente donc à une mesure de conductimétrie. Celle-ci peut être non-intrusive dans le cas d'électrodes incrustées dans les parois contraignant l'écoulement. La mesure de résistance permet alors de remonter à un taux de vide moyen entre les électrodes. La variation de conductivité n'étant pas linéaire par rapport au taux de vide, cette mesure nécessite qu'un profil de répartition du taux de vide soit connu. La méthode intrusive consiste à utiliser des électrodes, les plus fines possible, plongeant dans l'écoulement. Riegel et al. [38] ont ainsi pu mesurer expérimentalement une distribution de taux de vide par des mesures de résistance à 1 kHz.

Les mesures d'impédance à basse fréquence n'ont cependant pas été exploitées en écoulement diphasique à notre connaissance. Les phénomènes aux temps caractéristiques relativement longs peuvent être observés sur les impédances à basses fréquences. C'est notamment le cas pour le transport de matière. La diffusion peut par exemple être isolée si son temps caractéristique est plus élevé que celui du transfert de charge [39]. Dans le cas où les temps caractéristiques sont plus proches, l'impédance est alors une résultante des deux phénomènes. Il existe de nombreux modèles d'impédance prenant en compte les effets diffusifs [40], [41]. Il est donc possible de caractériser la diffusion en comparant des mesures expérimentales aux modèles formulés. Deslouis et al. ont pu de cette manière vérifier la théorie de diffusion de Nernst par des mesures d'impédance entre 180 et 0,15 Hz [42]. L'évolution de la phase dispersée en électrolyse présente des similitudes avec l'évolution des couches limites de diffusion. Une espèce produite en paroi (la phase dispersée) qui modifie la cinétique électrochimique (en recouvrant partiellement la surface) est transportée vers le centre de l'écoulement (par des phénomènes de dispersion). Le déplacement de cette espèce peut être exprimé par un flux (*i.e.* la vitesse relative dans le modèle homogène) et les temps

caractéristiques sont largement supérieurs à ceux du transfert de charge. Il est donc raisonnable de supposer que la spectroscopie d'impédance à basse fréquence pourrait participer à la caractérisation de la phase dispersée en validant les modèles de dispersion.

4. APPROCHE ADOPTÉE AU COURS DE CE TRAVAIL DE RECHERCHE

Les écoulements à bulles dispersés sont étudiés au travers du cas de l'électrolyse alcaline de l'eau à basse température, pour les raisons exprimées dans la sous partie 1.3. La modélisation des écoulements diphasiques est en premier lieu effectuée à l'aide du modèle homogène tel que formulé par Ishii [23] et avec la loi de fermeture développée dans les travaux de Wedin et Dahlkild [43]. Ce modèle permet une approche moyennée du problème, c'est-à-dire une représentation 2D stationnaire où la phase dispersée est représentée par un nombre scalaire appelé taux de vide. Des lois semi-empiriques tirées de la littérature sont utilisées pour décrire le mouvement de la phase dispersée au sein du mélange diphasique. Le modèle homogène pourra être utilisé pour la simulation d'écoulement à grande échelle et le dimensionnement d'un module expérimental.

Une deuxième approche numérique du problème est empruntée avec un modèle *Eulérien-Lagrangien* résolu par Simulation Numérique Directe (DNS) avec un couplage quadrilatéral des interactions. Cette approche permet de modéliser l'échelle microscopique du problème grâce à une description 3D temporelle de l'écoulement et à la modélisation directe des collisions entre les bulles dispersées (en lieu et place de l'utilisation d'une vitesse de glissement). Les résultats de la DNS sont confrontés aux résultats de simulation du modèle homogène et la validité des deux approches peut être discutée.

Finalement, une méthode expérimentale permet de compléter l'étude et de confronter les prédictions théoriques des modèles. Un module expérimental d'électrolyse alcaline en canal vertical est mis en place. L'acquisition de spectres d'impédance électrochimiques en convection contrôlée est étudiée comme technique de caractérisation de l'écoulement diphasique. L'utilisation des deux approches numériques couplées à l'approche expérimentale apporte une vision globale du problème. Ainsi, chacune des méthodes apporte des informations supplémentaires sur le problème tout en permettant d'améliorer la compréhension des écoulements à bulles.

Chapitre II

Approches numériques moyennées : le modèle homogène et le modèle de couche limite

1. INTRODUCTION

L'étude numérique des écoulements diphasiques générés par voie électrochimique est un domaine vaste et peut prendre diverses formes. La méthode de modélisation utilisée doit dépendre de plusieurs paramètres tels que : la nature des grandeurs simulées (stationnaires, moyennés, locaux), la précision souhaitée, le coût numérique acceptable et la pertinence scientifique des hypothèses fondatrices du modèle. Une approche locale du problème sera également présentée dans le chapitre III *via* la DNS d'un modèle *Eulérien-Lagrangien*. Dans le présent chapitre, une approche moyennée en état stationnaire 2D est utilisée afin d'avoir accès aux informations macroscopiques des écoulements. L'un des modèles permettant de répondre à cette demande est le modèle *Eulérien-Eulérien*, ou bi-fluide, dans lequel la phase dispersée et la phase continue sont résolus chacun par une équation de conservation de la masse et une équation de conservation de la quantité de mouvement. Le deuxième est le modèle de mélange, ou modèle homogène, qui considère le mélange des deux phases comme une phase unique pour laquelle est résolue une équation de conservation du volume et une équation de conservation de la quantité de mouvement. La fermeture du problème se fait, dans le premier cas, par l'utilisation d'un modèle d'interaction entre les deux phases et, dans le deuxième cas, par la formulation d'un flux relatif, *i.e.* décrivant la vitesse relative de la phase dispersée au sein du mélange. Nous avons expliqué dans le chapitre précédent que le modèle de mélange était le plus pertinent pour un écoulement à bulles dispersées. Les raisons sont le coulage fort entre les phases, l'intérêt de connaître les caractéristiques du mélange (taux de

vide, dispersion des bulles) plutôt que les caractéristiques de chaque phase et la facilité de fermer le problème à l'aide d'une vitesse relative [22]. Nous montrerons plus tard que cette vitesse relative découle de lois de comportement applicables à la sédimentation de particules solides. Le modèle s'appuie donc sur les résultats d'un champ d'étude ancien très bien documenté à l'heure actuelle.

Une forte similitude existe entre les écoulements diphasiques étudiés ici et certains problèmes de convection naturelle ou de convection mixte dans le domaine du transfert de chaleur. Dans les deux cas, la production pariétale (de bulles ou de chaleur) modifie l'écoulement de la phase continue en générant des forces volumiques (*i.e.* flottabilité) qui s'équilibrent avec les contraintes visqueuses. Dans ces deux cas il y a une pénétration de ces forces en direction du centre du canal par effet de dispersion (du panache) ou de diffusion (de la chaleur). Il est possible de tirer parti de l'expertise existante dans le domaine du transfert thermique et de s'en inspirer pour l'étude des écoulements diphasiques. Des analogies entre les deux domaines, avec par exemple l'instabilité de Rayleigh-Bénard [45]–[47] ou l'ébullition nucléée [48], existent dans la littérature afin de décrire le transfert de masse. Dans ce chapitre est proposé un modèle de couches limites, dérivé par analyse en ordre de grandeur des équations de conservation du modèle de mélange. Cette démarche permet de déduire des tendances d'évolution des panaches en fonction des paramètres du procédé, à la fois en convection pseudo-naturelle (convection induite par les bulles) et en convection forcée. Ainsi, deux nombres adimensionnels caractéristiques, un *Rayleigh-équivalent* et un *Prandtl-équivalent*, ont pu être définis. Cette approche macroscopique du problème permet d'identifier des effets parfois contre-intuitifs à l'échelle globale du procédé, et peut servir de base au développement de lois empiriques spécifiques à certaines géométries, certains types de réaction, régimes d'écoulement...

2. MODELE DE MELANGE

2.1. Description générale

La configuration du modèle correspondant au montage expérimental standard étudié ici est illustrée sur la Figure 2.1. L'illustration de gauche est une vue 3D correspondant au modèle Eulérien-Lagrangien du chapitre III et l'illustration de droite correspond au modèle de mélange 2D étudié ici. Les parois d'un canal vertical supposé de profondeur infinie (approximation 2D) sont constituées d'électrodes permettant la génération d'une phase gazeuse. L'espacement interélectrode, ou hauteur du canal, est de longueur $2h$. Par

convention, la cathode (production d'hydrogène) sera toujours positionnée en $y=0$ et l'anode (production d'oxygène) en $y=2h$. La direction de l'écoulement est x et la longueur des électrodes est L_x . Les bulles de gaz générées aux densités courant i_c et i_a , respectivement à la cathode et à l'anode, évoluent le long des parois. Le taux de vide α (scalaire), *i.e.* la fraction moyenne locale de phase gazeuse dans le mélange gaz-liquide, est représenté par les plages de couleur sur l'illustration de droite de la Figure 2.1. La vitesse du mélange (moyennée par rapport aux masses des phases) est notée q . Le débit entrant en $x=0$ est soit imposé par convection forcée, soit induit par les forces de flottabilité dues à la différence de masse volumique des deux phases.

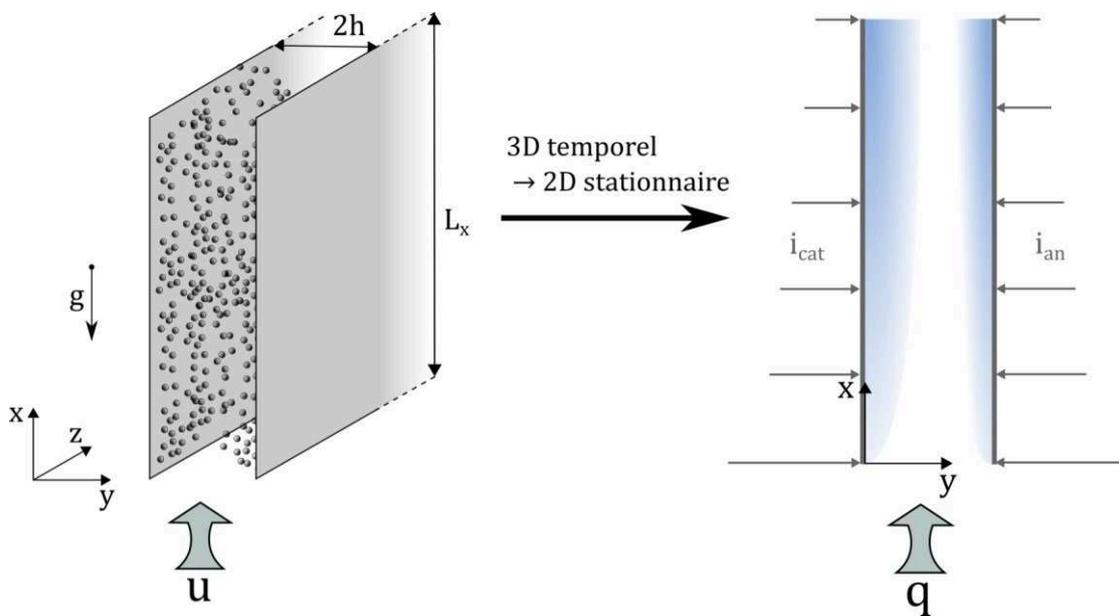


FIGURE 2.1 : Représentation dans le modèle homogène de l'écoulement diphasique induit par voie électrochimique.

2.2. Equations de l'hydrodynamique

Le modèle homogène formulé par Ishii [22] considère le mélange des phases dispersée et continue comme une phase unique se comportant comme un fluide Newtonien. Pour autant, la phase dispersée et la phase continue se déplacent avec leur propre champ de vitesse, \mathbf{u}_D et \mathbf{u}_C respectivement. Leur vitesse superficielle, qui est la moyenne volumique de la vitesse d'une phase, est alors notée \mathbf{U}_D et \mathbf{U}_C . Pour le mélange, la vitesse moyennée en masse et la vitesse moyennée en volume (vitesse superficielle) sont notées \mathbf{q} et \mathbf{U} . La masse volumique est $\rho = (1 - \alpha)\rho_C + \alpha\rho_D$, où ρ_C et ρ_D sont les masses volumiques de chaque phase et α est la fraction de vide. Toutes ces variables sont reliées par les relations suivantes :

$$\mathbf{U}_D = \alpha \mathbf{u}_D \quad (2.1a)$$

$$\mathbf{U}_C = (1 - \alpha) \mathbf{u}_C \quad (2.1b)$$

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}_D + \mathbf{U}_C \quad (2.1c)$$

$$\rho \mathbf{q} = \rho_C \mathbf{U}_C + \rho_D \mathbf{U}_D \quad (2.1d)$$

Un terme décrivant le mouvement des bulles au sein du mélange est nécessaire pour la fermeture du problème, il est défini par le flux volumique relatif :

$$\mathbf{U}_r = \mathbf{U}_D - \alpha \mathbf{U} \quad (2.2)$$

Dans les conditions standards de ce travail, les deux phases sont incompressibles et leurs masses volumiques considérées constantes. Les possibles variations de la masse volumique par effet thermique – dus par exemple à la chaleur de réaction produite – ou par variation de la concentration en ions peuvent être négligées par rapport à la différence de masse volumique déjà existante entre les deux phases. Pour illustrer ceci, il faudrait une élévation de température de 50°C pour produire la même force de flottabilité qu'un taux de vide de 1%, et on considère que les volumes de liquide ainsi que la convection aux parois sont trop élevés pour observer une variation de température globale ou locale significative. Enfin, aucun transfert de matière entre les phases n'est considéré dans ce travail (autre que la nucléation des bulles de gaz en paroi, qui n'est pas directement simulée) et la simplification $\rho_D \ll \rho_C$ s'applique dans le modèle. Ceci a notamment pour conséquence sur les valeurs moyennes :

$$\rho = (1 - \alpha) \rho_C \quad (2.3)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{u}_C \quad (2.4)$$

L'écoulement diphasique est alors gouverné par le jeu d'équations suivant :

$$\rho \mathbf{q} \cdot \nabla \mathbf{q} = -\nabla P + \nabla \cdot \left[\mu (\nabla \mathbf{q} + \nabla \mathbf{q}^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{q}) \mathbf{I} \right] - \rho_C \alpha \mathbf{g} \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = \nabla \cdot \mathbf{U}_D + \nabla \cdot \mathbf{U}_C = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U}_D = \nabla \cdot \mathbf{U}_r + \nabla \cdot (\alpha \mathbf{U}) = 0 \quad (2.7)$$

L'équation (2.5) décrit la conservation de la quantité de mouvement de la phase continue, dont la densité et la viscosité $\mu = \frac{\mu_C}{(1-\alpha)}$ [49] varient en fonction du taux de vide. Le

terme de pression est écrit sous la forme de la pression réduite, $P = p + \rho_C g x$, de manière à faire apparaître le terme de flottabilité $-\rho_C \alpha g$. Les deux autres équations (2.6) et (2.7) traduisent la conservation du volume de mélange et du volume de la phase dispersée, respectivement.

La description du mouvement relatif de la phase dispersée est adaptée d'un modèle empirique pour des sphères rigides en écoulement laminaire. Les phénomènes de déformation, de circulation interne, d'adhérence aux parois, de coalescence et de séparation des bulles sont donc négligés. Ces hypothèses sont raisonnables dans le cas précis de l'électrolyse alcaline où les bulles d'hydrogène sont généralement très petites ($\sim 100\mu\text{m}$) pour rester sphériques et où la coalescence est inhibée [50]. Les différents nombres adimensionnels utilisés classiquement pour l'étude des écoulements diphasiques (nombre de Bond, de Morton, de Stokes et d'Eötvös) seront ainsi tous très inférieurs à 1 tout au long de ce travail. Bien que les bulles d'oxygène soient significativement plus grosses que celles d'hydrogène, celles-ci respectent tout de même les conditions nécessaires à leur sphéricité. Cette utilisation du modèle de sphères rigides dans le cas de l'électrolyse a pour la première fois été formulée dans le travail de Dahlkild [51] dans le cadre d'un modèle de couche limite sur une électrode génératrice d'hydrogène isolée. La formulation du flux relatif a ensuite été complétée dans le travail de Wedin and Dahlkild [43] pour un modèle de mélange. Les différents termes d'interaction pris en compte dans ce flux relatif sont adaptés de plusieurs études antérieures [52]–[55] :

$$\mathbf{U}_r = \mathbf{U}_{Stokes} + \mathbf{U}_{Saff} + \mathbf{U}_{Hdiff} + \mathbf{U}_{Sdiff} + \mathbf{U}_{Smig} \quad (2.8)$$

On distingue d'une part les termes \mathbf{U}_{Stokes} et \mathbf{U}_{Saff} , qui sont les vitesses résultantes des interactions bulles-liquide en régime stationnaire. Le modèle ne prend pas en compte les forces instationnaires de *Basset* et de masse ajoutée, qui seront présentées dans le Chapitre III. D'autre part, les effets collectifs bulles-bulles sont représentés par les vitesses relatives \mathbf{U}_{Hdiff} , \mathbf{U}_{Sdiff} et \mathbf{U}_{Smig} .

$$\mathbf{U}_{Stokes} = \alpha f v_{Stokes} \mathbf{e}_x \quad (2.8a)$$

$$\mathbf{U}_{Saff} = -\alpha f v_{Stokes} \text{sgn}(\dot{\gamma}) \frac{6,46}{6\pi} \sqrt{\frac{r^2 |\dot{\gamma}|}{\nu_C}} \mathbf{e}_y \quad (2.8b)$$

$$\mathbf{U}_{Hdiff} = -r v_{Stokes} f \mathcal{D} \nabla \alpha \quad (2.8c)$$

$$\mathbf{U}_{Sdiff} = -r^2 |\dot{\gamma}| \beta \nabla \alpha \quad (2.8d)$$

$$\mathbf{U}_{Smig} = -r^2 |\dot{\gamma}| \kappa \frac{\nabla \tau}{\tau} \quad (2.8e)$$

Les différents termes de la vitesse relative sont schématisés dans la Figure 2.2 ci-après :

$$\mathbf{U}_r = \mathbf{U}_{Stokes} + \mathbf{U}_{Saff} + \mathbf{U}_{Hdiff} + \mathbf{U}_{Sdiff} + \mathbf{U}_{Smig}$$

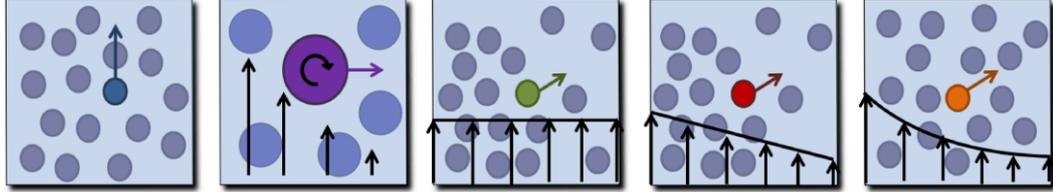


FIGURE 2.2 : Illustration schématique des termes du flux relatif.

Le premier terme \mathbf{U}_{Stokes} est une adaptation de la vitesse de *Stokes* $v_{Stokes} = \frac{2gr^2}{9\nu_c}$, vitesse de montée de bulle sous l'effet de la force de flottabilité en équilibre avec la force de trainée. r est le rayon de la particule, ν_c la viscosité cinématique et f est la *hindering function*, ou terme d'inhibition, qui prend en compte la présence des autres bulles du panache. Cette fonction représente la modification de la viscosité et de la masse volumique apparentes du mélange en fonction du taux de vide, ainsi que la modification des forces hydrodynamiques due aux interactions entre particules et à la perturbation du champ de vitesse de la phase continue par ces particules. La détermination de la forme de f est non-triviale et dépend principalement du taux de vide et du *Reynolds* de particule, ainsi de nombreux travaux expérimentaux ont permis de formuler diverses expressions empiriques de cette fonction [56]. La plus utilisée est la formulation de Richardson-Zaki $f = (1 - \alpha)^n$ [57], où n dépend du *Reynolds* de particule et varie entre deux valeurs asymptotiques, $n = 4,65$ à $Re_D < 0,2$ et $n = 2,4$ à $Re_D > 500$. A faibles concentrations, d'autres auteurs privilégient la forme $f = k(1 - \alpha)^n$, avec k aux alentours de $0,8 - 0,9$. Enfin, on notera aussi la formulation de Batchelor $f = 1 - 6,55\alpha$ [58] pour des suspensions diluées. Des travaux de simulations numériques ont aussi été menés tels que ceux de Yin et Koch [56] qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux déjà cités. La formulation (2.9) choisie ici provient des résultats expérimentaux de Nicolai et al. [52] utilisés dans le modèle de mélange de Wedin et Dahlkild [43] et ayant servi aussi à la formulation du terme de diffusion hydrodynamique :

$$f = (1 - \alpha)^5 \quad (2.9)$$

Le second terme \mathbf{U}_{Saff} résulte de la force de *lift*, ou force de *Saffman* [53], s'appliquant à une particule en rotation dans un écoulement cisailé. La force de *Saffman* est valable pour

une bulle ou particule dans un écoulement infini, à $Re_D \rightarrow 0$ et hors d'influence de toute autre particule. Cette formulation de la force de *lift* permet de calculer une vitesse résultante v_{Saff} , appelée vitesse de *Saffman*, qui est la vitesse d'une particule soumise au *lift* à l'équilibre dans un écoulement cisailé. Des formulations plus complexes de la force de *lift*, prenant notamment en compte la présence des parois, seront présentées dans le Chapitre III et utilisées pour la modèle *Eulérien-Lagrangien*. Pour le modèle de mélange, la vitesse superficielle induite par le *lift* est définie telle que $\mathbf{U}_{Saff} = \alpha f v_{Saff} \mathbf{e}_y$, où $v_{Saff} = -v_{Stokes} \text{sgn}(\dot{\gamma}) \frac{6,46}{6\pi} \sqrt{\frac{r^2 |\dot{\gamma}|}{\nu c}}$ et où la *hindering function* f est appliquée pour prendre en comptes les effets collectifs. $\dot{\gamma} = \frac{\partial q_x}{\partial y}$ étant le gradient de vitesse principal, ce terme de *lift* a pour effet de déplacer les bulles s'élevant au sein du liquide perpendiculairement aux parois en direction des vitesses plus faibles.

Au sein d'un panache ou d'une suspension, même si celle-ci est homogène et se déplace à une vitesse d'apparence constante, les interactions hydrodynamiques induisent des fluctuations de vitesse dans toutes les directions. Les particules ou bulles ont alors un mouvement décrit par une marche aléatoire. Dans un gradient de concentration, la fréquence d'interaction étant plus élevée dans les zones fortement concentrées, cette marche aléatoire résulte en un comportement globalement diffusif [59]. Ce comportement est décrit par un terme de diffusion hydrodynamique [52] \mathbf{U}_{Hdiff} proportionnel à $r v_{Stokes}$. Le coefficient de pseudo-diffusion adimensionnel est défini tel que $\mathcal{D} = \begin{pmatrix} D_{\perp} & 0 \\ 0 & D_{\parallel} \end{pmatrix}$. Celui-ci est non-isotropique avec un effet dispersif plus important dans la direction normale à l'écoulement. Les valeurs $D_{\perp} \sim 1$ et $D_{\parallel} \sim 8$ mesurées expérimentalement par Nicolai et al. [52] sont approximativement constantes et indépendantes du taux de vide α .

Sous l'effet d'un cisaillement, la fréquence de collisions augmente proportionnellement à $\alpha^2 \dot{\gamma}$. Se créent alors deux phénomènes liés au cisaillement, un effet de diffusion [60] similaire à la diffusion hydrodynamique et un effet de migration [61] des zones les plus cisailées vers les zones les moins cisailées. Les deux termes \mathbf{U}_{Sdiff} et \mathbf{U}_{Smig} représentant ces effets, respectivement la diffusion induite par cisaillement et la migration induite par cisaillement, sont proportionnels à $\alpha^2 r^2 \dot{\gamma}$ [61]. $\tau = \mu \frac{\partial q_x}{\partial y}$ est la contrainte de cisaillement principale et β et κ sont des coefficients adimensionnels de présence dont on retrouve la formulation dans les travaux de Leighton et Acrivos [61] et Schaflinger [62] :

$$\beta = \frac{1}{3} \alpha^2 (1 + 0,5e^{8,8\alpha}) \quad (2.10)$$

$$\kappa = 0,6\alpha^2 \quad (2.11)$$

2.3. Equations de l'électrochimie

Dans cette étude, la phase dispersée est produite par voie électrochimique au niveau des électrodes. La réaction d'électrolyse de l'eau fait intervenir deux demi-réactions. A la cathode, en $y = 0$, la réduction de l'eau en dihydrogène et ions hydroxide:



A l'anode, en $y = 2h$, l'oxydation des ions hydroxide en dioxygène et en eau :



Dans l'usage courant, ces réactions sont classiquement nommées HER et OER, pour *Hydrogen Evolution Reaction* et *Oxygen Evolution Reaction*, et les gaz H_2 et O_2 simplement hydrogène et oxygène. Ces réactions électrochimiques génèrent respectivement les flux de gaz \mathbf{U}_{H_2} et \mathbf{U}_{O_2} proportionnellement aux densités de courant Faradique apparentes à la cathode et à l'anode $j_{F,c}$ et $j_{F,a}$ suivant la loi *Faraday* :

$$\mathbf{U}_{H_2} = -\frac{RT}{p} f_{H_2} \frac{1}{n_{H_2} F} j_{F,c} \mathbf{e}_y \quad (2.13a)$$

$$\mathbf{U}_{O_2} = -\frac{RT}{p} f_{O_2} \frac{1}{n_{O_2} F} j_{F,a} \mathbf{e}_y \quad (2.13b)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, $T = 300 K$ la température du procédé, $p = 1 atm$ la pression absolue. F la constante de Faraday et $n_{H_2} = 2$ et $n_{O_2} = 4$ le nombre d'électrons échangés par H_2 et O_2 , respectivement. f_{H_2} et f_{O_2} sont les fractions d'hydrogène et d'oxygène dissouts finalement transformés en gaz et sont égales à 1 dans un électrolyte où la concentration en H_2 et O_2 est à saturation à la surface des électrodes. On considérera dans ce travail que l'électrolyse opère en régime stationnaire avec un électrolyte en boucle fermée et que la saturation a été atteinte. Les fractions $f_{H_2} = f_{O_2} = 1$ seront donc omises dans la suite des équations par souci de simplification. On notera que j_F et \mathbf{U} sont de signes opposés du fait des conventions d'écriture. Ici, les vitesses superficielles de gaz sont écrites suivant le vecteur unitaire \mathbf{e}_y du repère Eulérien et sont donc positive pour \mathbf{U}_{H_2} et négative pour \mathbf{U}_{O_2} , dans la configuration présentée en Figure 2.1. Au contraire, la convention de l'électrocinétique décrit le courant faradique par rapport au vecteur normal sortant de l'électrode et ainsi considère le courant cathodique négatif car « entrant » dans l'électrode et inversement le courant anodique

positif. Les indices c et a dénotent les variables qui se rapportent à la cathode et à l'anode, respectivement.

La résolution des termes $j_{F,c}$ et $j_{F,a}$ peut s'effectuer à l'aide de la relation de Butler-Volmer [17] qui décrit l'électrocinétique des demi-réactions :

$$j_F = (1 - \theta)j^0(e^{\vartheta_O \beta \eta} - e^{-\vartheta_R \beta \eta}) \quad (2.14)$$

Il est à noter que la relation de Butler-Volmer ne s'applique rigoureusement qu'aux réactions s'effectuant en une étape électrochimique, *i.e.* avec l'échange d'un seul électron. Pour ce qui est de la HER et de la OER cela n'est évidemment pas le cas, par exemple la production d'hydrogène est généralement représentée par le mécanisme Volmer-Heyrovsky-Tafel à 3 étapes [63]. Généralement, il est considéré qu'une des étapes dans le mécanisme réactionnel est limitante et si celle-ci met en jeu l'échange d'un électron [17], alors la relation de Butler-Volmer s'applique. Ainsi, il est possible d'écrire la cinétique d'une réaction à multi-étapes selon l'équation (2.14). j^0 est la densité de courant d'échange, ϑ_O et ϑ_R les coefficients de symétrie, $\beta = \frac{F}{RT}$ et η est la surtension d'électrode, définie comme $\eta = \varphi_{\text{él}} - \varphi_{\text{sol}} - E^{eq}$ où $\varphi_{\text{él}}$ est le potentiel de l'électrode, φ_{sol} le potentiel de la solution au contact de l'électrode et E^{eq} la différence de potentiel entre l'électrode et la solution à l'équilibre thermodynamique. Enfin, θ est le taux de recouvrement de la surface par les espèces gazeuses. En effet, lors de la croissance des bulles, une partie des électrodes est inaccessible par l'électrolyte et donc ne participe pas à la réaction. Ainsi, la densité de courant locale (qui détermine donc le saut de potentiel) est plus élevée que la densité de courant apparente \mathbf{j} . Dans le modèle présent, θ est simplement égal au taux de vide α calculé au contact de la paroi.

La surface des électrodes est supposée équipotentielle. Le potentiel de l'électrolyte est déterminé par résolution de l'équation de conservation de la charge :

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = \nabla \cdot (-\sigma \nabla \varphi) = 0 \quad (2.15)$$

Où σ est la conductivité apparente de l'électrolyte et dépend de la conductivité de la phase continue σ_c et du taux de vide α . Les relations de Maxwell ou de Bruggeman sont généralement utilisées pour décrire la dépendance au taux de vide. Celles-ci sont relativement proches, mais il semblerait que la relation de Maxwell soit meilleure pour les dispersions de bulles de gaz en électrolyte jusqu'à $\alpha = 0,6$ [64]. En supposant que la conductivité de la phase dispersée est nulle, la relation de Maxwell s'écrit :

$$\sigma = \sigma_c \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} \quad (2.16)$$

Le couplage fort entre l'électrochimie et la mécanique des fluides apparaît très clairement. D'une part, les réactions électrochimiques modifient l'écoulement en générant un flux de gaz proportionnel à la densité de courant selon la relation de Faraday (équations (2.13a) et (2.13b)), d'autre part la phase dispersée modifie le transfert de charge et donc la répartition de potentiel. Cela s'observe à la fois par une modification volumique de la conductivité apparente de l'électrolyte selon la relation de Maxwell (2.16) et par le recouvrement partiel de la surface des électrodes (équation (2.14)) par les bulles en croissance, qui engendre une augmentation des surtensions (à densité de courant moyenne constante). L'accumulation de la phase gazeuse le long de l'électrode a pour conséquence de modifier la distribution de courant selon la hauteur. Les résultats d'une simulation d'électrolyse en convection libre dans un canal de dimensions $L_x = 40mm$ et $L_y = 3mm$ et à densité de courant moyenne $j_{moy} = 2000 A/m^2$ sont présentés sur la 0.

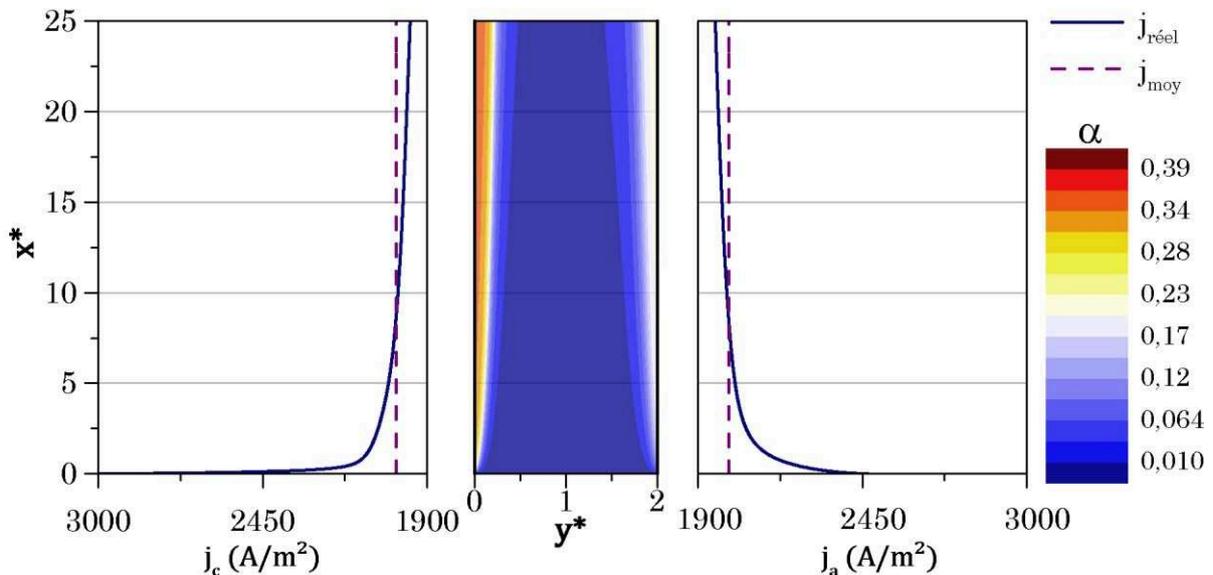


FIGURE 2.3 : Simulation d'une électrolyse en canal vertical en convection libre avec $L_x = 40mm$, $L_y = 3mm$ et $j_{moy} = 2000 A/m^2$. **(b) au centre** : visualisation de l'espace inter-électrodes et du développement des panaches de bulles. **(a) à gauche et (c) à droite** : évolution de la densité de courant à la cathode et à l'anode, respectivement.

La 0b au centre présente l'évolution du taux de vide α dans l'espace inter-électrode. Les panaches s'épaississent le long de la direction x dû à la dispersion normale à la paroi. De par la nature des demi-réactions (2.12a) et (2.12b), le flux d'hydrogène est deux fois plus élevé

que le flux d'oxygène, comme le montre les équations (2.13a) et (2.13b). Le taux de vide est donc naturellement plus élevé au sein du panache d'hydrogène ($y = 0$). Sur les 0a à gauche et 0c à droite sont tracées les densités de courant cathodique et anodique en fonction de la hauteur x^* . Les variables adimensionnalisées par leurs valeurs caractéristiques seront notées dans ce manuscrit avec l'exposant *. La dimension caractéristique pour les distances est le demi-espace interélectrode, h . La densité de courant moyenne, d'environ 2.000 A/m^2 , est aussi tracée en pointillés comme ligne de référence. Ces courbes montrent très clairement que, dans la zone basse des électrodes, la densité de courant est plus élevée car les résistances des panaches et les taux de couverture des parois sont plus faibles qu'en haut d'électrode.

Malgré cette distribution bidimensionnelle du problème il semble que l'évolution globale d'un point de vue de l'hydrodynamique, *i.e.* l'épaisseur des panaches en sortie des électrodes, les valeurs de taux de vide et la modification du champ de vitesse du mélange, ne soit pas sensible à cette distribution de courant électrochimique. Pour s'en rendre compte, une simulation est effectuée dans les mêmes conditions que celle présentée sur la 0, à la différence que l'électrochimie n'est pas résolue et qu'un flux de gaz constant (correspondant à la densité de courant moyenne $j_{moy} = 2000 \text{ A/m}^2$) est appliqué en paroi. Les évolutions du taux de vide et des vitesses dans la direction y en sortie des électrodes, *i.e.* en $x = L_x$, sont présentées et comparées à celles simulées dans le cas où l'électrochimie est résolue dans la Figure 2.4. Sur la Figure 2.4a à gauche est tracée la vitesse longitudinale du mélange q_x^* selon y^* . Les vitesses sont adimensionnalisées par la vitesse maximale au centre de l'écoulement de type *Poiseuille* en entrée de canal, u_{CP} , ou à défaut, si le débit d'entrée n'est pas établi, par sa valeur estimée $u'_{CP} = 1,5u_{moy}$ où u_{moy} est la vitesse moyenne, ou vitesse débitante. La Figure 2.4b à droite présente l'évolution du taux de vide α . Les valeurs simulées avec résolution de l'équation de Butler-Volmer pour la cinétique électrochimique sont tracées par les croix et les valeurs simulées avec un flux constant sont tracées en ligne pleine. Il est très clair que les résultats en sortie de canal, *i.e.* qui intègrent toute la production de la phase dispersée, sont presque identiques dans les deux cas.

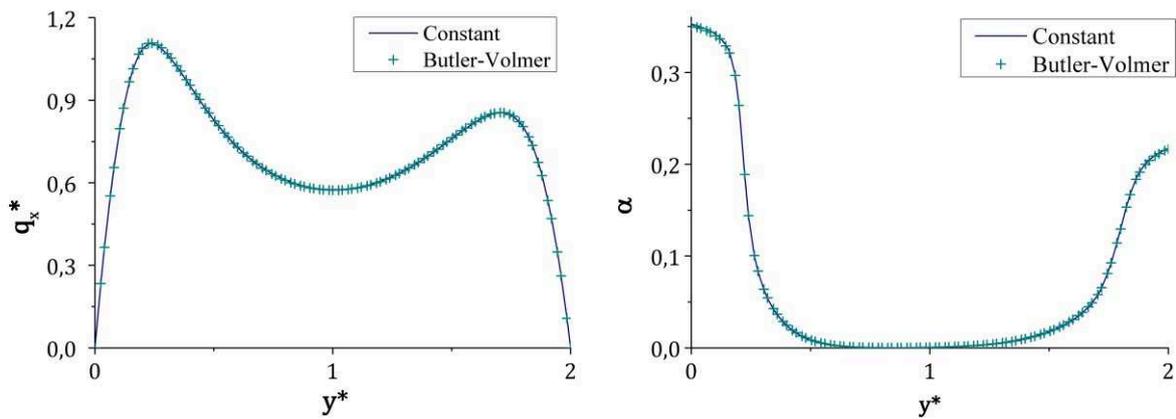


FIGURE 2.4 : Evolutions, **(a) à gauche** : de la vitesse longitudinale, **(b) à droite** : du taux de vide, dans l'espace interélectrode en sortie de canal. Convection libre avec $L_x = 40mm$, $L_y = 3mm$ et $j_{moy} = 2000 A/m^2$.

Ainsi, et étant donné que le chapitre II se focalise sur le développement des panaches, le transport de la phase dispersée et la convection induite par la flottabilité, la cinétique de réaction ainsi que le potentiel ne seront pas résolus dans tous les résultats présentés. Cela simplifie grandement le calcul, d'une part en réduisant les équations à résoudre, d'autre part car cela permet d'injecter directement un flux de gaz moyen fixé. Toutefois, la résolution de la cinétique de réaction et de la distribution de potentiel sera cruciale dans le chapitre IV pour l'analyse des résultats expérimentaux et de l'influence de l'hydrodynamique diphasique sur les réponses électrochimiques.

2.4. Validation du modèle de mélange dans un cas de convection induite par les bulles

Le modèle homogène est confronté aux résultats expérimentaux de Boissonneau et Byrne [65]. Un schéma synthétisant leur montage expérimental est proposé en Figure 2.5.

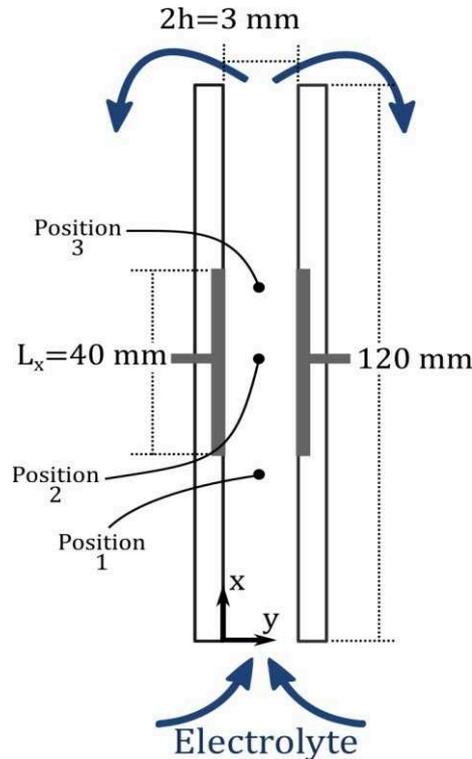


FIGURE 2.5 : Schéma de l'électrolyseur utilisé dans les expériences de Boissonneau et Byrne [65].

Dans leur travail expérimental, l'électrolyse alcaline est étudiée dans un canal vertical de dimensions $3L_x = 120\text{mm}$, $2h = 3\text{mm}$ et $L_z = 30\text{mm}$. Le canal de section rectangulaire, dont l'entrée est placée en $x = 0$, débute par une longueur électrochimiquement inactive pour $x \in [0, L_x]$ le long de laquelle l'écoulement laminaire peut s'établir en un profil de *Poiseuille* classique sans perturbation de la phase dispersée. Les électrodes sont incrustées dans la paroi dans l'intervalle $x \in [L_x, 2L_x]$ puis les parois sont de nouveau inactives pour $x \in [2L_x, 3L_x]$ de manière à éviter un quelconque effet de la sortie sur les profils internes. Le canal est entièrement immergé dans un bain considéré comme infini et immobile d'une solution de Na_2SO_4 concentrée à 50 g/L. L'électrolyseur est opéré à température ambiante et pression atmosphérique pour 3 valeurs de densités de courant : 500, 1.000 et 2.000 A/m^2 . A chaque fois, l'écoulement dans le canal est uniquement induit par la phase dispersée. Par abus de langage, ce régime sera désigné comme régime de convection naturelle bien que cela s'applique normalement dans les cas de transfert thermique. Ces auteurs [65] ont mesuré l'évolution des vitesses de liquide dans l'espace interélectrode par la technique de vélocimétrie laser à effet Doppler à 3 hauteurs différentes : 5mm avant l'entrée des électrodes (Position 1 sur le schéma), à mi-hauteur (Position 2) et 5mm avant la sortie des électrodes (Position 3). Ils ont mesuré les diamètres de bulles en bas et en haut de leur colonne pour

toutes les valeurs de courant et ont trouvé des valeurs comprises entre 30 et 80 μm , ce qui est suffisamment petit pour que les bulles soient considérées comme des sphères rigides [50], [66]. Les propriétés correspondantes utilisées lors de la simulation sont listées dans le Tableau 2.1 ci-dessous :

TABLEAU 2.1 : Réglages numériques correspondant aux expérimentations de Boissonneau et Byrne [65]

T ($^{\circ}\text{C}$)	p (atm)	ρ_c ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) [67]		ν_c ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [67]	
25	1	1040		0,997	

r (μm) à $j_{\text{moy}} = 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$		r (μm) à $j_{\text{moy}} = 1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$		r (μm) à $j_{\text{moy}} = 2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$	
$x \in [L_x, 2L_x]$	$x \geq 2L_x$	$x \in [L_x, 2L_x]$	$x \geq 2L_x$	$x \in [L_x, 2L_x]$	$x \geq 2L_x$
$15 + 15 \frac{x - L_x}{L_x}$	30	$22 + 10 \frac{x - L_x}{L_x}$	32	$30 + 10 \frac{x - L_x}{L_x}$	40

Dans les trois cas, l'écoulement résultant de la convection naturelle est établi en un écoulement de *Poiseuille* avant d'atteindre les électrodes, ce qui est en accord avec la longueur d'établissement de l'écoulement laminaire $L_{\text{lam}} \approx 0,04 Re_{D_H} h$ [19], où $Re_{D_H} = \frac{u_{\text{moy}} D_H}{\nu_c}$ est le nombre de *Reynolds* basé sur le diamètre hydraulique, $D_H = 4h$ pour deux plaques parallèles en approximation 2D (profondeur infinie). Cette approximation peut paraître audacieuse dans le cas présent où le ratio $\frac{L_z}{2h} = 10$ induit une erreur de 10% sur le diamètre hydraulique estimé. Cette erreur a pour effet de sous-estimer les frottements dans le canal et donc de surévaluer le débit induit sous l'effet d'une différence de pression constante d'environ 7% [19] (dans un écoulement monophasique). Dans le cas présent, le débit dépend de l'équilibre entre les forces générées entre les plaques par la présence de la phase dispersée et les frottements liés à l'écoulement du mélange. Or si effectivement le débit devait être plus faible que celui calculé, le taux de vide moyen serait plus élevé ce qui aurait pour effet d'augmenter l'intégrale des forces de flottabilité et consécutivement d'augmenter le débit. Ainsi, l'erreur numérique due à l'approximation 2D reste inférieure à 7%. Il est à noter de plus que les résultats expérimentaux sont soumis à une imprécision non-négligeable. En recalculant les vitesses moyennes en entrée et sortie de canal à partir des courbes [65], une erreur (jusqu'à 20% du débit d'entrée) sur la conservation du débit est observée dans chaque cas. La comparaison entre les résultats numériques et les mesures n'a donc pas pour but d'être quantitative mais bien de caractériser qualitativement le modèle de mélange.

Le nombre de *Reynolds* basé sur les vitesses mesurées est inférieur à 600, ce qui confirme que l'écoulement est laminaire pour les 3 cas considérés. Ceci est confirmé par les profils de vitesse de type *Poiseuille* en entrée des électrodes, comme observé sur la Figure 2.6.

Les conditions aux limites du modèle en accord avec les expériences sont les suivantes :

$$x = 0 \quad \begin{cases} P = -\frac{1}{2}\rho_C u_{moy}^2 \\ \alpha = 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} (2.17a) \\ (2.17b) \end{matrix}$$

$$x = 3L_x \quad P = 0 \quad (2.18)$$

$$y = 0 \quad \begin{cases} \mathbf{q} = 0 \\ \mathbf{U}_{r,c} = (1 - \alpha)\mathbf{U}_{H_2}, \quad x \in [L_x; 2L_x] \\ \mathbf{U}_{r,c} = 0, \quad x \notin [L_x; 2L_x] \end{cases} \quad \begin{matrix} (2.19a) \\ (2.19b) \\ (2.19c) \end{matrix}$$

$$y = 2h \quad \begin{cases} \mathbf{q} = 0 \\ \mathbf{U}_{r,a} = (1 - \alpha)\mathbf{U}_{O_2}, \quad x \in [L_x; 2L_x] \\ \mathbf{U}_{r,a} = 0, \quad x \notin [L_x; 2L_x] \end{cases} \quad \begin{matrix} (2.20a) \\ (2.20b) \\ (2.20c) \end{matrix}$$

La condition de pression est déterminée pour un écoulement en convection libre. Le canal est immergé dans un liquide immobile et l'écoulement est généré par des forces internes au domaine de calcul. En termes de conditions limites, cela peut être modélisé par des conditions de pression en entrée et sortie du canal, similairement à ce qui peut être fait pour la convection naturelle thermique [68]. En fixant la pression réduite en sortie à 0, on suppose que cette pression est la même en tout point du fluide au repos. Alors, l'accélération du liquide pour atteindre la zone d'entrée du canal crée une dépression égale à $-\frac{1}{2}\rho_C u_{moy}^2$, dans le cas où on néglige les frottements dans le bain. Numériquement, il est possible de fixer cette pression par une procédure itérative à partir d'une première estimation faite en imposant la vitesse moyenne u_{moy} en entrée.

Les équations (2.19a), (2.20a) représentent une condition d'adhérence à la paroi pour la phase continue. Les équations (2.19b), (2.20b) décrivent une condition de flux à la surface des électrodes ($x \in [L_x; 2L_x]$). L'application de la condition d'adhérence pour la phase continue à l'électrode induit l'égalité $\mathbf{U} = \mathbf{U}_D$. Par simplification de (2.2), le flux relatif devient alors $\mathbf{U}_r = (1 - \alpha)\mathbf{U}_D$, où la vitesse superficielle \mathbf{U}_D est égale au flux de gaz généré par électrolyse.

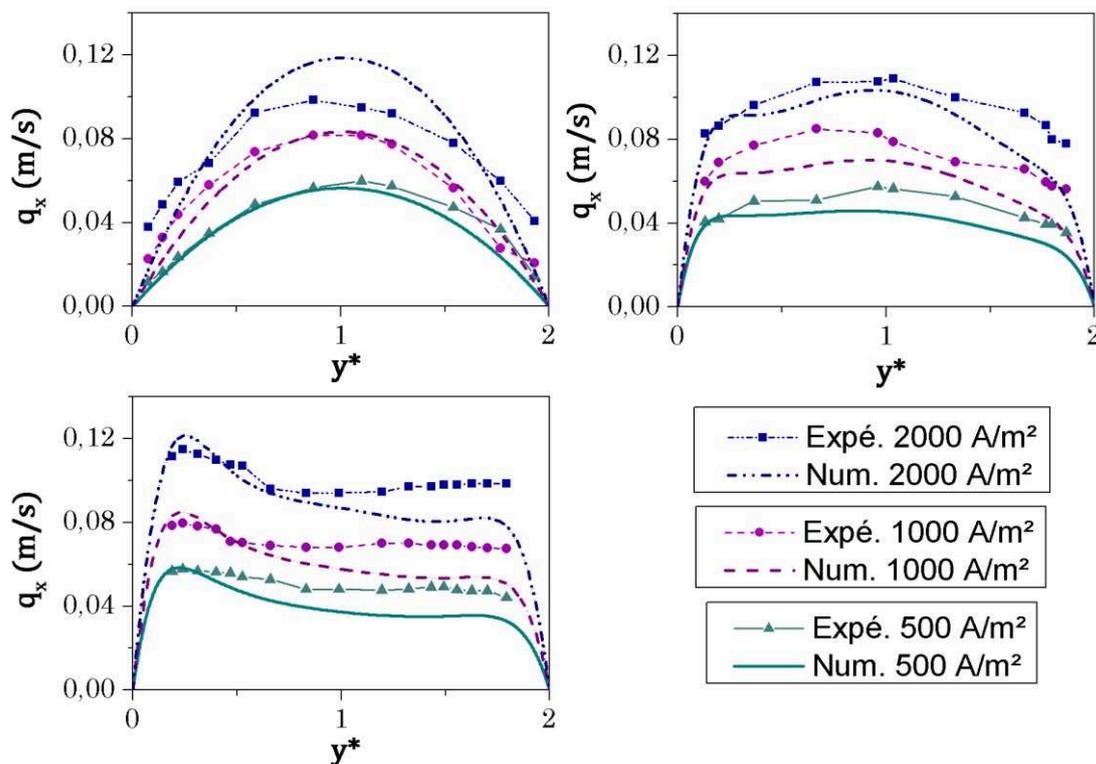


FIGURE 2.6 : Comparaison entre les vitesses mesurées [65] et simulées à différentes positions de la hauteur. **(a) en haut à gauche** : position 1, entrée des électrodes, **(b) en haut à droite** : position 2, mi-hauteur, **(c) en bas** : position 3, sortie des électrodes.

Les résultats numériques présentés sur la Figure 2.6 sont en bon accord avec les mesures de vitesses de la littérature [65] quelles que soient les hauteurs de mesure et les densités de courant d'électrolyse, malgré les imprécisions numériques et expérimentales décrites précédemment. La Figure 2.6a montre que l'écoulement atteint les électrodes avec un profil de vitesse établi, sauf dans le cas expérimental à 2.000 A/m² (symboles carrés et ligne traits-points) pour lequel la longueur d'établissement théorique est la plus élevée. Quoiqu'il en soit, le débit calculé avec les conditions de pression de convection naturelle est très proche du débit mesuré dans les trois conditions de courant et valide donc cette procédure numérique. La Figure 2.6b et la Figure 2.6c mettent en évidence l'accélération progressive du mélange proche des parois liée à la production de bulles, ayant pour effet d'aspirer et donc de ralentir le liquide au centre du canal. La dissymétrie des profils de vitesse se retrouve dans tous les cas, avec des vitesses plus élevées au niveau de la production d'hydrogène ($y^* < 1$). A la sortie des électrodes, les mesures et les simulations sont en relativement bon accord,

qualitativement, avec toutefois une dissymétrie moins marquée dans le cas des mesures expérimentales que sur les vitesses simulées.

En conclusion de cette partie, il a été montré que le modèle homogène d'Ishii, initialement développé pour les suspensions des sphères rigides, s'adapte correctement à un écoulement de petites bulles de gaz en solution alcaline concentrée. Ce modèle permet de décrire l'état stationnaire dans une configuration pouvant s'apparenter à une géométrie 2D grâce aux lois de dispersion semi-empiriques issues de la littérature. L'évolution des panaches de bulles dans le cas d'une production pariétale en canal vertical, ainsi que l'écoulement induit par la flottabilité de la phase dispersée, peuvent-être estimés aisément sans nécessairement calculer les cinétiques électrochimiques. Le problème actuel est très similaire aux problèmes d'écoulements en convection naturelle ou en convection mixte en transfert thermique. Ceci s'observe notamment sur la 0b où l'évolution du taux de vide est analogue à l'évolution des températures en couche limite sur des plaques chauffantes verticales. L'évolution des vitesses en canal, comme présenté sur la Figure 2.6, est aussi analogue à l'évolution des vitesses en convection mixte. Suite à ce constat, il est donc proposé de pousser l'analogie plus loin et d'effectuer une analyse en ordre de grandeur du modèle homogène et de proposer un modèle de type couche limite pour un écoulement diphasique. Ce faisant, il est par la suite possible d'extraire les principaux paramètres influants, *i.e.* la taille de bulle, la densité de courant, et les tendances d'évolution, *i.e.* l'épaisseur de panache, le débit, et ainsi d'améliorer la compréhension globale de l'hydrodynamique des procédés à dégagement de bulles.

3. MODELE DE COUCHE LIMITE

3.1. Analyse d'ordre de grandeur et nombres adimensionnels

Les écoulements prenant place entre deux électrodes verticales génératrices de gaz sont, pour certaines caractéristiques, analogues aux écoulements en convection naturelle entre deux plaques chauffantes. Le panache de bulles produit en paroi peut être décrit comme une couche limite d'épaisseur δ_α de la même manière que son analogue thermique δ_T . Le lecteur intéressé pourra se référer au travail de Bejan [19] – qui a servi de base pour le développement du modèle de couche limite diphasique présenté ici – s'il souhaite une description détaillée des couches limites thermiques. Le but est de séparer globalement l'écoulement en une zone « interne » proche de la paroi, *i.e.* $y < \delta_\alpha$, dans laquelle les forces de flottabilité sont en équilibre avec les frottements visqueux en paroi et une zone « externe »,

i.e. $y > \delta_\alpha$, dans laquelle l'inertie de l'écoulement est majoritaire. La poussée d'*Archimède* est motrice de l'écoulement dans le canal et le champ scalaire α suit une loi de convection-diffusion apparentée, bien que plus complexe, à la loi de conservation de l'énergie pour la température. En combinant les équations de conservation (2.6) et (2.7), la loi de diffusion-convection du panache s'écrit :

$$U_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} + U_y \frac{\partial \alpha}{\partial y} = \frac{\partial U_{rx}}{\partial x} + \frac{\partial U_{ry}}{\partial y} \quad (2.21)$$

Considérant une géométrie 2D simple constituée de 2 électrodes verticales de hauteur L_x séparées d'une distance $2h$, chaque électrode produit un flux moyen uniforme de gaz U_g . Une analyse dimensionnelle permet de déterminer les valeurs caractéristiques du problème. Soient les ordres de grandeur des différentes variables dans la région interne de la couche limite : $\alpha \sim A$, $q_y \sim U_y \sim W$, $q_x \sim U_x \sim V$, $y \sim \delta_\alpha$ et $x \sim L_x$. La loi de conservation du volume du mélange (2.6) donne $\frac{V}{L_x} \sim \frac{W}{\delta_\alpha}$, de sorte que les deux termes convectifs à gauche de l'équation (2.21) sont du même ordre de grandeur $U_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} \sim U_y \frac{\partial \alpha}{\partial y} \sim \frac{VA}{L_x}$. Le modèle de couche limite implique de plus que $\frac{\partial}{\partial x} \sim \frac{1}{\delta_\alpha} \gg \frac{1}{L_x} \sim \frac{\partial}{\partial y}$, ce qui signifie que la composante verticale des termes de dispersion (2.8c), (2.8d) et (2.8e) est négligeable par rapport à la dispersion normale à la paroi et que $\frac{\partial U_{Saff}}{\partial y} \gg \frac{\partial U_{Stokes}}{\partial x}$. La composante horizontale des termes (2.8d) et (2.8e) est dans les deux cas de l'ordre de grandeur $U_{Sdiff} \sim U_{Smig} \sim \frac{r^2 |\dot{\gamma}|}{\delta_\alpha}$. D'après toutes ces considérations, l'équilibre entre la convection et la dispersion, tel que décrit dans l'équation (2.21), peut se simplifier en :

$$\frac{VA}{L_x} \sim \frac{U_{Saff}}{\delta_\alpha}, \frac{U_{Hdiff}}{\delta_\alpha}, \frac{U_{Sdiff}}{\delta_\alpha} \quad (2.22)$$

De même, les ordres de grandeurs de chaque terme sont les suivants

$$U_{Saff} \sim -v_{Stokes} r \sqrt{\frac{|\dot{\gamma}|}{\nu_c}} A \quad (2.23)$$

$$U_{Hdiff} \sim v_{Stokes} r \frac{A}{\delta_\alpha} \quad (2.24)$$

$$U_{Sdiff} \sim r^2 |\dot{\gamma}| \frac{A}{\delta_\alpha} \quad (2.25)$$

Il est alors possible d'écrire l'équilibre (2.22) sous la forme standard d'équilibre convection-diffusion :

$$\frac{VA}{L_x} \sim K_\alpha \frac{A}{\delta_\alpha^2} \quad (2.26)$$

où K_α est une coefficient de dispersion analogue au coefficient de diffusion thermique. Les termes de *Saffman*, de la diffusion hydrodynamique et de la diffusion induite par cisaillement contribuent tous trois à K_α et leur importance relative dépend fortement des conditions hydrodynamiques, comme cela est présenté dans la partie 3.2 suivante.

A l'intérieur du canal s'installe un équilibre entre les frottements visqueux et les forces de flottabilité qui peut s'écrire d'après (2.5) :

$$v_c \frac{V}{h^2} \sim g \left(A \frac{\delta_\alpha}{h} \right) \quad (2.27)$$

où $A \frac{\delta_\alpha}{h}$ est le taux de vide dans la couche limite moyenné sur la totalité du domaine.

Le flux moyen de gaz généré peut à son tour être estimé par la relation suivante :

$$U_g \sim K_\alpha \frac{A}{\delta_\alpha} \quad (2.28)$$

Enfin, similairement à la convection naturelle thermique, un nombre de *Prandtl-équivalent* peut être défini tel que :

$$Pr_\alpha = \frac{v_c}{K_\alpha} \quad (2.29)$$

Pr_α est le ratio de la diffusion de quantité de mouvement sur la diffusion du taux de vide. Pour les fortes valeurs de Pr_α par exemple, des panaches plus fins sont observés. La Figure 2.7 illustre les cas asymptotiques à *Prandtl-équivalent* très élevé et très faible.

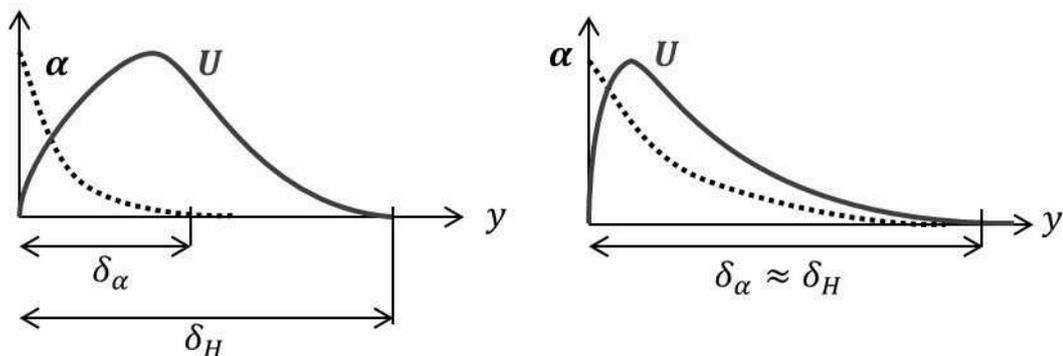


FIGURE 2.7 : Représentation schématique des profils typiques de vitesse et de taux de vide dans les couches limites pour (a) à gauche : $Pr_\alpha \gg 1$ et (b) à droite : $Pr_\alpha \ll 1$ [19].

La vitesse du mélange est représentée par un trait plein et le taux de vide par les pointillés.

La tendance d'évolution du taux de vide et de la vitesse au sein de la couche limite dans le cas $Pr_\alpha \gg 1$ est illustrée sur la Figure 2.7a. La vitesse (trait plein) en proche paroi augmente du fait d'un taux de vide important, elle atteint son maximum à une distance de la paroi où le taux de vide atteint asymptotiquement 0, *i.e.* à la distance δ_α , puis la vitesse décroît par dissipation visqueuse pour atteindre son minimum (ici représenté par 0 pour plus de clarté) à une distance notée δ_H , *i.e.* l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique. Dans le cas $Pr_\alpha \ll 1$ illustré sur la Figure 2.7b, il y a peu de diffusion de la quantité de mouvement, ce qui signifie qu'en dehors du panache de bulles la vitesse est à son minimum. L'accélération ne peut avoir lieu que dans la zone où la force de flottabilité est non-négligeable, en d'autres termes $\delta_\alpha \approx \delta_H$.

Les différences de comportement selon les nombre de *Prandtl-équivalent* sont étudiées plus en détail dans la partie ci-après.

3.2. Comportement en convection naturelle

3.2.1. $Pr_\alpha \gg 1$

Comme présenté sur la Figure 2.7a, l'épaisseur du panache de bulles est petite par rapport à la couche limite hydrodynamique dans le cas $Pr_\alpha \gg 1$. De ce fait, la couche limite de la phase dispersée est soumise à des taux de vide relativement plus élevés qu'à $Pr_\alpha \ll 1$ et un cisaillement positif important. Les trois termes prédominants dans le flux relatif de gaz sont la diffusion hydrodynamique, la diffusion induite par cisaillement et le *lift* de *Saffman*. Il existe deux cas asymptotiques. Le premier, à densité de courant suffisamment faible (et donc à taux de vide faible) pour que $\beta(\alpha)$ (et donc U_{Saff}) soit négligeable, la diffusion hydrodynamique et la force de *Saffman* sont prédominantes de telle sorte que, en combinant les équations (2.26), (2.23) et (2.24) :

$$K_\alpha \sim v_{Stokes} r_b \left(1 - \sqrt{\frac{V_{max} \delta_\alpha}{\nu_c}} \right) \quad (2.30)$$

$|\dot{\gamma}|$ a été estimé par $\frac{V_{max}}{\delta_\alpha}$ où V_{max} est la vitesse maximum atteinte à $y \approx \delta_\alpha$.

Il apparaît donc que le coefficient de diffusion équivalent dépend de la vitesse et de l'épaisseur de la couche limite. Pour pouvoir évaluer le nombre adimensionnel de manière plus pratique, l'approximation $K_\alpha = v_{Stokes} r$ est finalement adoptée, ce choix ayant été

appuyé par des simulations montrant les mêmes amplitudes pour les termes de diffusion et de *Saffman*. Le nombre de *Prandtl-équivalent* est dans le cas présent de la forme :

$$\text{Pr}_\alpha = \frac{v_c}{v_{\text{Stokes}} r} = \frac{9 v_c^2}{2 g r^3} \quad (2.31)$$

Il est important de rappeler que l'objectif de ce travail est de mettre en évidence des tendances d'évolution en fonction de certains paramètres à travers les nombres adimensionnels, et non pas de définir des corrélations quantitatives.

En combinant les équations (2.26), (2.27) et (2.28), à la fois A et V peuvent être éliminés pour obtenir la relation $\frac{\delta_\alpha^4}{h^4} \sim \frac{K_\alpha^2 L_x v_c}{g U_g h^5}$. Alors, le nombre de *Rayleigh-équivalent* peut se définir comme suit :

$$R\alpha_{f,h} = \frac{v_c U_g h^5}{r^6 L_x g} \quad (2.32)$$

où les indices f, h mettent en évidence la condition de *flux* uniforme et la longueur caractéristique h qui ont permis de dériver le nombre $R\alpha_{f,h}$. La loi de tendance de diffusion du panache par convection libre est finalement exprimée telle que :

$$\delta_\alpha^* \sim (R\alpha_{f,h})^{-1/4} \quad (2.33)$$

Ici, l'épaisseur de panache δ_α^* relative est un paramètre clé en électrolyse car il mesure la distance entre deux panaches opposés et permet d'évaluer un potentiel mélange de ces panaches dans le cas $\delta_\alpha^* \approx 1$.

Dans le deuxième cas asymptotique, à forte densité de courant, le taux de vide et le cisaillement au sein de la couche limite deviennent extrêmement élevés. A ce moment-là, la diffusion induite par cisaillement prédomine le flux relatif :

$$K_\alpha \sim r^2 \frac{V}{\delta_\alpha} \quad (2.34)$$

L'épaisseur relative du panache ne dépend alors plus que de la configuration géométrique du problème :

$$\delta_\alpha^* \sim (r^* L_x^*)^{1/3} \quad (2.35)$$

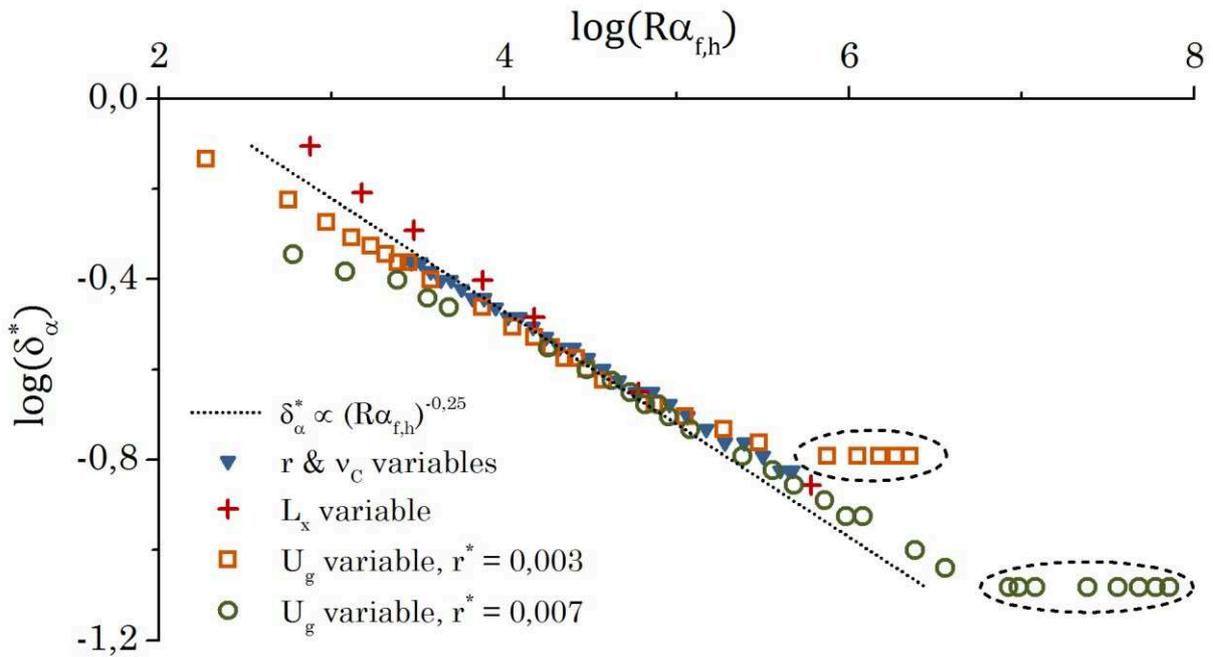


FIGURE 2.8 : Epaisseur relative du panache en fonction de $R\alpha_{f,h}$. La sensibilité à la variation de densité de courant a été simulée à $r^* = 0,007$ (cercles) et $r^* = 0,003$ (carrés). Les sensibilités aux variations de L_x (croix) et de r et v_c (triangles) ont aussi été étudiées. Dans toutes les simulations, $Pr_\alpha > 80$. Une pente de valeur $-0,25$ est tracée en pointillés.

La Figure 2.8 présente les résultats de simulations obtenus pour une large gamme de $R\alpha_{f,h}$ tout en faisant l'analyse de sensibilité aux paramètres h , L_x , j_{moy} , v_c et r . Deux séries de données ont été obtenues pour une variation de la densité de courant dans la gamme $0,01 \leq j_{moy} \leq 1200 \text{ A/m}^2$ en gardant les autres paramètres constants. Le rayon de bulle est fixé à $r = 20 \mu\text{m}$, la viscosité à $v_c = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, la longueur à $L_x = 40 \text{ mm}$ et le demi entrefer prend soit la valeur $h = 6 \text{ mm}$ (carrés) soit $h = 3 \text{ mm}$ (cercles). Les deux autres séries de données sont simulées avec une densité de courant constante $j_{moy} = 80 \text{ A/m}^2$ et un demi entrefer $h = 6 \text{ mm}$. Une des séries est simulée en faisant varier la longueur d'électrode dans la gamme $10 \leq L_x \leq 8.000 \text{ mm}$ (croix). L'autre est obtenue par variation simultanée du rayon et de la viscosité, dans les gammes $20 \leq r \leq 90 \mu\text{m}$ et $1,5 \cdot 10^{-6} \leq v_c \leq 600 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (i.e. $80 < Pr_\alpha < 100.000$) (triangles). Le graphique trace δ_α^* en fonction de $R\alpha_{f,h}$ sur une échelle logarithmique à $Pr_\alpha > 80$. L'épaisseur de couche limite δ_α est définie comme la distance à la paroi à partir de laquelle le taux de vide atteint asymptotiquement 0. Elle est calculée ici en sortie de canal ($x = L_x$) et pour une valeur du taux de vide inférieure à 1% de la valeur à la paroi (valeur maximale). En ce qui concerne l'analyse théorique, celle-ci prédisait une évolution selon l'équation (2.33) en puissance $-1/4$. Une droite de pente logarithmique $-1/4$ est tracée en pointillé sur le graphique et montre un très bon accord avec

les résultats de simulations. D'une manière générale, la valeur de $\log(\delta_\alpha^*)$ diminue linéairement avec $\log(R\alpha_{f,h})$ sur une gamme importante des valeurs testées. La linéarité n'est toutefois pas respectée aux valeurs extrêmes de Rayleigh, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'en toute rigueur le coefficient K_α n'est pas constant mais dépend de l'écoulement. A fortes densités de courant (à partir de 400 A/m² ici), ce qui correspond aux carrés et aux cercles entourés sur le graphique, la dynamique de dispersion est dirigée principalement par le terme de cisaillement. Dans ce cas, comme cela a été démontré dans l'équation (2.35), le ratio δ_α^* ne dépend plus de $R\alpha_{f,h}$ mais uniquement de la géométrie du problème.

Ces résultats sont une réussite dans le sens où ils font preuve de la possibilité de prédire, et donc possiblement de contrôler, les variations d'épaisseur des panaches en fonction des conditions opératoires (telles que la densité de courant ou la viscosité). Cette démarche est une porte ouverte permettant de construire des corrélations basées sur les nombres adimensionnels $R\alpha_{f,h}$ et Pr_α et les configurations géométriques. La longueur caractéristique h s'est révélée primordiale car elle joue un rôle déterminant sur le mécanisme de pompage par convection naturelle. Enfin, il est à noter que le paramètre le plus influant sur la dispersion des panaches est la taille des bulles. Bien que le rayon ne soit pas un paramètre réglable à proprement parler, il a été montré [50], [69] que la taille des bulles peut être modifiée par la variation de la densité de courant, de la concentration en sels d'électrolyte, de la pression ou par ajout de surfactants dans la solution. Quoi qu'il en soit, cela met surtout en évidence que des mesures précises du diamètre de bulle sont nécessaires si l'on souhaite modéliser efficacement les dynamiques de dispersion.

3.2.2. Cas limite : $Pr_\alpha \ll 1$

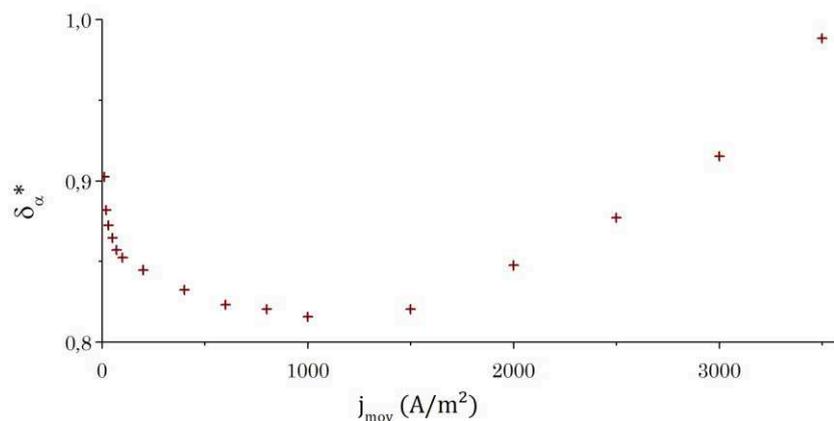


FIGURE 2.9 : Evolution de l'épaisseur relative du panache en fonction de la densité de courant moyenne, à faible *Prandtl-équivalent*.

A faible valeur du *Prandtl-équivalent*, les couches limites sont généralement plus épaisses et moins concentrées. La diffusion par cisaillement peut être négligée *de facto*. Le schéma présenté sur la Figure 2.7b montre que la phase dispersée peut être soumise soit à un cisaillement positif dans la zone de proche paroi, comme cela est le cas à $Pr_\alpha \gg 1$, soit à un cisaillement négatif plus proche du centre de l'écoulement où la vitesse décroît. Ce changement de signe de $\dot{\gamma}$ résulte en une inversion de la direction du flux causé par le *lift* de *Saffman*. Cette complexité supplémentaire rend impossible l'identification d'un ordre de grandeur cohérent pour K_α et de fait ne permet pas de définir une tendance d'évolution comme dans le cas de $Pr_\alpha \gg 1$.

Ce constat est confirmé par les résultats de simulation présentés dans la Figure 2.9. Une étude de sensibilité a révélé les mêmes tendances d'évolution du panache que ce qui a été observé à $Pr_\alpha > 80$ lors de la modification des paramètres h , L_x , v_c et r . Le comportement en réponse à la variation de la densité de courant est toutefois plus complexe. La Figure 2.9 présente l'épaisseur de couche limite relative δ_α^* en fonction de j_{moy} (dans une échelle normale) à $Pr_\alpha = 0,07$. Initialement, l'augmentation de la densité de courant tend à diminuer l'épaisseur δ_α à cause de la convection induite par les bulles. L'augmentation de débit induit dans le même temps une augmentation du cisaillement qui a une importance primordiale dans les forces de *lift*. Dans la région où le cisaillement est négatif, le terme \mathbf{U}_{Saff} pousse alors les bulles fortement vers le centre du canal ce qui revient à augmenter en moyenne le coefficient de dispersion K_α . C'est ce que l'on observe à partir d'un certain point, ici environ 1.000 A/m², où l'épaisseur de couche limite augmente avec l'augmentation de courant. Ainsi, il apparaît que l'augmentation du *lift* dans la direction opposée à l'électrode contrebalance l'effet de la convection naturelle qui tend à réduire l'épaisseur de couche limite.

Il est donc possible, dans une certaine mesure, de prévoir précisément les tendances d'évolution des panaches en fonctions des conditions opératoires et des paramètres du problème. La convection induite par les bulles est dans ce cas fortement similaire à la convection naturelle thermique et il est possible de définir des nombres adimensionnels caractérisant cette pseudo convection naturelle. Le problème est toutefois plus complexe car la dispersion est le résultat combiné de plusieurs contributions et l'utilisation d'un nombre de *Prandtl* constant peut causer des imprécisions, comme cela a été présenté dans la Figure 2.9.

En plus des effets de convection naturelle, il est connu [19] que l'augmentation du débit à l'aide d'une convection forcée permet à la fois de diminuer l'épaisseur ainsi que la température moyenne des couches limites thermiques et les mêmes tendances devraient être

observables avec les panaches de bulles. Ainsi, un modèle de couche limite diphasique est développé en convection forcée selon la même méthode que pour la convection naturelle et est présenté dans la partie suivante.

3.3. Comportement en convection forcée

Il est possible de reprendre le même raisonnement d'analyse d'ordre de grandeur que pour la convection naturelle à partir de l'équation (2.26) d'équilibre entre le flux convectif et diffusif. Cette fois-ci, la vitesse caractéristique est *a priori* connue étant donné qu'elle est fixée par l'opérateur. Supposant un écoulement de type *Poiseuille*, l'échelle de vitesse dans la région interne de la couche limite peut s'exprimer par une fonction linéaire de la distance à l'électrode telle que $V \sim u_{moy} \frac{\delta_\alpha}{h}$. Dès lors, (2.26) peut-être reformulée telle que :

$$\delta_\alpha^* \sim (L_x^*)^{1/3} (Pr_\alpha Re_{DH})^{-1/3} \quad (2.36)$$

La loi de puissance obtenue met en évidence à la fois la dépendance à la longueur d'électrode, avec une couche limite qui croît en puissance 1/3 de L_x , et la dépendance au nombre de *Reynolds* qui confirme un rétrécissement de la couche limite lorsque le débit augmente.

Des simulations ont été menées pour étudier la sensibilité du panache aux variations de débit avec un écoulement de *Poiseuille* entrée dans la gamme de nombre de *Reynolds* $0,5 \leq Re_{DH} \leq 2.000$. Les tendances d'évolutions sont observées pour différentes tailles de bulles dans l'intervalle $14 \leq r \leq 200 \mu m$ et avec une viscosité $\nu_c = 3 \cdot 10^{-6} m^2/s$, correspondant à $0,08 \leq Pr_\alpha \leq 1000$. Afin de mettre en évidence les effets de la convection forcée pure et d'éviter le régime de convection mixte, le débit en entrée de canal est fixé à une valeur 10 fois supérieure à celle calculée en convection naturelle, tout autre paramètre étant maintenu identique. Les résultats affichés sur la Figure 2.10 présentent δ_α^* en fonction de $Pr_\alpha Re_{DH}$ en échelle logarithmique. Les cercles et triangles pleins ont été obtenus à $Pr_\alpha = 0,1$ et $Pr_\alpha = 1$ respectivement, pour une longueur d'électrode $L_x^* = 7$. A la même longueur, les cercles et triangles vides correspondent respectivement à $Pr_\alpha = 10$ et $Pr_\alpha = 80$. Enfin, les carrés vides, les signes plus et les croix résultent de simulations effectuées à $L_x^* = 13$ et pour un *Prandtl-équivalent* de 80, 350 et 1000, respectivement. L'épaisseur de couche limite semble d'après les simulations être proportionnelle à $(Pr_\alpha Re_{DH})^{-1/3}$ pour $Pr_\alpha \gg 1$, tandis que pour $Pr_\alpha = 1$ et $Pr_\alpha = 0,1$ les évolutions suivent une tendance à la puissance -2/5 et -3/5, respectivement.

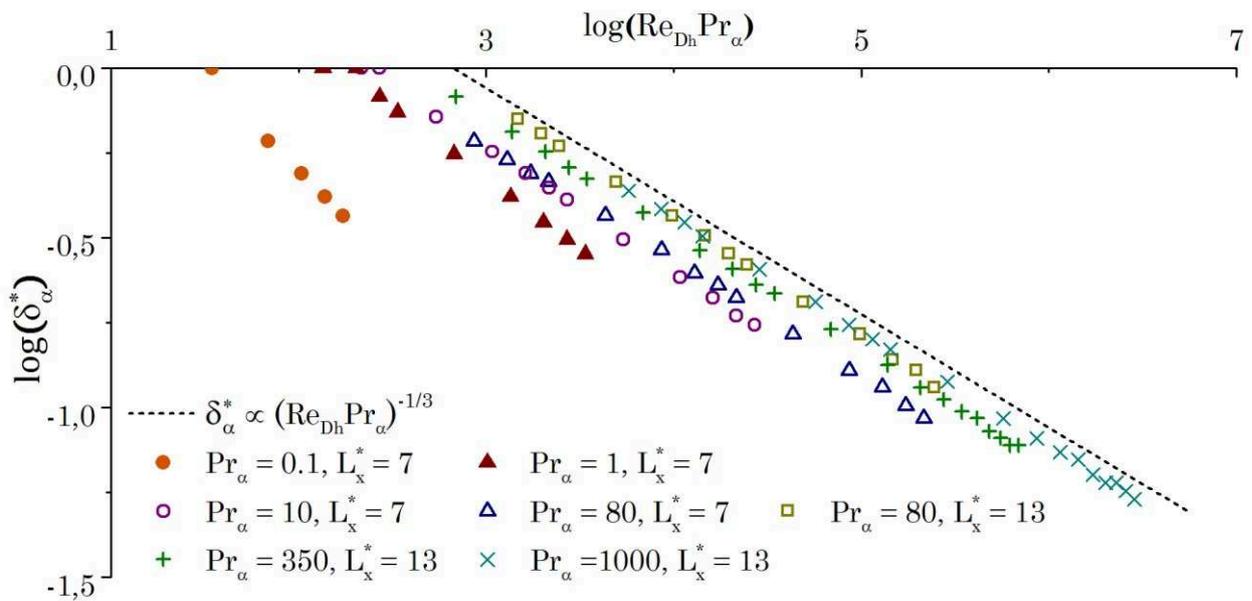


FIGURE 2.10 : Effet de la convection forcée sur l'épaisseur du panache. Pour $10 < Pr_\alpha < 1.000$ (symboles vides et croix), les tendances d'évolution ont une pente de $-0,35$. A $Pr_\alpha = 1$ (triangle plein), la pente est $-0,4$ et enfin à $Pr_\alpha = 0,1$ (cercle plein), la pente est $-0,6$.

La correspondance entre l'évolution prédite par l'équation (2.36) et les résultats de simulation présentés sur la Figure 2.10 est très satisfaisante à haut nombre de *Prandtl-équivalent*, en assumant une dispersion commandée par le terme de diffusion hydrodynamique et une valeur constante du Pr_α . Néanmoins, pour les faibles valeurs du *Prandtl-équivalent*, la compétition du terme de *Saffman* est sensiblement augmentée. Le *lift* étant dans ce cas dirigé vers la paroi, les épaisseurs de panache ont alors tendance à diminuer, ce qui explique la diminution graduelle des pentes calculées¹².

L'électrolyse alcaline dans des conditions standards opère généralement à $Pr_\alpha > 1$, notamment dans le travail de Boissonneau et Byrne [65] cité auparavant, dans lequel le nombre est compris dans la gamme $8 < Pr_\alpha < 60$. Le modèle présenté ici permet de prédire de manière fiable l'évolution des panaches sous l'effet d'un champ de vitesse imposé, *i.e.* dans un régime de convection forcée laminaire. Présentement, une corrélation générique quantitative ne peut pas être définie à cause de la dépendance réelle du *Prandtl-équivalent* à la fois à l'écoulement et à la géométrie du canal, tel qu'il a été précisé dans la partie 3.2.

Ces résultats ont démontré que l'utilisation d'un écoulement forcé additionnel permet de modifier drastiquement l'évolution des panaches de bulles, avec notamment une réduction

¹² Pour une même valeur de nombre *Rayleigh-équivalent*, l'épaisseur est plus faible.

de leurs épaisseurs. Ceci permettrait par exemple de limiter les risques de mélange de panaches dans des situations où la convection naturelle est de faible intensité, ou lorsque la dispersion des panaches est trop importante. En plus de cela, le forçage du débit apporte divers avantages dans le contexte d'écoulements diphasiques électro-générés, tels que la diminution du diamètre des bulles et donc de la dispersion, la diminution du taux de vide moyen qui permet de réduire la chute ohmique, la diminution du taux de recouvrement de la surface qui limite l'augmentation de la surtension d'électrode, et d'uniformiser de la densité de courant. Pour finir, l'application d'une convection forcée est un moyen systématique d'évacuer la phase dispersée hors du dispositif, quels que soient les autres conditions opératoires et les mécanismes de dispersions limitants, contrairement à ce qui a été observé en convection naturelle dans le paragraphe 3.2.2.

4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Le modèle de mélange d'Ishii [49] est utilisé dans ce travail pour simuler un écoulement laminaire stationnaire et bidimensionnel de bulles de gaz dispersées résultant d'un procédé typique d'électrolyse alcaline. Les lois régissant la phase dispersée, adaptées de modèles de sphères rigides, ont prouvé leur bonne efficacité à reproduire l'écoulement dans sa globalité. Plusieurs résolutions à l'aide du logiciel commercial COMSOL Multiphysics® ont été réalisées, en condition de densité de courant uniforme afin d'extraire les sensibilités d'évolution des panaches et de comprendre la compétition entre les différents termes de dispersion. En se basant sur les travaux de la littérature dans le domaine de la convection en transfert thermique, deux nombres adimensionnels caractéristiques d'un écoulement diphasique en canal vertical ont été mis en évidence. Le nombre de *Rayleigh-équivalent* et le nombre de *Prandtl-équivalent*, respectivement $R\alpha_{f,h} = \frac{\nu_c U_g h^5}{r^6 L_x g}$ et $Pr_\alpha = \frac{\nu_c}{K_\alpha}$, sont des outils puissants car ils permettent de mettre en évidence les paramètres influents du procédé et de prédire les grandes tendances d'évolution de la convection induite par les bulles. Les observations ont montré que le paramètre agissant le plus sur le développement des panaches est la taille des bulles, qui dépend notamment de plusieurs paramètres opératoires (e.g. la viscosité de l'électrolyte, la pression, la densité de courant...). Les résultats ont aussi montré que les mécanismes de dispersion, et donc la valeur réelle de Pr_α , dépendent fortement de l'écoulement, de la densité de courant et de paramètres géométriques. La mise en place de corrélations quantitatives n'était pas le but de ce travail, et il faudrait dédier un effort supplémentaire pour définir un jeu de corrélations sachant la variabilité de Pr_α . Le modèle de couche limite en convection forcée permet aussi de prédire l'évolution de l'épaisseur du

panache selon une loi de puissance pour $Pr_\alpha \geq 1$. L'ajout d'un débit forcé en entrée du canal permet d'améliorer les performances d'un procédé sur plusieurs points, mais principalement en limitant la dispersion des bulles et en réduisant la chute ohmique et la surtension.

Le chapitre II ayant présenté une approche macroscopique du problème, la suite de ce travail sera portée sur la représentation de l'écoulement diphasique à l'échelle microscopique. Dans le chapitre III, l'étude des écoulements diphasiques est abordée par la Simulation Directe Numérique d'un modèle *Eulérien-Lagrangien*. Les limites d'un modèle moyenné tel que le modèle homogène sont nombreuses. Les lois de comportement semi-empiriques décrivant la vitesse relative sont limitées sur une gamme de validité correspondant aux conditions opératoires. De plus, certains coefficients tels que le coefficient de la diffusion hydrodynamique sont déterminés avec une incertitude non-négligeable. La représentation du mélange comme un continuum et la supplantation des vitesses de bulles par un flux relatif permettent de simuler l'évolution des panaches qualitativement uniquement. La DNS en revanche permet de résoudre toutes les échelles spatiales et temporelles de l'écoulement et de simuler les interactions entre particules directement. Elle donne de plus accès à de nombreuses statistiques de l'écoulement. La confrontation des résultats des deux approches permettra d'améliorer la compréhension des écoulements à bulles dispersées. En moyennant les résultats de la DNS, des valeurs telles que le taux de vide, l'épaisseur de panache et les vitesses de phase peuvent être comparées directement avec les résultats du modèle de mélange. Cela peut permettre dans un sens de vérifier les limites de la formulation semi-empirique du flux relatif, par exemple. A l'inverse, la connaissance des résultats du modèle homogène pourront valider les simplifications formulées pour la simulation des bulles en DNS.

Chapitre III

La Simulation Numérique Directe : modèle Eulérien-Lagrangien avec couplage quadrilatéral des phases

1. INTRODUCTION

De toutes les stratégies de modélisation numérique des écoulements monophasiques déjà citées, la Simulation Numérique Directe, communément notée DNS, est la méthode actuelle la plus fidèle. La DNS a été historiquement développée dans le but de reproduire la turbulence car elle offre une résolution complète de toutes les échelles de variations, temporelles et spatiales, dans les écoulements sans recourir à des méthodes moyennées en temps et/ou en espace. La méthode DNS s'affranchit donc de termes de fermeture tels que ce qui existe dans les modèles LES, RANS ou $k-\varepsilon$. De ce fait, elle peut légitimement être considérée comme une « expérience numérique » [70]. Or, les écoulements complexes de bulles dispersées peuvent s'apparenter aux écoulements turbulents du fait de l'apparition de variations spatio-temporelles induites par la présence des bulles, même lorsque le liquide porteur est à un débit normalement laminaire. De par la résolution fine qu'offre la DNS quant au comportement des écoulements, de nombreuses informations sont disponibles par calcul numérique telles que les frottements en paroi, le transport de matière ou encore le transfert de chaleur. Il est de plus aisé de calculer les interactions avec une phase dispersée, ici les inclusions gazeuses, et donc de décrire de manière complexe les mouvements individuels et collectifs (phénomènes de dispersion) dans les panaches ainsi que les taux de gaz en paroi.

Enfin, cela ouvre des perspectives pour l'étude du couplage entre la turbulence liquide et la présence de bulles.

On distingue en DNS diphasique deux types de modèles avec des spécificités et des applications distinctes. Le premier, qui est sans doute la représentation la plus rigoureuse à l'heure actuelle, est le modèle *Eulérien-Eulérien*, aussi appelé *two-fluid model* ou 2FM [71], [72], dans lequel chaque phase est considérée comme un milieu continu. Les équations de Navier-Stokes sont résolues intégralement pour chaque phase et les échanges interfaciaux sont calculés directement, ce qui permet notamment une description fine des possibles déformations de surface, des perturbations locales d'écoulement, des phénomènes de coalescence ou d'attachement en paroi, etc. Cependant, cette stratégie, nécessitant un maillage dynamique et un suivi d'interface au cours du temps [25], [73], est évidemment extrêmement coûteuse numériquement et ne peut être viable que pour un nombre limité d'éléments (une centaine). La deuxième voie, qui est certainement la plus adaptée aux écoulements dispersés relativement denses, est la modélisation *Eulérienne-Lagrangienne* [32] qui représente chaque élément de la phase dispersée par un point [28], [29]. Ainsi, la phase continue est résolue par DNS des équations de Navier-Stokes et la trajectoire de chaque inclusion est calculée par application de la seconde loi de Newton, les forces d'interaction étant estimées grâce à la connaissance du champ de vitesse local et à la prise en compte implicite des considérations géométriques des inclusions (forme, taille, déformabilité...). Cette méthode présente l'avantage de pouvoir suivre un nombre relativement élevé de points (*i.e.* d'inclusions) et donc de se rapprocher d'applications pratiques. Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées à propos de l'influence du transport de particules sur la turbulence des écoulements [31], [33]. Parmi celles-ci, on distingue les études négligeant la force retour de la phase dispersée sur la phase continue, *i.e.* avec couplage unilatéral (ou *one-way*), d'études prenant en compte les échanges de quantité de mouvement entre les deux phases, appelé donc couplage bilatéral (*two-way*) [30], [74].

Les écoulements diphasiques qui font l'objet de cette thèse sont par nature très concentrés en phase dispersée ce qui implique des interactions bulles-liquide très fortes. Les mouvements ascensionnels générés par la différence de densité des deux phases ont un effet marqué sur les écoulements, similaires aux cas de convection mixte par production de chaleur, ce qui justifie la prise en compte du couplage bilatéral. En plus de cela, les effets de dispersion des panaches de bulles sont visibles et ont des conséquences non négligeables sur les procédés, comme montré dans les chapitres précédents de ce manuscrit. Pour modéliser

ces effets collectifs de bulles, la formulation homogène fait appel à des modèles de fermeture semi-empiriques tirés de la littérature [52]–[55], qui sont fortement limités par les plages d’application en terme d’écoulement, de taux de vide, de type de particules, etc. Afin de ne pas recourir à cela, il est possible de calculer directement les interactions bulles-bulles (ainsi que bulles-parois) et donc la dispersion des panaches. Ce type de modélisation combinant couplage bilatéral et interactions bulles-bulles/bulles-parois, appelé communément à couplage quadrilatéral (*four-way*), n’a pour l’instant été exploité par DNS qu’à des taux de vides restreints ($<10^{-3}$) [75] ou alors avec *e.g.* des modèles LES, $k-\varepsilon$ [76], [77] ou encore en deux dimensions [71], [78]. On comprend aisément que ce type de couplage induit des stratégies numériques dont le temps de calcul peut augmenter drastiquement avec le nombre de bulles.

Le but du travail présenté ici est donc fortement lié à l’implémentation du suivi Lagrangien d’inclusions gazeuses, avec couplage quadrilatéral, au sein d’un code de différences finies adapté au calcul massivement parallèle. Dans le présent chapitre, on présente les modèles de représentation de chaque phase. Un soin tout particulier a été apporté à la formulation des forces d’interaction bulles/liquide et bulles/bulles, afin qu’elle soit la plus générale possible. Les stratégies numériques sont détaillées, avec un bref rappel du fonctionnement initial (discrétisation, avancement temporel, parallélisation...) du code et une attention plus accrue sur les avancées apportées lors de la présente thèse (mise en place des bulles, couplage bilatéral, algorithmes de collisions...). Enfin, les résultats de simulations sont présentés et comparés à des mesures expérimentales de la littérature ainsi qu’aux résultats obtenus précédemment par le modèle de mélange. Les effets collectifs au sein des panaches sont analysés et un horizon des nombreuses possibilités offertes par la DNS quant aux données calculables est proposé.

2. MODELE NUMERIQUE

Le mouvement de la phase continue est décrit par les équations Navier-Stokes, en faisant les hypothèses d'un liquide Newtonien incompressible et de conditions isothermiques comme pour le modèle homogène. La seconde loi de Newton permet de résoudre la trajectoire de chaque bulle en prenant en compte les effets de paroi et le couplage quadrilatéral est résolu. La configuration considérée tout au long de ce travail est schématisée dans la Figure 3.1. Les deux électrodes verticales, constituant les parois latérales du canal, produisent la phase gazeuse, générant ainsi des forces de flottaison dans la direction de l'écoulement x . La cathode et l'anode sont placées respectivement en $y = 0$ et $y = 2h$ et sont de longueur L_x . On rappelle que la cathode produit l'hydrogène à un débit volumique deux fois supérieur à celui de l'anode, qui produit l'oxygène. La profondeur des électrodes est considérée infinie selon l'axe z , ce qui permet de faire l'hypothèse d'un cas pseudo-2D. Dans cette partie, le liquide rentre en $x = 0$ dans un régime laminaire établi de sorte que les perturbations du champ de vitesse soient dues uniquement aux bulles et non à de la turbulence.

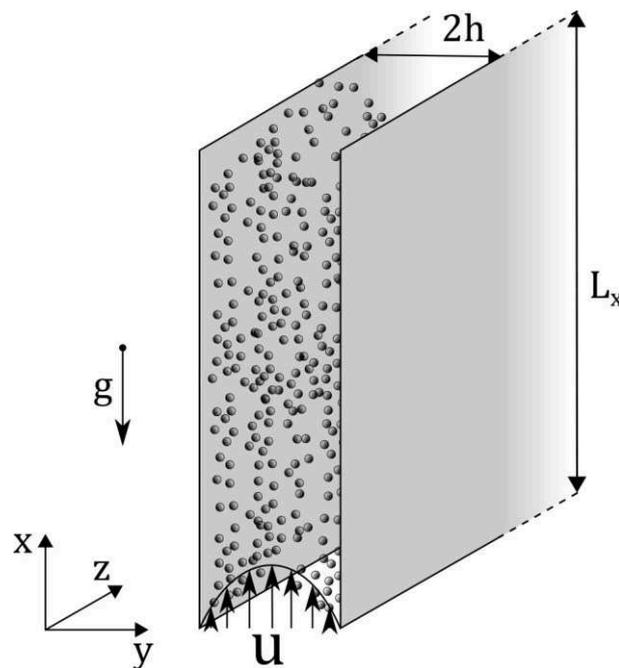


FIGURE 3.1 : Schéma de la configuration des électrodes et de l'écoulement.

2.1. Phase continue

La phase continue est résolue par simulation directe (DNS) des équations de conservation de la quantité de matière (3.1) et de la quantité de mouvement (3.2).

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \frac{1}{\rho_C} \nabla P - \nu_C \nabla^2 \mathbf{u} = \frac{1}{\rho_C} \mathbf{f}_{ext} \quad (3.2)$$

ρ_C et ν_C sont respectivement la masse volumique et la viscosité cinématique, toutes deux considérées comme constantes. \mathbf{u} est le champs de de vitesse et $P = p + \rho_C \mathbf{g}x$ est la pression réduite dans la phase continue, avec \mathbf{g} le champ gravitationnel et p la pression réelle. \mathbf{f}_{ext} est un champ de force extérieur qui traduit ici l'action des bulles sur le liquide. Dans ce chapitre, les conditions limites appliquées sont les suivantes : une condition de non-glissement est imposée aux parois, en $y = 0$ et $y = 2h = L_y$, et les conditions périodiques s'appliquent en $z = 0$ et $z = L_z$, où L_z est la profondeur du domaine numérique seulement – on rappelle que la direction \mathbf{z} est supposée infinie. Un profil de vitesse de Poiseuille est imposé en $x = 0$:

$$u_x = u_{CP} \left(\frac{2y}{h} - \left(\frac{y}{h} \right)^2 \right) \quad (3.3)$$

où u_{CP} est la vitesse maximale au centre du Poiseuille.

Tandis que l'écoulement sort du domaine en $x = L_x$ avec une condition limite dite « ouverte ». Une condition de type radiatif est appliquée sous la forme :

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + U_{conv} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} = - \frac{1}{\rho_C} \nabla P \quad (3.4)$$

La condition radiative est une approximation plus ou moins sophistiquée des équations de Navier-Stokes, n'impliquant que les termes prédominants. On remarque que les termes diffusifs ont été négligés et que la vitesse de convection $U_{conv} = 0,8u_{CP}$ est constante. Cette condition de sortie a été validée dans la thèse de F. Bauer [79] et a montré de meilleures performances (*i.e.* une génération d'oscillations factices en sortie de canal plus faible) que des conditions de sortie plus sophistiquées, prenant notamment en compte les termes diffusifs et une vitesse de convection non-constante. Des résultats similaires ont été observés dans la littérature [80].

Toutes les longueurs, vitesses et temps sont adimensionnalisés par la demi hauteur du canal h , la vitesse u_{CP} et le temps caractéristique, $\frac{h}{u_{CP}}$, respectivement. Dans leur forme adimensionnalisées, les variables sont notées avec l'exposant *. Enfin, le nombre de Reynolds est défini à l'aide de ces grandeurs caractéristiques tel que $Re_h = \frac{u_{CP}h}{\nu_C}$ – on notera qu'il est différent du nombre de Reynolds usuel basé sur le débit et le diamètre hydraulique.

2.2. Phase discrète

De la même manière que dans le modèle homogène, les bulles d'hydrogène et d'oxygène sont considérées comme des sphères solides, non-déformables, sans circulation interne et avec une condition de non-glissement à la surface. Ces hypothèses sont justifiées en électrolyse alcaline du fait de la faible taille des bulles ($\sim 100 \mu\text{m}$), de la forte tension superficielle et de la contamination ordinaire de la surface des bulles [50], [51], [66]. La production de bulles est directement proportionnelle au courant d'électrolyse imposé. Ici, la physique de la croissance et du détachement des bulles n'est pas abordée, ainsi chaque inclusion est ajoutée dans la simulation directement sous sa forme sphérique finale, à vitesse nulle et juxtaposée à l'électrode lui correspondant. La trajectoire des sphères est résolue par suivi Lagrangien à l'aide de la seconde loi de Newton :

$$m_D \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m_D \mathbf{g} + \mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{col} \quad (3.5)$$

Où m_D est la masse de la sphère, \mathbf{v} est la vitesse de la bulle, \mathbf{g} le champ d'accélération gravitationnel, \mathbf{F}_h la force hydrodynamique et \mathbf{F}_{col} est la somme des forces générées par d'éventuelles collisions avec d'autres inclusions ou les parois du canal. Cette section décrit l'origine de cette force hydrodynamique et des différents termes qui la composent, ainsi que l'adaptation des modèles utilisés par souci de généralité. Par la suite, le traitement des interactions bulles-bulles et des collisions aux parois sera aussi présenté.

2.2.1. Equation du mouvement et force hydrodynamique

Dans la plupart des modèles *Eulérien-Lagrangien* utilisés pour décrire des écoulements diphasiques dispersés (*e.g.* sédimentation de particules, *bubbly flows*, lits fluidisés) la formulation écrite par Maxey et Riley [81] et, de manière moins connue, Gagniol [82] pour le suivi Lagrangien de la phase dispersée fait référence. Elle se base sur un développement de l'écoulement autour d'une sphère solide immergée dans une quantité infinie de liquide. Du fait du grand nombre d'approximations nécessaires à son développement, cette formulation est généralement adaptée par l'ajout ou suppression de certains termes afin d'améliorer la description de certains problèmes.

Le modèle utilisé pour cette résolution fait appel à deux représentations pour le champ de vitesse de la phase continue C : une vitesse virtuelle \mathbf{w} , non-perturbée par la phase dispersée, et la vitesse réelle \mathbf{u} . Toutes deux sont régies par les équations de Navier-Stokes,

dans le cas d'un fluide *Newtonien* incompressible, dont la conservation de la quantité de mouvement peut s'écrire sous la forme :

$$\rho_c \left(\frac{\partial \mathbf{u}, \mathbf{w}}{\partial t} + (\mathbf{u}, \mathbf{w} \cdot \nabla) \mathbf{u}, \mathbf{w} \right) = \rho_c \mathbf{g} - \nabla p + \mu_c \nabla^2 \mathbf{u}, \mathbf{w} \quad (3.6)$$

La Figure 3.2 représente un schéma des écoulements \mathbf{w} et \mathbf{u} depuis le référentiel de la sphère, avec V_D le volume de la particule.

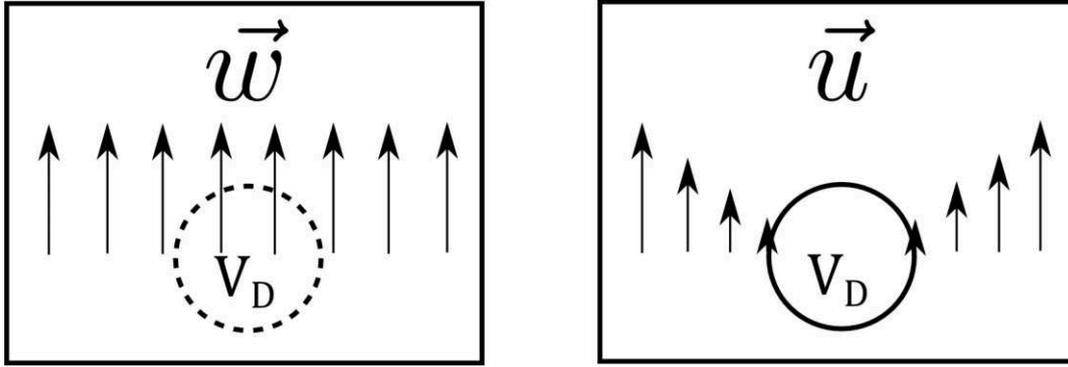


FIGURE 3.2 : Schéma d'illustration des représentations du champ de vitesse. A gauche, le champ non-perturbé \mathbf{w} , et à droite la vitesse réelle \mathbf{u} . L'intégrale des contraintes se fait sur la surface de la sphère de volume V_D .

L'équation du mouvement de chaque particule de la phase dispersée D dans un référentiel *Lagrangien* provient de la seconde loi de Newton :

$$m_D \frac{dv}{dt} = m_D \mathbf{g} + \oint_{S_D} \boldsymbol{\sigma} n dS \quad (3.7)$$

Où m_D est la masse de la particule, $\boldsymbol{\sigma}$ le tenseur de contraintes du fluide sur la sphère et S_D la surface de la particule. La décomposition du problème en deux champs de vitesses permet la résolution de l'intégrale surfacique des contraintes, et il en résulte une formulation de la force hydrodynamique en deux composantes :

$$\mathbf{F}_h = \oint_{S_D} \boldsymbol{\sigma} n dS = \mathbf{F}_{np} + \mathbf{F}_{C-D} \quad (3.8)$$

La première composante \mathbf{F}_{np} correspond aux forces de pressions et contraintes visqueuses (deuxième et troisième termes du membre droit de l'équation (3.6)) agissant sur le volume occupé par la sphère dans l'écoulement *non-perturbé*. Cette formulation ne suppose aucune restriction sur les nombres caractéristiques de l'écoulement. La seule hypothèse s'applique à la taille de particule uniquement. Celle-ci doit être suffisamment petite pour

considérer les gradients de pression et de vitesses constants à l'échelle de la particule. Ainsi, la résolution de l'intégrale du tenseur de contraintes dans l'écoulement *non-perturbé* donne :

$$\mathbf{F}_{np} = -m_c \mathbf{g} + m_c \frac{D\mathbf{w}}{Dt} \quad (3.9)$$

Où $m_c = \rho_c V_D$ est la masse de la phase continue occupant le volume de la sphère, et $\frac{D\mathbf{w}}{Dt}$ est la dérivée particulaire, suivant le mouvement du fluide, du champ de vitesse non-perturbé, évalué au centre de masse de la sphère. L'équation (3.7) s'écrit alors :

$$m_D \frac{d\mathbf{v}}{dt} = (m_D - m_c) \mathbf{g} + m_c \frac{D\mathbf{w}}{Dt} + \mathbf{F}_{C-D} \quad (3.10)$$

On reconnaît ici, dans le membre de droite de l'équation de la trajectoire, le premier terme comme étant la poussée d'Archimède, le deuxième correspondant à l'impulsion de la phase continue et le troisième terme comme étant les forces de *contact* de la phase continue sur la phase dispersée. Il semble intéressant de préciser que seules les forces de contact \mathbf{F}_{C-D} sont à l'origine d'un terme retour dans la conservation de la quantité de mouvement de la phase continue (3.2), et non pas la totalité de la force hydrodynamique. Pour s'en convaincre, on peut reprendre l'équation (3.2) de conservation de la quantité de mouvement de la phase continue. Dans ce modèle, les bulles sont considérées comme des points et la vitesse du liquide peut être vue comme non-perturbée (car ne contourne pas physiquement les bulles) l'effet des bulles étant représenté par la force volumique s'exerçant sur le liquide :

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_{ext,m} &= \frac{1}{V_{c,m}} \sum_{i=1}^{N_m} -\mathbf{F}_{C-D,i} \\ &= \sum_{i=1}^{N_m} \alpha_{i,m} \left[(\rho_{D,i} - \rho_c) \mathbf{g} + \rho_c \left. \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \right|_i - \rho_D \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right] \end{aligned} \quad (3.11)$$

avec N_m le nombre de bulles contenues dans le volume de contrôle $V_{c,m}$ de la maille m et $\alpha_{i,m} = \frac{V_i}{V_{c,m}}$ le rapport entre le volume de la sphère i et le volume de contrôle de la maille m .

Dans le cas où toutes les bulles contenues dans un même volume de contrôle ont la même vitesse, l'équation (3.2) devient :

$$(1 - \alpha) \frac{D\mathbf{u}}{Dt} + \alpha \frac{\rho_D}{\rho_c} \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \left(\frac{\rho_D}{\rho_c} - 1 \right) \alpha \mathbf{g} - \frac{1}{\rho_c} \nabla p + \nu_c \nabla^2 \mathbf{u} \quad (3.12)$$

On retombe ainsi avec l'équation (3.12) sur la conservation de la quantité de mouvement d'un modèle homogène où le mélange des phases continue et dispersée est

considéré comme homogène (on néglige généralement le terme $\frac{\rho_D}{\rho_C}$ dans le cas d'un écoulement gaz/liquide classique).

En 1885, Boussinesq [83], [84] a été le premier à proposer une formulation analytique pour la force de contact transitoire d'un fluide visqueux au repos sur une sphère solide en déplacement. Trois ans plus tard, Basset arriva aux mêmes conclusions [85], [86]. A partir de leurs travaux, il fut facile d'étendre la formulation à une sphère se déplaçant dans un liquide en mouvement. Ce sont ces forces de contact \mathbf{F}_{C-D} que l'on retrouve dans le modèle de Maxey-Riley-Gatignol [81], [82]. Elles nécessitent l'hypothèse d'un écoulement rampant¹³ et infini autour de la particule, avec une condition d'adhérence à la surface de la sphère et à l'infini, une vitesse uniforme \mathbf{u}_0 . Le nombre de *Reynolds* de particule $Re_D = \frac{\|\mathbf{V}_r\|2r}{\nu_C}$, basé sur la vitesse relative de la particule $\mathbf{V}_r = \mathbf{v} - \mathbf{u}_0$ et son rayon r , doit alors tendre vers 0. La force obtenue est alors composée de trois contributions qui sont le terme d'histoire de Basset, la masse ajoutée (ou masse virtuelle) et la force de traînée (*drag*). Afin de rendre compte de la réalité des écoulements (Re_D fini, présence de paroi, vitesse non-uniforme), la force de traînée doit être modifiée et un terme de *lift* ajouté. La force de contact appliquée à la phase dispersée s'écrit finalement :

$$\mathbf{F}_{C-D} = \mathbf{F}_{add} + \mathbf{F}_{drag} + \mathbf{F}_{lift} \quad (3.13)$$

2.2.2. Terme d'histoire de Basset

Une des contributions initialement présente dans la formulation de Maxey-Riley-Gatignol [81], [82] est le terme d'histoire de Boussinesq-Basset [83]–[86] :

$$\mathbf{F}_{hist} = -6\pi r^2 \mu_C \int_0^t d\tau \left(\frac{d}{d\tau} \left\{ \mathbf{v} - \mathbf{u} - \frac{1}{6} r^2 \nabla^2 \mathbf{u} \right\} \right) \frac{1}{[\pi \nu_C (t - \tau)]^{0.5}} \quad (3.14)$$

On notera, et cela sera valable pour toutes les forces appliquées aux bulles que nous détaillerons par la suite, que toutes les vitesses \mathbf{u} sont évaluées au centre de masse de la sphère, et coïncident de fait avec la vitesse virtuelle \mathbf{w} . De plus, les termes en $\nabla^2 \mathbf{u}$, appelés couramment « corrections de Faxén », sont des corrections à l'ordre 2 rendant compte de la non-linéarité de l'écoulement. La plupart du temps – et ce sera le cas dans cette étude – ces termes sont négligés si la longueur caractéristique de la phase dispersée est négligeable devant

¹³ Ecoulement autour de la sphère suffisamment lent pour que les effets visqueux dominent sur les effets d'inertie.

la longueur caractéristique de l'écoulement. Cette simplification n'est probablement pas acceptable dans le cas d'écoulements turbulents.

Le terme d'histoire, donc, est dû à la diffusion de la vorticité autour de la sphère et résulte en une augmentation de la trainée. Ce terme étant difficile à calculer et coûteux numériquement, il est souvent négligé, parfois même sans justification particulière. Michaelides [87] a étudié les effets de ce terme et a passé en revue les auteurs ayant travaillé sur le sujet. Il en résulte que la force d'histoire est non-négligeable pour un ratio de masse volumique $0,002 < \frac{\rho_C}{\rho_D} < 0,7$ et pour un nombre de *Stokes* très grand $St = \frac{\tau_D}{\tau_C} > 10$, où τ_D et τ_C sont respectivement les temps caractéristiques de la phase continue et de la phase dispersée. Domgin et al. [88] ont montré que le terme d'histoire peut être négligé en raison de la faible masse volumique de la phase dispersée et de nombres de *Stokes* très petits dans les écoulements à bulles. Ainsi, il ne sera raisonnablement pas pris en compte dans le reste de cette étude.

2.2.3. Terme de masse ajoutée, ou masse virtuelle

Le terme de masse ajoutée, débarrassé des termes de Fax  n, s'écrit :

$$\mathbf{F}_{add} = -\frac{1}{2}m_c \left[\frac{d\mathbf{v}}{dt} - \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \right] \quad (3.15)$$

Il correspond à l'accélération d'un certain volume de la phase continue avec la particule lorsque celle-ci accélère. Bien que le volume soumis à cette accélération soit probablement bien supérieur, les auteurs ont montré que la force nette s'exerçant sur la particule est équivalente à l'accélération relative d'un volume de liquide égal à la moitié du volume de la particule [89].

2.2.4. Terme de train  , ou drag

Le deuxième terme de l'équation (3.13) est la trainée de Stokes, qui se trouve généralement sous la forme :

$$\mathbf{F}_{drag} = -\frac{1}{2}C_d\pi r^2\rho_C\|\mathbf{V}_r\|[\mathbf{v} - \mathbf{u}] \quad (3.16)$$

Cela permet de définir le coefficient de *drag* de Stokes : $C_d = \frac{24}{Re_D}$. Il semble important de souligner que le produit $\|\mathbf{V}_r\|[\mathbf{v} - \mathbf{u}]$ fait intervenir la norme de la vitesse de glissement et ne peut donc pas être simplifié en $[\mathbf{v} - \mathbf{u}]^2$, une erreur que l'on retrouve parfois dans la littérature. Comme expliqué précédemment, ce coefficient est valable uniquement pour

$Re_D \ll 1$ et dans le cas où les particules sont loin de toute paroi ou d'autres particules. Dans la plupart des cas pratiques, ces conditions ne sont pas respectées et il est alors nécessaire de modifier l'équation (3.16) pour une meilleure prise en compte des conditions réelles. Il existe ainsi dans la littérature un grand nombre d'expressions de la force de trainée et le choix de la plus adaptée doit se faire en accord avec les applications visées [90]. Dans le présent cas, la production pariétale et la petite taille des bulles vont conditionner notre choix.

De nombreuses formulations théoriques de F_{drag} ont été développées pour une bulle isolée à nombres de Reynolds petits mais finis, jusqu'à environ 2, mais celles-ci divergent rapidement et produisent une erreur plus grande en dehors de leur zone de validité [66]. On retiendra cependant la correction d'Oseen [91], $C_{d,Os} = \frac{24}{Re_D} \left(1 + \frac{3}{16} Re_D\right)$, reconnue comme étant la plus précise jusqu'à un nombre de Reynolds de 0,45 et produisant une erreur de 7,5% à $Re_D = 1$ [66]. Le coefficient d'Oseen est donc valable dans de nombreuses applications, notamment les écoulements dispersés avec des bulles inférieures à 100 μm . Les simulations effectuées au cours de la présente thèse, pour des cas typiques d'électrolyse, confirment l'hypothèse de faible nombre de Reynolds particulaire. L'échantillonnage d'un large nombre de bulles avec un diamètre de 70 μm , simulées dans un écoulement en état pseudo-stationnaire, ont permis de calculer un nombre de Reynolds moyen $Re_D = 0,55$ avec seulement 1~2% des bulles échantillonnées se déplaçant à $Re_D > 0,4$. Ces valeurs dépendent évidemment des conditions opératoires, notamment de la taille des bulles, mais l'ordre de grandeur de Re_D sera globalement respecté dans tout ce travail.

D'autres travaux ont permis de déterminer des relations empiriques, valables sur des plages plus étendues de Reynolds. On citera notamment les travaux de Schiller et Naumann [92], qui ont établi une corrélation pour des nombres de Reynolds de particule allant jusqu'à plus de 10^5 : $C_{d,SN} = \frac{24}{Re_D} \left(1 + 0.15 Re_D^{0,687}\right)$. Cependant, il est important de préciser que dans l'intégralité de nos études, la relation d'Oseen a été conservée du fait de son origine analytique.

En complément des corrections liées à la valeur du nombre de Reynolds, le caractère fini de la phase condensée doit être pris en compte. En effet, que ce soit dû à la présence de parois contraignant l'écoulement, ou à celle d'autres éléments de la phase dispersée, l'intégration des contraintes appliquées à la particule va se trouver modifiée. Dans le cas de taux de vide non négligeables, *i.e.* $> 10^{-3}$, la trainée effective s'appliquant aux bulles au sein de la dispersion est sensiblement augmentée [66]. De nombreuses tentatives de formuler un

terme correcteur fonction du taux de vide, que l'on retrouve dans la littérature sous l'appellation de *hindering function* et ayant pour rôle de modifier la trainée au sein des dispersions, ont été menées de manière expérimentale sans qu'aucune formulation générale ne fasse figure de référence. De plus, la mesure expérimentale de ce terme correctif résulte à la fois d'effets de frottements du fait de la modification de l'écoulement par les particules avoisinantes et à la fois d'effets collectifs de collisions. Dans le modèle présenté ici, les collisions sont directement simulées (voir le paragraphe 2.2.6) et il serait donc inconsistant d'ajouter un terme de *hindering function* incluant l'effet des collisions en plus. Etant donné qu'il n'existe pas de formulation dissociée des effets de collision et des effets visqueux dans la *hindering function*, ces derniers seront simplement négligés. Cette simplification ne semble pas aberrante au vu des résultats de simulation obtenus et présentés dans la suite de ce chapitre.

L'effet de la présence de parois délimitant l'écoulement a aussi été étudiée théoriquement. Des développements limités de coefficients ont été déterminés pour de petits nombres de Reynolds, en fonction du paramètre $\kappa = \frac{r}{l}$, où l est la distance entre le centre de masse de la particule et le mur le plus proche. Ainsi, la trainée se trouve modifiée à la fois lors de déplacements parallèles et perpendiculaires à la paroi. On peut citer la correction (3.17a) calculée par Faxén [93] pour les trajectoires parallèles aux murs, très proche de la solution analytique pour $\kappa < 0,76$, et la correction (3.17b) de Wakiya [94] pour les trajectoires perpendiculaires, qui est une approximation à l'ordre 3 du développement en séries infinies de Brenner [95] :

$$C_{\parallel,\perp} = \begin{pmatrix} C_{\parallel} & & \\ & C_{\perp} & \\ & & C_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

$$C_{\parallel} = \left(1 - \frac{9}{16}\kappa + \frac{1}{8}\kappa^3 - \frac{45}{256}\kappa^4 - \frac{1}{16}\kappa^5 \right)^{-1} \quad (3.17a)$$

$$C_{\perp} = \left(1 - \frac{9}{8}\kappa + \frac{1}{2}\kappa^3 \right)^{-1} \quad (3.17b)$$

L'expression de la force de trainée (3.16) s'écrit finalement :

$$\mathbf{F}_{drag} = -\frac{3C_{d,0s}}{8r} \rho_C C_{\parallel,\perp} \|\mathbf{V}_r\| \mathbf{V}_r \quad (3.18)$$

Il faut toutefois noter que ces développements ne sont pas valides lorsque le rapport κ est trop proche de 1. Pour des espacements particule/paroi très faibles, la théorie de la

lubrification est alors utilisée. Ce point sera évoqué plus tard dans le paragraphe sur les collisions élastiques et non-élastiques.

2.2.5. « Lift »

En 1962, Segré et Silberberg [96] apportaient la preuve de l'existence d'une force latérale agissant sur des particules rigides sphériques portées par un écoulement de Poiseuille. Cette force latérale, que l'on appelle généralement force de *lift*, ne pouvait en aucun cas dériver d'un écoulement rampant [97] tel que supposé dans la formulation de Maxey-Riley-Gatignol [81], [82], et provenait nécessairement de deux effets : la présence de murs et les forces d'inertie de l'équation du mouvement, comme expliqué par Saffman [53]. Ainsi, les travaux sur ces effets d'inertie ont montré l'existence de deux composantes participant à la force latérale : la *shear-induced lift* force [53], ou force de Saffman, qui comme son nom l'indique provient du cisaillement de l'écoulement de la phase continue, et les effets *Magnus* [98] générés par la rotation de la sphère. Dans un écoulement cisailé, une sphère immergée aura nécessairement un mouvement de rotation naturel, mais la force induite par effets *Magnus* due à celui-ci est négligeable devant le *lift* de Saffman [53]. Ainsi, à moins que la vitesse de rotation soit très élevée par rapport au cisaillement, les effets *Magnus* peuvent être raisonnablement mis de côté. Dans un écoulement vertical avec production de bulles en paroi, il est fort probable que les nombreuses collisions soient à l'origine d'une rotation accrue des bulles. Cependant, le choix a été fait d'ignorer par défaut ces effets dans le présent travail, dû à la complexité qu'apporterait la résolution de la rotation de chacune des bulles.

Les effets de cisaillement en revanche sont facilement accessibles grâce à la résolution DNS qui permet une évaluation précise des gradients de vitesse au centre des sphères. De plus, les bulles étant produites aux parois – zones où le cisaillement est le plus important, d'autant plus que le liquide est accéléré par les forces de flottaison – il paraît évident de prendre en compte le *lift* induit par cisaillement. En 1965, Saffman [53], [99] a démontré analytiquement l'expression (3.19) permettant de calculer cette force pour une sphère non-déformable en translation dans un écoulement infini, cisailé uniformément, pour de faibles nombres de Reynolds Re_D et $Re_\gamma = \frac{4r^2|\dot{\gamma}|}{\nu_C}$ et à la condition que $Re_D \ll Re_\gamma^2$, où Re_γ est basé sur le gradient de vitesse principal de l'écoulement $\dot{\gamma} = \frac{\partial u_x}{\partial y}$.

$$\mathbf{F}_{lift} = -6,46\mu_C r^2 V_{R,x} \text{sign}(\dot{\gamma}) \sqrt{\frac{|\dot{\gamma}|}{\nu_C}} \mathbf{e}_y \quad (3.19)$$

Ainsi, une bulle s'élevant au sein d'un écoulement dans la direction x subira une force dirigée vers les vitesses plus faibles, *i.e.* vers les parois dans le cas d'un écoulement de Poiseuille.

De façon similaire à la force de traînée, le *lift* de Saffman est valable dans des conditions plutôt restrictives et ne s'applique pas directement au type d'écoulement étudié ici. Pour pallier cela, il est possible d'utiliser les résultats de certains auteurs ayant dérivé une expression du *lift* en relaxant les conditions sur les nombres adimensionnels Re_D et Re_γ , ainsi que sur la distance à la paroi. Wang et al. [100] ont, dans ce but, concaténé différents résultats de la littérature pour développer un modèle qu'ils ont nommé *optimum lift force*, et ainsi couvrir toutes les zones de l'écoulement. La formulation de McLaughlin [101] est une extension de la formule de Saffman s'affranchissant de la condition $Re_D \ll Re_\gamma^2$. Cox et Hsu [102] ont, pour leur part, calculé la force de *lift* dans le cas où une paroi est présente dans la zone intérieure¹⁴ de perturbation de l'écoulement par la particule, suivis par Vasseur et Cox [103] qui ont calculé la force pour une paroi présente dans la région extérieure¹⁵ de perturbation. Plus tard, McLaughlin [104] a dérivé une forme du *lift* établissant la connexion entre les deux expressions. Enfin, pour des particules positionnées à des distances de la paroi comparables à leur propre rayon, le modèle de Cherukat et McLaughlin [105] est tout à fait approprié.

Le terme *optimum lift force* a donc été implémenté dans le code numérique, ce qui implique une expression de \mathbf{F}_{lift} conditionnée par les nombres de Reynolds Re_D et Re_γ ainsi que la distance aux parois. Cette méthodologie permet de prendre en compte une gamme relativement élevée d'écoulements autour de chaque bulle. Par soucis de concision, toutes les expressions de \mathbf{F}_{lift} ainsi que leurs conditions d'applicabilité sont rapportées dans l'Annexe A.

2.2.6. Collisions, élasticité et lubrification

Hoomans et al. [78] ont présenté un modèle de particules discrètes développé dans le but d'effectuer des simulations 2D de lits fluidisés et dans lequel est implémenté un algorithme de collisions de particules (celui-ci sera présenté brièvement dans le paragraphe

¹⁴ Dans le modèle Lagrangien, les bulles sont représentées par un point et ne modifient pas directement l'écoulement liquide autour d'elles. On définit donc une zone intérieure, ou *inner region*, correspondant à la distance du centre de la bulle à laquelle l'écoulement serait perturbé si la bulle occupait un volume réel. Cette distance dépend des caractéristiques de l'écoulement relatif de la bulle dans le liquide.

¹⁵ On définit similairement la zone extérieure, ou *outer region*, de l'écoulement perturbé. La présence d'une paroi dans cette région modifie également la force de *lift*.

3.2.2). Le modèle de collision considéré dans ces travaux est un modèle de sphères dures qui suppose que les chocs sont de nature impulsive, *i.e.* que la force de collision est instantanée et concentrée en un point, et que les sphères ne se déforment pas durant l'impact. Une partie de l'énergie cinétique d'approche des particules est cependant dissipée au moment du contact entre celles-ci. A la suite de ces travaux, Delnoij et al. [71] ont procédé à la simulation d'écoulements diphasiques (gaz/liquide) dispersés en utilisant la même séquence numérique de collisions et le modèle de sphères indéformables. Cependant, dans leur cas une fine épaisseur de liquide résiste à l'approche de deux bulles de telle sorte que le contact n'a jamais réellement lieu entre celles-ci et la force de répulsion provient de cette couche liquide. Afin de prendre en compte cet effet de lubrification, détaillé ci-après, ils ont estimé que le rayon d'influence des bulles était égal à $r\sqrt{1+C_{add}}$ où $C_{add} = 0,5$ est le coefficient de masse ajoutée. De plus, les collisions sont considérées totalement élastiques, *i.e.* la totalité de l'énergie cinétique d'approche est restituée après le rebond.

Pour comprendre le type d'interactions bulle↔bulle considérées dans ce travail, il est nécessaire d'apporter préliminairement des précisions quant à la lubrification et l'élasticité des collisions.

Lors de l'approche de deux sphères, celles-ci peuvent soit entrer en collision, soit interagir par le biais d'une couche de lubrification. Un schéma est proposé sur la Figure 3.3 pour illustrer ces interactions. :

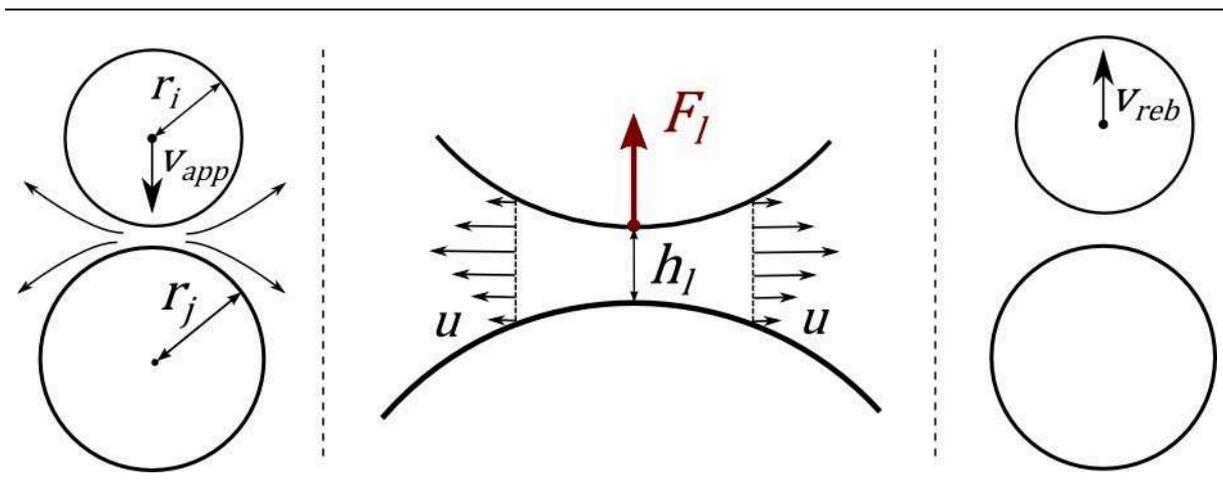


FIGURE 3.3 : Schéma de l'approche de deux sphères dans la zone de collision ou de lubrification.

Le schéma de la Figure 3.3 illustre sur sa partie gauche deux sphères i et j , de rayon respectif r_i et r_j , en mouvement l'une vers l'autre avec une vitesse d'approche $\mathbf{v}_{app} = \mathbf{v}_i -$

\mathbf{v}_j (les sphères sont représentées dans le repère lié à la particule j). En premier lieu, considérons que l'inertie du mouvement des particules est négligeable devant la viscosité du liquide. Lors du rétrécissement de la distance h_l séparant les bulles, un écoulement de liquide est généré et celui-ci est chassé vers l'extérieur, comme illustré sur l'image centrale du schéma. La pression dans cet écoulement crée une force de réaction \mathbf{F}_l , aussi appelée force de lubrification, qui s'oppose au mouvement d'approche des sphères. Cette force peut être calculée suivant la théorie de la lubrification [106], valide pour $\frac{h_l}{r_r} \ll 1$ et $Re_{app} \frac{h_l}{r_r} \ll 1$, où $r_r = \frac{r_i r_j}{r_i + r_j}$ est le rayon réduit et $Re_{app} = \frac{\|\mathbf{v}_{app}\| r_i}{\nu_c}$ est le nombre de Reynolds basé sur la vitesse d'approche. L'intensité de la force de lubrification \mathbf{F}_l est inversement proportionnelle à la distance h_l et proportionnelle à la vitesse d'approche. Cela suppose donc l'impossibilité d'un contact direct entre les sphères sous peine que la force prenne une valeur infinie. Dans le cas d'un liquide incompressible, la théorie de la lubrification ne permet pas de rebond des particules [107] et celles-ci restent à une distance finie h_l l'une de l'autre avec une vitesse relative $\mathbf{v}_{reb} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j = 0$ suite à l'interaction. L'énergie cinétique d'approche est alors dissipée par viscosité dans le liquide.

Supposons désormais que la viscosité est négligeable devant l'inertie des particules en approche. La couche de liquide entre celles-ci n'oppose dans ce cas pas de résistance significative et un contact direct peut se produire entre les deux sphères, la distance de lubrification étant alors nulle. Au moment du contact, les particules vont échanger de la quantité de mouvement et se déformer sous l'effet de la collision, donnant lieu à deux possibilités. Dans le cas d'une *collision élastique*, l'énergie est stockée sous forme de très petites déformations élastiques puis relâchée, causant ainsi le rebond des sphères et le retour à leur forme initiale. Dans le cas d'une *collision non-élastique*, l'énergie est en partie ou entièrement dissipée par déformation plastique, dissipation visqueuse interne aux sphères ou encore par génération de vibrations résiduelles, selon la nature des phases. On définit dans ce cas le coefficient de restitution ε_r tel que : $0 \leq \varepsilon_r = -\frac{\mathbf{v}_{reb}}{\mathbf{v}_{app}} \leq 1$ [108].

Finalement, Davis et al. [109] ont proposé le nombre de *Stokes* $St = \frac{1}{9} \frac{\rho_D}{\rho_c} Re_{app}$ comme grandeur pertinente caractérisant les collisions elasto-hydrodynamiques. Il représente le ratio de l'inertie de la particule sur la viscosité du fluide. Ainsi, pour $St \ll 1$, l'inertie d'approche des particules n'est pas suffisante pour induire une augmentation de pression dans la couche de lubrification et l'énergie cinétique se retrouve dissipée par viscosité. A l'inverse, dans le cas où $St \gg 1$, la collision a lieu et les sphères se repoussent avec une vitesse $0 \leq \|\mathbf{v}_{reb}\| \leq \|\mathbf{v}_{app}\|$.

Pour le présent cas d'écoulements dispersés de petites bulles de gaz, l'inertie d'approche est très faible et la théorie de la lubrification est a priori applicable [66]. On considèrera donc que les interactions bulle \leftrightarrow bulle sont instantanées, ont lieu à une distance $\frac{h_l}{r_r} = 0,1$ et que le coefficient de restitution est nul. Les mêmes considérations sont applicables aux interactions bulle \leftrightarrow paroi. Au lieu de calculer explicitement \mathbf{F}_{col} dans la résolution de la loi de Newton (3.5), une estimation de la vitesse des bulles est calculée en prenant en compte uniquement la force hydrodynamique et le poids. Un algorithme détecte ensuite si des collisions ont lieu et corrige le cas échéant les positions et vitesses estimées des bulles concernées (voir le paragraphe 3.2.2).

3. STRATEGIES NUMERIQUES

Le logiciel MULTIFAST a été utilisé dans ce travail pour simuler les écoulements dispersés de bulles à l'aide des modèles discutés dans la partie précédente. Ce code de calcul DNS par différence finie a été développé et optimisé en grande partie au LEGI par F. Bauer au cours de sa thèse [79]. Initialement conçu pour la simulation d'écoulements monophasiques modérément turbulents (*i.e.* $Re_{D_h} < 2 \cdot 10^{-4}$), le code est particulièrement adapté au calcul massivement parallèle car il est doté d'une très bonne scalabilité. Un soin particulier a été apporté à la modularité de ce code dans le but de faciliter l'implémentation d'autres physiques (couplage avec la thermique, l'électrocinétique, l'électrochimie...) ou encore la simulation d'objets au moyen d'une méthode par frontière immergée. Les méthodes numériques de résolution de la phase continue et de parallélisation, qui sont le socle de ce code DNS, ne seront présentées que brièvement et les choix effectués ne seront que peu discutés du fait qu'ils proviennent de travaux antérieurs d'ores et déjà validés. Le lecteur intéressé pourra se diriger vers le manuscrit de thèse de F. Bauer [79] qui contient toute l'information nécessaire (théorie, implémentation, efficacité) sur les choix de stratégies effectués. Un soin plus particulier sera apporté à la présentation des fonctions implémentées lors de ce travail, visant à résoudre l'évolution de la phase discrète au moyen d'un suivi Lagrangien et d'assurer ainsi le couplage avec les évolutions de la phase continue.

3.1. Phase continue

3.1.1. Avancement temporel

L'avancement temporel de la phase continue se fait par intégration de l'équation (3.2) :

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} dt = -\frac{1}{\rho_c} \int_t^{t+\Delta t} \nabla P dt - \int_t^{t+\Delta t} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} dt + \nu_c \int_t^{t+\Delta t} \nabla^2 \mathbf{u} dt - \frac{1}{\rho_c} \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{f}_{ext} dt \quad (3.20)$$

Dans cette partie est présentée la méthode d'avancement temporel initiale du code, *i.e.* la résolution de l'équation (3.20) sans la présence du terme de force extérieure. La stratégie de couplage bi- ou quadrilatéral pour un écoulement diphasique est légèrement plus complexe et sera présentée dans la partie 3.3. L'équation est donc résolue selon la méthode du pas fractionné qui garantit le respect de la condition d'incompressibilité de la phase continue exprimée par l'équation (3.1).

On distingue deux numérotations pour la discrétisation des équations dans le temps. L'avancement temporel global est opéré par succession d'étapes n , espacées d'un pas de temps constant Δt et qui peuvent, ou non, être divisées en sous-étapes k . Ainsi, le calcul de l'étape $n + 1$ à partir de l'étape n revient à intégrer les équations sur la plage temporelle $[t^n, t^{n+1}] = [t^n, t^n + \Delta t]$, ce qui peut être effectué en décomposant cette plage en n_k sous-étapes : $[t_k, t_{k+1}] = [t_k, t_k + \gamma_k \Delta t]$ avec $\sum_{n_k} \gamma_k = 1$.

On peut donc écrire l'équation (3.20) sous la forme :

$$\mathbf{u}^{k+1} = \mathbf{u}^k + \mathbf{T}_{press} + \mathbf{T}_{adv} + \mathbf{T}_{diff} \quad (3.21)$$

avec :

$$\mathbf{T}_{press} = -\frac{1}{\rho_c} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \nabla P dt \quad (3.21a)$$

$$\mathbf{T}_{adv} = - \int_{t_k}^{t_{k+1}} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} dt \quad (3.21b)$$

$$\mathbf{T}_{diff} = \nu_c \int_{t_k}^{t_{k+1}} \nabla^2 \mathbf{u} dt \quad (3.21c)$$

Les termes d'advection et de diffusion, respectivement $\mathbf{T}_{adv}^{(k-1,k)}$ et $\mathbf{T}_{diff}^{(k-1,k)}$, sont estimés selon une méthode *explicite* prédictive permettant d'évaluer leur valeur en $k + \frac{1}{2}$ à partir des étapes $k - 1$ et k :

$$\mathbf{T}_{adv}^{(k-1,k)} = \alpha_k \Delta t_k [-(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}]^k + \beta_k \Delta t_k [-(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}]^{k-1} \quad (3.22a)$$

$$\mathbf{T}_{diff}^{(k-1,k)} = \alpha_k \Delta t_k [\nu_c \nabla^2 \mathbf{u}]^k + \beta_k \Delta t_k [\nu_c \nabla^2 \mathbf{u}]^{k-1} \quad (3.22b)$$

L'avancement temporel peut être effectué selon un schéma d'Adam-Bashforth à l'ordre 2 (AB2), *i.e.* une sous étape avec les coefficients $\alpha_1 = \left[\frac{3}{2}\right]$ et $\beta_1 = \left[-\frac{1}{2}\right]$, ou un schéma de Runge-Kutta à l'ordre 3 (RK3), *i.e.* en 3 sous étapes avec les coefficients $\alpha_{1,2,3} = \left[\frac{8}{15}, \frac{5}{12}, \frac{3}{4}\right]$ et $\beta_{1,2,3} = \left[0, -\frac{17}{60}, -\frac{5}{12}\right]$. α_k et β_k sont les coefficients du schéma *explicite* appliqués respectivement aux termes k et $k - 1$ et respectent la relation $\gamma_k = \alpha_k + \beta_k$. Notons qu'il aurait été possible d'avoir recours à une méthode *semi-implicite*, *i.e.* à une résolution implicite du terme de diffusion et explicite du terme d'advection, avec comme effet l'augmentation de la stabilité de la solution mais au prix d'inversions de matrices multibandes au coût numérique élevé et avec une perte en généralité de la méthode de résolution – qui, comme on le rappelle, est un des points forts du code DNS.

Enfin, le terme de pression $\mathbf{T}_{press}^{(k+1)}$ est évalué à l'ordre 1 à partir de la sous-étape $k + 1$:

$$\mathbf{T}_{press}^{(k+1)} = -\frac{\Delta t_k}{\rho_C} \nabla P^{k+1} \quad (3.22c)$$

Il est alors possible d'écrire l'équation (3.21) sous la forme :

$$\mathbf{u}^{k+1} = \tilde{\mathbf{u}}^{k+1} + \mathbf{T}_{press}^{(k+1)} \quad (3.23)$$

où $\tilde{\mathbf{u}}^{k+1} = \mathbf{u}^k + \mathbf{T}_{adv}^{(k-1,k)} + \mathbf{T}_{diff}^{(k-1,k)}$ est une estimation de la vitesse à l'étape $k + 1$ à partir des termes connus à l'étape courante. L'application de la condition d'incompressibilité à l'équation (3.23) donne l'équation de Poisson (3.24) :

$$\nabla^2 P^{k+1} = \frac{\rho_C}{\Delta t_k} \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}^{k+1} \quad (3.24)$$

La résolution de (3.24) permet de calculer la pression au pas suivant P^{k+1} et donc le terme $\mathbf{T}_{press}^{(k+1)}$. La dernière étape de l'avancement temporel est alors de corriger la vitesse estimée en appliquant l'équation (3.23).

Les vitesses en sortie sont imposées grâce à l'application de la condition limite radiative:

$$\left[\mathbf{u}^{k+1} = \tilde{\mathbf{u}}^{k+1} - \frac{1}{\rho_C} \nabla P^{k+1} \right. \\ \left. = \mathbf{u}^k - \alpha_k \Delta t_k U_{conv} \frac{\partial \mathbf{u}^k}{\partial x} - \beta_k \Delta t_k U_{conv} \frac{\partial \mathbf{u}^{k-1}}{\partial x} - \frac{1}{\rho_C} \nabla P^{k+1} \right]_{x=L_x} \quad (3.25)$$

Dans le cas de la direction de l'écoulement x , la résolution de l'équation de Poisson suppose un gradient de pression nul en sortie. Afin de respecter la conservation du débit entre l'entrée et la sortie du canal, le gradient de pression est donc calculé de manière à corriger le débit en sortie $Q_s^k = \int_{S_s} \tilde{u}^{k+1} dS$ en fonction du débit d'entrée $Q_e^{k+1} = \int_{S_e} u_{k+1} dS$:

$$-\frac{1}{\rho_c} \frac{\partial P^{k+1}}{\partial x} = \tilde{u}_x^{k+1} \frac{(Q_e^{k+1} - Q_s^k)}{Q_s^k} \quad (3.26)$$

3.1.2. Discrétisation spatiale

La discrétisation des équations dans l'espace est un point crucial de la DNS car elle conditionne le maillage pour satisfaire un bon équilibre entre temps de calcul et précision des résultats. On distingue deux types de schémas : les schémas explicites et les schémas compacts. Dans le cas de schémas explicites, la dérivée f'_i d'une fonction f en un point i est estimée avec les valeurs de la fonction aux points voisins. Ainsi, l'approximation la plus simple à l'aide d'un schéma explicite « standard » (dérivé selon l'approche de Taylor) à l'ordre 2 s'écrit :

$$f'_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{\Delta x_i} + \mathcal{O}(\Delta x_i^2) \quad (3.27)$$

La précision peut être accrue en augmentant l'ordre du schéma, *i.e.* en augmentant le nombre de points voisins pris en compte dans le calcul. Un ordre 4 serait alors :

$$f'_i = \frac{-8f_{i+2} + 8f_{i+1} - 8f_{i-1} + f_{i-2}}{6\Delta x_i} + \mathcal{O}(\Delta x_i^4) \quad (3.28)$$

Ce type de schéma nécessite cependant un maillage très fin par rapport aux variations des fonctions considérées, et ce quel que soit l'ordre, ce qui rend leur utilisation impossible dans le cas d'écoulements turbulents par exemple.

Les schémas compacts quant à eux font intervenir aussi les dérivées aux points voisins dans l'estimation des dérivées. Un schéma compact « classique » (dérivé selon l'approche de Taylor) à l'ordre 4 pour l'estimation de la dérivée première est alors de la forme :

$$f'_{i-1} + 4f'_i + f'_{i+1} = \frac{6}{\Delta x_i} (f_{i+1} - f_{i-1}) + \mathcal{O}(\Delta x_i^4) \quad (3.29)$$

Les schémas compacts ont une sensibilité moindre aux brusques variations et supportent l'utilisation de maillages plus grossiers que les schémas explicites. Toutefois, à la différence

des schémas explicites qui permettent d'effectuer une estimation « isolée » des dérivées, les schémas compacts impliquent une résolution « globale » sur tout le domaine du fait de l'interdépendance des dérivées entre elles, comme le montre l'équation (3.29). Cette résolution fait appel à des inversions de matrices généralement plus coûteuses numériquement que les opérations nécessaires avec les schémas explicites.

Enfin, il est possible d'avoir recours aux schémas (explicites ou compacts) optimisés qui utilisent un jeu de contraintes mixtes. En plus des contraintes de Taylor, certains coefficients sont ajoutés pour minimiser l'erreur commise dans l'espace de Fourier sur une gamme de nombres d'onde (la plus étendue possible). En résumé, cela permet d'améliorer grandement la précision du schéma dans les zones où le maillage est grossier par rapport aux variations de la fonction, au prix d'une (très faible) perte de précision dans les zones finement résolues.

Les auteurs du code numérique utilisé pour ce travail ont démontré une plus grande efficacité des schémas explicites optimisés (EO) [110]. La résolution des opérateurs différentiels est donc effectuée ici *via* une méthode EO avec deux contraintes de Taylor (garantissant un ordre 4) et une optimisation spectrale permettant une précision équivalente à un ordre 6. La démarche est inspirée des travaux de Tam et Webb [111].

3.1.3. Parallélisation

Avec l'augmentation de la complexité des calculs numériques, le coût (en termes de temps de calcul) des simulations a augmenté de manière drastique. Malgré les avancées technologiques, certains calculs effectués de manière séquentielle peuvent prendre des centaines de milliers d'heures et ne pas être réalisables à notre échelle temporelle. Dans le but de remédier à cela, les développeurs ont pensé à des stratégies de parallélisation, permettant d'effectuer différents processus simultanément sur plusieurs processeurs autonomes. Le code DNS ayant été prévu pour la simulation d'écoulements turbulents à nombres de Reynolds modérés nécessitant des maillages extrêmement fins, il a été développé dans l'optique d'être exécuté sur des supercalculateurs, avec parfois jusqu'à 10.000 processus fonctionnant en parallèle. Forcément, arriver à un tel niveau de parallélisme nécessite à la fois une très grande rigueur dans l'écriture des algorithmes de résolution et des outils numériques performants. Une description succincte des méthodes développées dans ce code est présentée ici.

Il existe couramment deux niveaux de parallélisme disponibles sur les supercalculateurs. Ceux-ci possèdent un nombre très important d'unités d'exécution

autonome, appelées cœurs, réparties dans des nœuds de calcul. Ainsi, dans le cas de la machine de Turing de l'Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS), chaque nœud de calcul (ou processeur) possède 16 cœurs qui partagent une même mémoire vive de 16 Go, avec un total d'environ 98.000 cœurs. Le premier niveau de parallélisme, dit à *mémoire partagée*, consiste à distribuer les processus entre les cœurs d'un même nœud, qui partagent donc le même jeu de données. Il permet de réduire le temps de calcul alloué aux communications entre processus mais limite l'extensibilité de la parallélisation au nombre de cœurs de chaque nœud. Le *parallélisme à mémoire distribuée*, quant à lui, s'effectue à l'échelle de la machine et est la manière la plus simple de développer un code massivement parallèle. Il faut néanmoins noter qu'une part non négligeable du temps de calcul est alors allouée à la communication entre les cœurs qui possèdent chacun leur propre jeu de données. Enfin, la troisième stratégie qui consiste à utiliser les deux niveaux de parallélisme est appelée à juste titre *parallélisme hybride*. Les jeux de données sont donc distribués sur les nœuds de calcul, et non plus sur chaque cœur, permettant une parallélisation à mémoire partagée à l'échelle de chaque processeur et une parallélisation à mémoire distribuée en faisant communiquer les processeurs entre eux. Cette approche est bien plus délicate et demande une très bonne connaissance des outils de programmation disponibles pour chaque niveau de distribution ainsi qu'une bonne maîtrise du couplage de ces deux méthodes. Le code utilisé ici s'est donc restreint à l'utilisation d'un parallélisme à mémoire distribuée avec l'aide de la bibliothèque Open MPI (Message Passing Interface).

Le domaine de calcul doit donc être décomposé en sous-domaines, chacun associé à un jeu de données, qui seront distribuées à l'ensemble des processus. Plusieurs manières d'effectuer cette décomposition existent et ont un impact important sur l'efficacité de la parallélisation et sur la manière de l'implémenter. Le domaine peut ainsi être découpé selon une, deux ou trois directions (décomposition 1D, 2D ou 3D). Une illustration des différentes configurations possibles pour chaque type de décomposition est proposée Figure 3.4.

La décomposition 3D a le plus gros potentiel d'extensibilité en offrant la possibilité d'un découpage en un nombre très élevé de processus. A la différence des décompositions 2D et 1D, la configuration adoptée est conservée tout au long de l'exécution. L'implémentation de la décomposition est toutefois relativement complexe du fait que les processus ont une connaissance très restreinte du domaine alors que les calculs en un point requièrent souvent un accès aux données des points voisins, voire à l'intégralité d'une direction. La

décomposition 3D est donc délicate et impose de développer des méthodes adaptées à chaque algorithme.

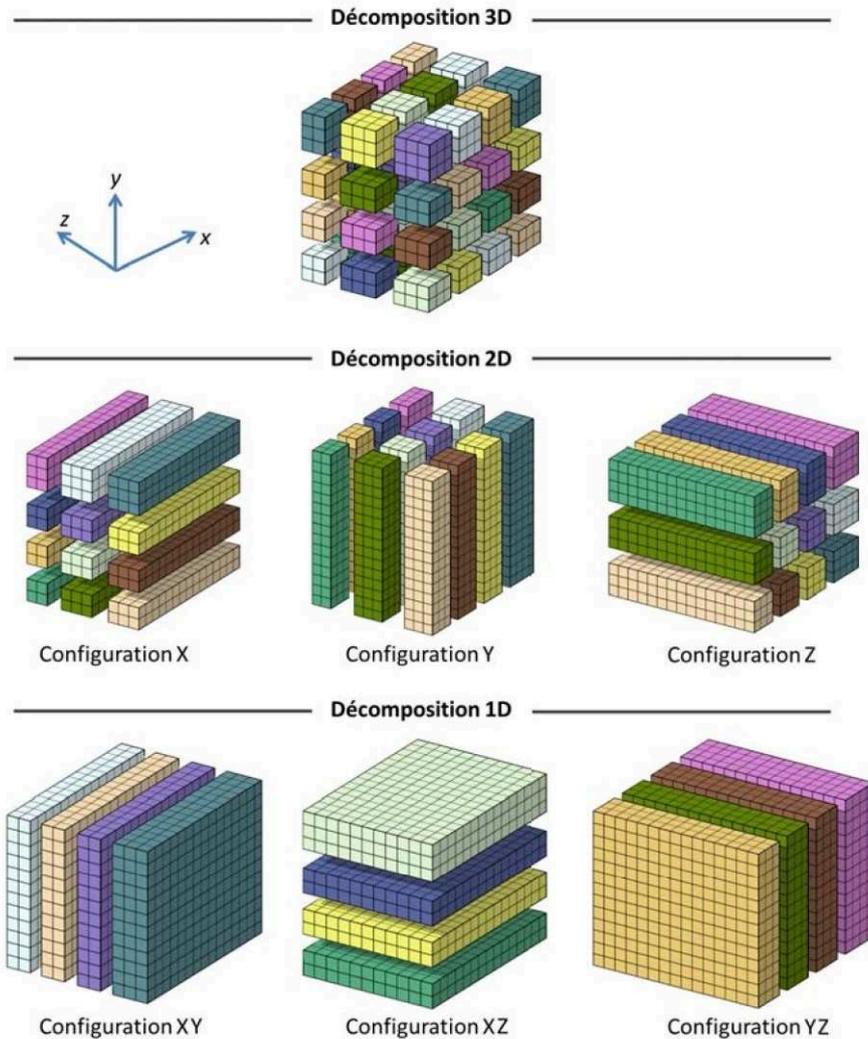


FIGURE 3.4 : Illustration des décompositions 1D, 2D et 3D du domaine de calcul, tirée de la thèse de F. Bauer [79].

Avec la décomposition 2D, chaque processus a une vue globale dans une direction et peut ainsi exécuter de manière autonome les calculs dans cette direction à chaque instant (profitable notamment à l'évaluation des dérivées qui nécessitent l'accès à une zone étendue de valeurs de fonctions dans la direction de dérivation). Au fil du code, les configurations sont régulièrement transposées en fonction des opérations à effectuer – un jeu de données dans la configuration X de la Figure 3.4 devra par exemple être redistribué dans la configuration Z pour permettre le calcul autonome des dérivées dans la direction z. Cette stratégie est beaucoup plus générique, plus simple à implémenter et offre des performances indépendantes

des algorithmes utilisés. Elle induit cependant un surcoût (numérique) non négligeable en termes de communications lors du redécoupage du domaine. Enfin, on notera simplement que la décomposition 1D est proche (au moins conceptuellement) de la décomposition 2D mais est beaucoup moins efficace en termes d'extensibilité que la décomposition 2D.

En conclusion, la parallélisation du code DNS utilise la décomposition 2D associée à un algorithme de résolution des Transformées de Fourier Rapide *via* la bibliothèque 2Decomp&FFT développée par Ning Li [112].

3.2. Phase discrète

Comme précisé auparavant, une partie importante de ce travail de thèse a été dédiée à l'implémentation de la dynamique de la phase discrète dans les simulations, ce qui d'un point de vue général a nécessité :

- la mise en place du suivi Lagrangien des bulles
- la prise en compte de leur volume malgré l'hypothèse d'élément point
- la modélisation des collisions
- la gestion de la parallélisation du code.

3.2.1. Avancement temporel et spatial

L'équation (3.10) décrivant la seconde loi de Newton appliquée à la bulle peut s'écrire sous une autre forme :

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{\rho_C}{\rho_D}} \left[\left(1 - \frac{\rho_C}{\rho_D} \right) \mathbf{g} + \frac{3}{2} \frac{\rho_C}{\rho_D} \frac{D\mathbf{u}}{Dt} + \frac{\mathbf{F}_{drag}}{m_D} + \frac{\mathbf{F}_{lift}}{m_D} \right] \quad (3.30)$$

Quelques transformations ont été nécessaires pour arriver à l'équation (3.30). Premièrement, on remarque que la force liée à d'éventuelles collisions n'est pas prise en compte. En effet, la démarche adoptée dans cette étude est de calculer en premier lieu uniquement les interactions liquide \leftrightarrow bulles afin de déplacer les deux phases, puis d'effectuer des collisions *a posteriori* si elles sont détectées. Deuxièmement, le terme $\frac{dv}{dt}$ de la masse ajoutée a été déplacé dans le membre de gauche de l'équation puis isolé pour faire apparaître le facteur $\frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{\rho_C}{\rho_D}}$. Enfin, notons que bien que $\frac{\rho_C}{\rho_D} \gg 1$ dans le cas d'écoulements liquide/gaz, l'équation sera gardée en l'état (sans simplification). L'intégration de l'équation (3.30) sur un pas de temps donne alors :

$$\mathbf{v}^{n+1} - \mathbf{v}^n = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{\rho_C}{\rho_D}} \left[\left(1 - \frac{\rho_C}{\rho_D}\right) \mathbf{g} \Delta t + \frac{3}{2} \frac{\rho_C}{\rho_D} (\mathbf{u}^{n+1} - \mathbf{u}^n) + \int_t^{t+\Delta t} \mathcal{A} dt \right] \quad (3.31)$$

où $\mathcal{A} = \frac{\mathbf{F}_{drag}}{m_D} + \frac{\mathbf{F}_{lift}}{m_D}$.

Le terme d'accélération \mathcal{A} est ensuite intégré selon un schéma de Crank-Nicholson à l'ordre 2 en temps (CN2) :

$$\mathbf{v}^{n+1} - \mathbf{v}^n = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{\rho_C}{\rho_D}} \left[\left(1 - \frac{\rho_C}{\rho_D}\right) \mathbf{g} + \frac{3}{2} \frac{\rho_C}{\rho_D} \frac{(\mathbf{u}^{n+1} - \mathbf{u}^n)}{\Delta t} + \frac{\mathcal{A}^{n+1} + \mathcal{A}^n}{2} \right] \Delta t \quad (3.32)$$

Le terme \mathcal{A}^{n+1} dépend des vitesses au pas de temps suivant, \mathbf{u}^{n+1} et \mathbf{v}^{n+1} . Dans la séquence d'exécution du code, le calcul de la trajectoire des particules est effectué juste après l'avancement temporel de la phase continue et donc le champ \mathbf{u}^{n+1} est connu en tout point. Rigoureusement, la valeur de \mathbf{u}^{n+1} devrait être évaluée à la position de la bulle \mathbf{x}^{n+1} au pas de temps suivant qui est inconnue. On suppose cependant que les déplacements de bulles sont suffisamment petits pour que l'approximation $\mathbf{u}^{n+1}|_{\mathbf{x}^{n+1}} \approx \mathbf{u}^{n+1}|_{\mathbf{x}^n}$ soit justifiée. Une rapide analyse des ordres de grandeur permet de s'en convaincre : le déplacement d'une particule est de l'ordre de $\Delta X^* \sim V^* \Delta t^* \sim \Delta t^*$ où V^* est l'ordre de grandeur de la vitesse de la particule et vaut 1 dans l'unité code (adimensionnalisée par la vitesse caractéristique du Poiseuille). Le gradient spatial de vitesse de la phase continue est de l'ordre de $\left(\frac{\Delta U}{\Delta X}\right)^* \sim 1$ et la variation spatiale de vitesse de la phase continue observée par la bulle est $\Delta U^* \sim \left(\frac{\Delta U}{\Delta X}\right)^* \Delta X^* \sim \Delta t^*$. La variation temporelle étant $\left(\frac{\Delta U}{\Delta t}\right)^* \Delta t^* \sim 1$ et le pas de temps étant généralement choisi tel que $\Delta t^* \ll 1$, on peut supposer que $\left(\frac{\Delta U}{\Delta t}\right)^* \Delta t^* \gg \left(\frac{\Delta U}{\Delta X}\right)^* \Delta X^*$ et négliger la variation de vitesse \mathbf{u} liée au déplacement de la bulle. Cette supposition peut cependant être mise en défaut dans le cas de gradients de vitesse $\left(\frac{\Delta U}{\Delta X}\right)^*$ plus élevés, notamment en très proche paroi où dans des écoulements fortement perturbés. L'erreur possiblement commise pourra toutefois être corrigée par le biais de la stratégie itérative mise place pour le couplage des phases (présentée dans la section 3.3.1).

Dans l'équation (3.32), les forces \mathbf{F}_{drag}^{n+1} et \mathbf{F}_{lift}^{n+1} sont dépendantes des valeurs de vitesses inconnues du pas de temps suivant (\mathbf{v}^{n+1}) et ne permettent donc pas de procéder à une résolution directe. Il est donc nécessaire de supposer initialement $\mathbf{v}^{n+1} \equiv \mathbf{v}^n$ puis de corriger sa valeur par itérations successives. Cette étape est assez rapide et n'augmente pas significativement le temps de calcul.

3.2.2. Résolution d'une collision

Initialement, l'algorithme de collision proposé par Hoomans et al. [78] fait appel à deux pas de temps différents : le pas de temps principal Δt est utilisé pour l'avancement temporel de la phase continue entre les étapes n et $n + 1$. Il est subdivisé en sous pas de temps Δt_{col} variables durant lesquels toutes les particules sont déplacées. Ces sous pas de temps sont définis de telle sorte qu'une seule collision puisse se produire par sous pas de temps.

La procédure mise en place ici est différente et n'utilise pas de sous pas de temps, au lieu de cela toutes les bulles sont directement déplacées de l'étape n à $n + 1$ en appliquant les forces hydrodynamiques seulement, puis toutes les éventuelles collisions sont détectées et corrigées simultanément. L'algorithme de détection d'une collision est schématisé dans la Figure 3.5.

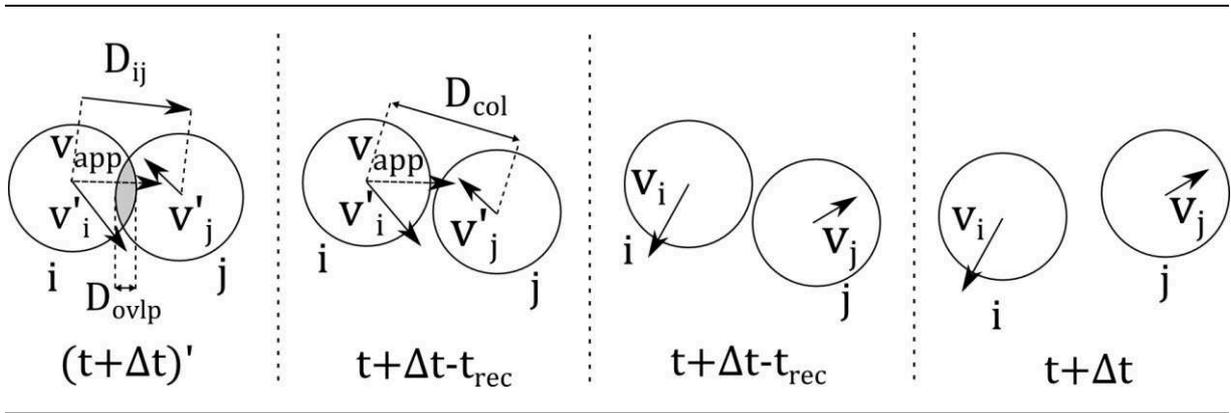


FIGURE 3.5 : Schéma présentant la séquence de correction de la position de deux bulles en interaction.

Les positions \mathbf{x}_i' et \mathbf{x}_j' et les vitesses \mathbf{v}_i' et \mathbf{v}_j' des bulles i et j sont estimées au temps $(t + \Delta t)'$. Premièrement, toutes les bulles sont scannées afin de calculer le vecteur \mathbf{D}_{ij} reliant les centres de chaque couple de bulles i et j . Une collision a lieu si la distance $\|\mathbf{D}_{ij}\|$ est inférieure à la distance de collision $D_{col} = r_i + r_j + h_l$, où $h_l = 0,1r_r$ est l'épaisseur de la couche de lubrification (cf. paragraphe 2.2.6). On définit ainsi la distance de recouvrement $D_{rec} = D_{col} - \|\mathbf{D}_{ij}\|$ et la vitesse d'approche \mathbf{v}_{app} , définie comme la différence de vitesse des deux bulles le long de l'axe reliant leurs centres :

$$\mathbf{v}_{app} = (\mathbf{v}_i' - \mathbf{v}_j') \cdot \mathbf{D}_{ij} \frac{\mathbf{D}_{ij}}{\|\mathbf{D}_{ij}\|} \quad (3.33)$$

Comme présenté sur la deuxième image de la Figure 3.5, la collision a réellement lieu au temps $t + \Delta t - t_{rec}$, où $t_{rec} = \frac{D_{rec}}{\|v_{app}\|}$ est la durée pendant laquelle les bulles se sont recouvertes. Les vitesses post-collision sont alors :

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i' - (1 + \varepsilon_r)\mathbf{v}_{app} \frac{m_j}{m_i + m_j} \quad (3.34)$$

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{v}_j' + (1 + \varepsilon_r)\mathbf{v}_{app} \frac{m_i}{m_i + m_j} \quad (3.35)$$

On rappelle que ε_r est le coefficient de restitution présenté section 2.2.6. Enfin, les positions corrigées au temps $t + \Delta t$ sont $\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_i' - (1 + \varepsilon_r)t_{rec}\mathbf{v}_{app} \frac{m_j}{m_i + m_j}$ et $\mathbf{x}_j = \mathbf{x}_j' + (1 + \varepsilon_r)t_{rec}\mathbf{v}_{app} \frac{m_i}{m_i + m_j}$.

Cette méthode de gestion des collisions à pas de temps fixe et unique est moins coûteuse numériquement que la stratégie de Hoomans et al. [78] mais suppose de petits déplacements de la phase dispersée afin d'éviter que des bulles se croisent complètement sans interagir. Cette condition est assurée par l'utilisation d'un Δt suffisamment petit. En effet, comme indiqué dans la section précédente, l'ordre de grandeur du déplacement des bulles est $\Delta X^* \sim \Delta t^*$. Ainsi, pour les tailles de bulles considérées dans ce travail, $0,033 > r^* > 0,01$, la gamme de pas de temps $0,01 > \Delta t^* > 0,001$ devrait se révéler suffisante pour assurer un déplacement suffisamment faible, *i.e.* inférieur à la taille de bulles. L'analyse des résultats de simulations présentée dans la sous-partie 5.1 confirme l'efficacité et la précision de cette méthode.

3.2.3. Recherche des collisions

Dans le but de détecter et de résoudre les collisions, un algorithme est chargé de rechercher ces collisions en testant la distance séparant tous les couples potentiels de bulles. Pour se faire, la manière la plus simple est de noter la position d'une bulle $i \in [1, N_{bulles}]$ et de calculer la distance $\|\mathbf{D}_{ij}\|$ pour chacune des bulles $j \in [1, N_{bulles}]$, $j \neq i$ du domaine de calcul. Le coût numérique de cette opération croît proportionnellement à N_{bulles}^2 , ce qui peut fortement limiter les capacités à augmenter l'échelle des systèmes simulés. Il est possible de diminuer légèrement le temps de calcul en imposant $i \in [1, N_{bulles}[$ et $j \in]i, N_{bulles}]$, ce qui revient à ne pas tester deux fois le même couple de bulles. Bien que non-optimisée, cette méthode a été utilisée pour obtenir l'ensemble résultats présentés dans la suite de ce chapitre. Elle s'est avérée suffisamment efficace pour la simulation d'un électrolyseur « de paille »

tel que celui utilisé par Boissonneau et Byrne [65], avec un nombre de bulles simulées d'environ 45.000 en état stationnaire (*cf.* partie 4.2 de ce chapitre).

Dans le but d'améliorer les performances du code, cet algorithme a été modifié par la suite pour limiter l'augmentation du temps calcul de la recherche de collisions avec le nombre total de bulles. Une méthode courante est de diviser le domaine de calcul en sous-domaines de taille bien inférieure. Afin de ne pas créer de confusion avec les sous-domaines utilisés dans la parallélisation du calcul, nous les nommerons les SDC (sous-domaines de collisions). A chaque SDC est associée une liste des bulles contenues à l'intérieur. L'algorithme de recherche des collisions ne va alors pas scanner l'intégralité du domaine de calcul pour assigner des couples potentiels de collision, mais uniquement les bulles contenues dans des SDC adjacents. L'illustration de la Figure 3.6 permet de schématiser ce procédé. Le domaine de calcul, représenté dans le plan xy , est décomposé, dans la direction x , en SDC de longueur L_{sub} . Ici, une bulle contenue dans le 3^{ème} SDC (en partant du bas) est testée avec les autres bulles des SDC 2, 3 et 4 uniquement, ce qui permet de réduire grandement le nombre de tests à effectuer.

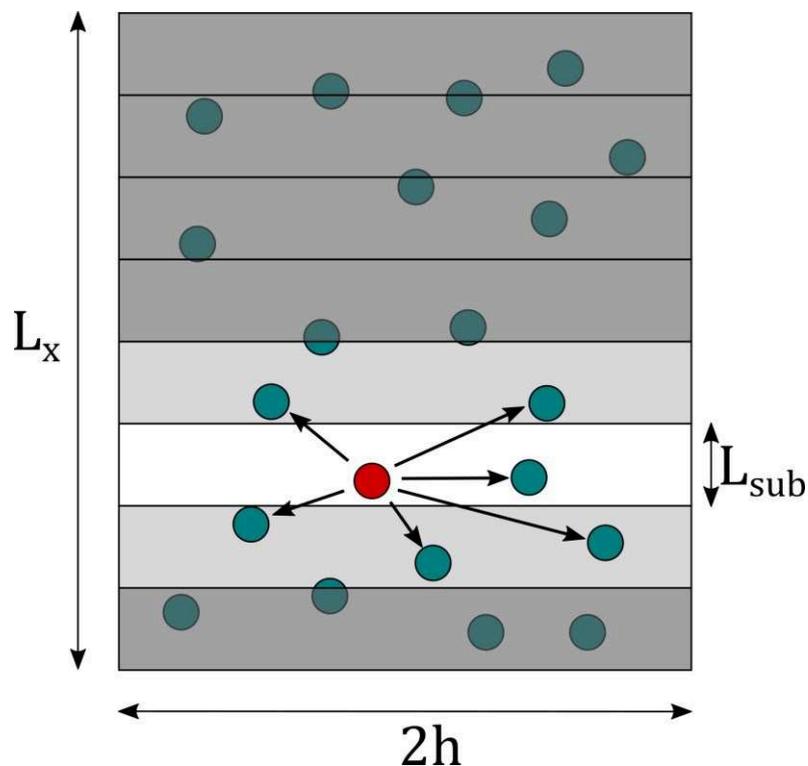


FIGURE 3.6 : Schéma du découpage en SDC pour la recherche de collisions.

En contrepartie, cette méthode nécessite d'ajouter une étape pour assigner chaque bulle à un SDC avant de résoudre l'algorithme de recherche des collisions. Cette étape induit un temps de calcul supplémentaire et accroît la quantité de mémoire utilisée par les processus, mais cela est largement compensé par le gain de temps lors de la recherche des collisions. La longueur L_{sub} peut varier selon les cas et plus elle sera petite, plus le nombre de bulles par SDC sera faible. Réduire L_{sub} permet donc de diminuer le temps de recherche des collisions mais en contrepartie augmente la quantité de mémoire utilisée du fait de l'augmentation du nombre de SDC. Lors des tests effectués pour l'implémentation de cette méthode, la longueur $L_{sub} = 2,4r$ a été retenue et s'est avérée très efficace. La Figure 3.7 montre l'évolution du temps de calcul, alloué à la résolution des collisions par itération (en échelle logarithmique), en fonction du nombre de bulles contenues dans le domaine. Les résultats simulés avec la recherche des collisions par SDC (croix) démontrent la très grande efficacité de cette méthode par rapport à la méthode de recherche sur le domaine de calcul entier (losange). Pour cette dernière, l'accroissement du temps de calcul avec le nombre de bulles est beaucoup plus rapide et devient rapidement un obstacle à la résolution des simulations. Pour un nombre total de 400.000 bulles par exemple, le temps de calcul est ainsi plus de 200 fois plus élevé sans les SDC qu'avec.

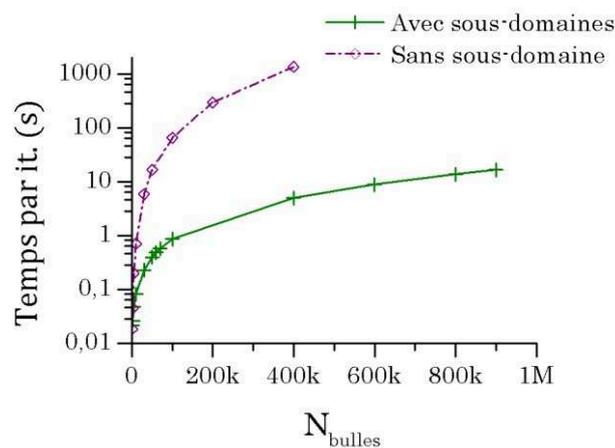


FIGURE 3.7 : Evolution du temps de calcul alloué aux collisions en fonction du nombre de bulles pour les deux méthodes de recherche : recherche sur tout le domaine (losange) ou recherche par SDC (croix).

Ces résultats sont très encourageants pour de futurs travaux et laissent supposer que la méthode *Eulérienne-Lagrangienne* serait adaptée pour des simulations à grande échelle (*i.e.* avec un nombre important de bulles).

Concernant la décomposition en SDC, celle-ci est effectuée dans la direction x . Il serait possible de décomposer le domaine selon 2 voire 3 directions et ainsi réduire davantage le nombre de bulles testées par l'algorithme de recherche des collisions. Cependant, les tests que nous avons menés ont montré une efficacité moindre pour la décomposition dans 3 directions par rapport à la décomposition dans le sens de l'écoulement. Ceci s'explique très probablement par l'augmentation de la mémoire utilisée pour stocker les matrices de données. De plus, une décomposition du domaine selon les autres directions est déjà effectuée pour la parallélisation du calcul (*cf.* paragraphe suivant) et permet ainsi de réduire le nombre de bulles gérées par chaque processus.

3.2.4. Bulles et parallélisation

La gestion des éléments dispersés dans un code parallèle a quelques spécificités. En ce qui concerne l'équation des bulles, le domaine a été découpé selon la configuration X (*cf.* Figure 3.4) et cette configuration a été maintenue tout au long de la résolution afin de faciliter le traitement aux limites et aux interfaces entre sous-domaines. Chaque processus gère son propre jeu de bulles, *i.e.* celles dont le centre se trouve dans le sous-domaine. Dès qu'une bulle quitte un sous-domaine, elle est supprimée de son processus et attribuée à un nouveau (si elle n'est pas sortie complètement du domaine de calcul). De plus, lorsqu'une bulle est très proche d'une interface avec un autre sous-domaine, les informations de cette bulle sont transférées au processus gérant le sous-domaine en question afin de pouvoir détecter de possibles collisions. Le transfert des données concernant la bulle (vitesse, position, accélération, vitesse du liquide en son centre...) est effectué avec la bibliothèque OpenMPI.

3.3. Couplage multiphysique

Jusqu'à présent, la résolution de la phase continue a été présentée sans prendre en compte l'effet retour de la phase dispersée. Ceci est fait grâce à un mécanisme de couplage et une résolution itérative. On abordera aussi à la fin de cette partie un détail concernant la représentation du volume de la bulle dans un modèle Lagrangien faisant l'hypothèse d'une bulle-point (force ponctuelle).

3.3.1. Algorithme de couplage quadrilatéral

Le schéma d'avancement temporel présenté dans la section 3.1.1 doit être modifié afin d'appliquer le terme de force extérieure permettant le couplage bilatéral bulles \leftrightarrow liquide tout en prenant en compte les interactions bulle \leftrightarrow bulle. Il faut définir pour cela une manière d'évaluer la dernière intégrale de l'équation (3.20) : $\int_t^{t+\Delta t} \mathbf{f}_{ext} dt$. Dans un écoulement

dispersé de bulles, le champ de force appliqué au liquide est fortement discontinu du fait qu'il est le résultat d'interactions locales dépendant de la position et de l'écoulement relatif autour de chaque bulle, qui évoluent en permanence. Une méthode explicite prédictive telle qu'appliquée aux termes d'advection et de diffusion n'est donc pas appropriée. Du fait que les résolutions de la phase continue et de la phase dispersée sont effectuées séquentiellement, le couplage doit nécessairement faire appel à une stratégie itérative. C'est pour cela que le terme de force extérieure \mathbf{T}_{fext} sera évalué par une méthode de Crank-Nicholson à l'ordre 2 par :

$$\mathbf{T}_{fext}^{(n,n+1)} = -\frac{1}{\rho_c} \frac{\mathbf{f}_{ext}^n + \mathbf{f}_{ext}^{n+1}}{2} \Delta t \quad (3.36)$$

Comme le suggère l'utilisation des exposants n et $n + 1$, l'évaluation de \mathbf{T}_{fext} se fait à l'échelle des étapes principales alors que les autres termes étaient évalués à l'échelle des sous-étapes k par le schéma RK3.

La Figure 3.8 détaille la séquence d'étapes de résolution pour l'avancement temporel de la solution, avec la prise en compte du couplage quadrilatéral (liquide \leftrightarrow bulles et bulle \leftrightarrow bulle).

- (1) A l'étape n , toutes les données de l'écoulement sont connues : vitesses, pression et force extérieure pour la phase continue ; positions et vitesses des éléments de la phase discrète.
- (2) Une résolution successive de l'équation (3.38) pour $k = [1,2,3]$ est opérée en premier lieu, avec $\mathbf{u}^n = \mathbf{u}^k$ à $k = 1$ et $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = \tilde{\mathbf{u}}^{k+1}$ à $k = 3$.

$$\tilde{\mathbf{u}}^{k+1} = \mathbf{u}^k + \mathbf{T}_{pmoy}^{(k)} + \mathbf{T}_{adv}^{(k-1,k)} + \mathbf{T}_{diff}^{(k-1,k)} - \frac{1}{\rho_c} \gamma_k \mathbf{f}_{ext}^n \Delta t \quad (3.37)$$

Dans cette première étape, on approxime le terme de force extérieure par sa valeur au pas de temps n . Elle est donc constante dans le schéma de Runge-Kutta.

- (3) Une **estimation** de la vitesse $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1}$ est disponible à la fin de RK3.
- (4) Pour chaque bulle, l'équation du mouvement est résolue par un schéma itératif de Crank-Nicholson à l'ordre 2 à partir de leur vitesse \mathbf{v}_i^n et des vitesses du liquide $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1}$ et \mathbf{u}^n évaluées en leur centre \mathbf{x}_i^n par une méthode d'interpolation trilineaire. A la fin de cette étape, les vitesses $\mathbf{v}_i^{n+1'}$ et positions $\mathbf{x}_i^{n+1'}$ résultant des interactions bulles \leftrightarrow liquide seulement sont estimées.

- (5) A l'étape n , toutes les données de l'écoulement sont connues : vitesses, pression et force extérieure pour la phase continue ; positions et vitesses des éléments de la phase discrète.

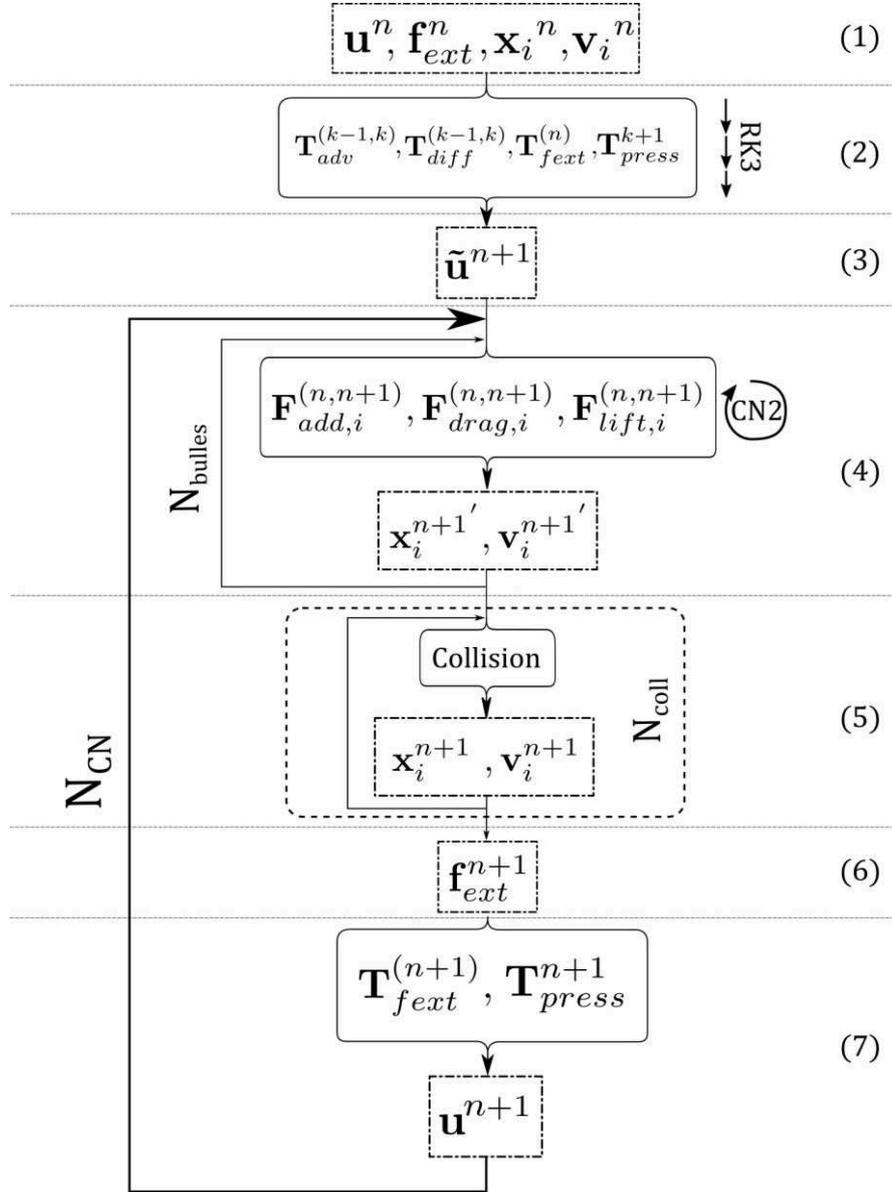


FIGURE 3.8 : Schéma de l'algorithme d'avancement temporel des deux phases, avec couplage quadrilatéral.

- (6) Une résolution successive de l'équation (3.38) pour $k = [1,2,3]$ est opérée en premier lieu, avec $\mathbf{u}^n = \mathbf{u}^k$ à $k = 1$ et $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = \tilde{\mathbf{u}}^{k+1}$ à $k = 3$.

$$\tilde{\mathbf{u}}^{k+1} = \mathbf{u}^k + \mathbf{T}_{pmoy}^{(k)} + \mathbf{T}_{adv}^{(k-1,k)} + \mathbf{T}_{diff}^{(k-1,k)} - \frac{1}{\rho_c} \gamma_k \mathbf{f}_{ext}^n \Delta t \quad (3.38)$$

Dans cette première étape, on approxime le terme de force extérieure par sa valeur au pas de temps n . Elle est donc constante dans le schéma de Runge-Kutta.

- (7) Une **estimation** de la vitesse $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1}$ est disponible à la fin de RK3.
- (8) Pour chaque bulle, l'équation du mouvement est résolue par un schéma itératif de Crank-Nicholson à l'ordre 2 à partir de leur vitesse \mathbf{v}_i^n et des vitesses du liquide $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1}$ et \mathbf{u}^n évaluées en leur centre \mathbf{x}_i^n par une méthode d'interpolation trilineaire. A la fin de cette étape, les vitesses $\mathbf{v}_i^{n+1'}$ et positions $\mathbf{x}_i^{n+1'}$ résultant des interactions bulles \leftrightarrow liquide seulement sont estimées.
- (9) La séquence de collision permet d'obtenir les vitesses \mathbf{v}_i^{n+1} et positions \mathbf{x}_i^{n+1} finales des bulles. Le calcul des collisions ayant un coût numérique proportionnel à $(N_{bulles})^2$, il peut s'avérer limitant, ainsi la séquence de collision n'est activée que si l'itération actuelle est supérieure à $N_{CN} - N_{coll}$ (cette astuce numérique a pour but d'économiser du temps de calcul et est détaillée dans la sous-partie suivante).
- (10) Le champ de force extérieure actualisé \mathbf{f}_{ext}^{n+1} est calculé.
- (11) Le champ de vitesse liquide estimé est ensuite corrigé avec la nouvelle force $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = \tilde{\mathbf{u}}^{n+1} - \frac{\mathbf{f}_{ext}^{n+1} - \mathbf{f}_{ext}^n \Delta t}{2 \rho_C}$. Enfin, le nouveau champ de pression P^{n+1} est calculé en résolvant l'équation de Poisson à partir de la nouvelle valeur de $\tilde{\mathbf{u}}^{k+1}$ et la vitesse est actualisée pour respecter la condition d'incompressibilité: $\mathbf{u}^{n+1} = \tilde{\mathbf{u}}^{n+1} + \mathbf{T}_{press}^{(n+1)}$.

Le calcul est ensuite repris à partir de l'étape (4) pour la résolution de l'équation de mouvement des bulles, les forces (masse ajoutée, *drag*, *lift*) étant cette fois calculées à partir du champ de vitesse \mathbf{u}^{n+1} . Cette procédure est itérée N_{CN} fois afin de garantir la convergence des résultats.

3.3.2. Stratégie itérative

La sensibilité des résultats aux nombres N_{CN} et N_{coll} a été testée sur une gamme allant de 1 à 4. A partir de $N_{CN} = 2$ et $N_{coll} = 2$, les résultats obtenus sont invariants. Les valeurs moyennes de vitesses et de taux de vide observées à $N_{CN} = 1$ et $N_{coll} = 1$ sont extrêmement proches de ces résultats, pour un temps de calcul presque 2 fois plus court. Les valeurs de RMS divergent toutefois notablement pour les paramètres $N_{CN} = 1$ et $N_{coll} = 1$. Ainsi, en fonction de la précision désirée, il est possible de paramétrer le code de sorte à réduire fortement le temps de calcul sans perdre les caractéristiques principales de l'écoulement.

3.3.3. Prise en compte du volume de la bulle

Le modèle *Eulérien-Lagrangien* considéré dans ce travail ne représente pas directement la géométrie de l'espèce dispersée (ici des sphères), celle-ci est modélisée par un point (son centre de masse) qui se déplace dans la phase continue sous l'effet des différentes forces qui prennent en compte implicitement la géométrie de la sphère. La phase dispersée évolue donc dans un milieu continu *non-perturbé*, *i.e.* qui n'est pas dévié, mais *impacté* par la présence des bulles par l'application d'un champ de force volumique \mathbf{f}_{ext} , présenté dans l'équation (3.2). Ce champ de force est défini comme étant la somme des forces retour ponctuelles générées par chaque bulle, il est donc discontinu et doit être évalué pour chaque maille m l'équation (3.11) que l'on rappelle ici :

$$\mathbf{f}_{ext,m} = \sum_{N_m} \alpha_{i,m} \left[(\rho_{D,i} - \rho_C) \mathbf{g} + \rho_C \left. \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \right|_i - \rho_D \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right] \quad (3.39)$$

On voit donc apparaître la définition d'un taux de vide $\alpha = \sum_{N_m} \alpha_{i,m} = \sum_{N_m} \frac{V_i}{V_{c,m}}$ qui est la somme des volumes des bulles contenues dans la maille i divisée par le volume de contrôle de cette même maille. Or, il est possible que certaines mailles soient de l'ordre de la taille des bulles, voire plus petites, notamment en zone de proche paroi où la résolution est plus fine. En appliquant strictement l'hypothèse d'une force ponctuelle, *i.e.* en concentrant la force retour au centre de masse de la sphère, il est possible d'observer des résultats non physiques dans lesquels le taux de vide calculé peut prendre des valeurs virtuellement supérieures à 1. Cela a pour conséquence de rendre la solution dépendante au maillage. Il faut donc mettre en place une stratégie pour répartir cette force sur les mailles qui devraient être occupées par la bulle, ce qui revient à distribuer le volume de la sphère.

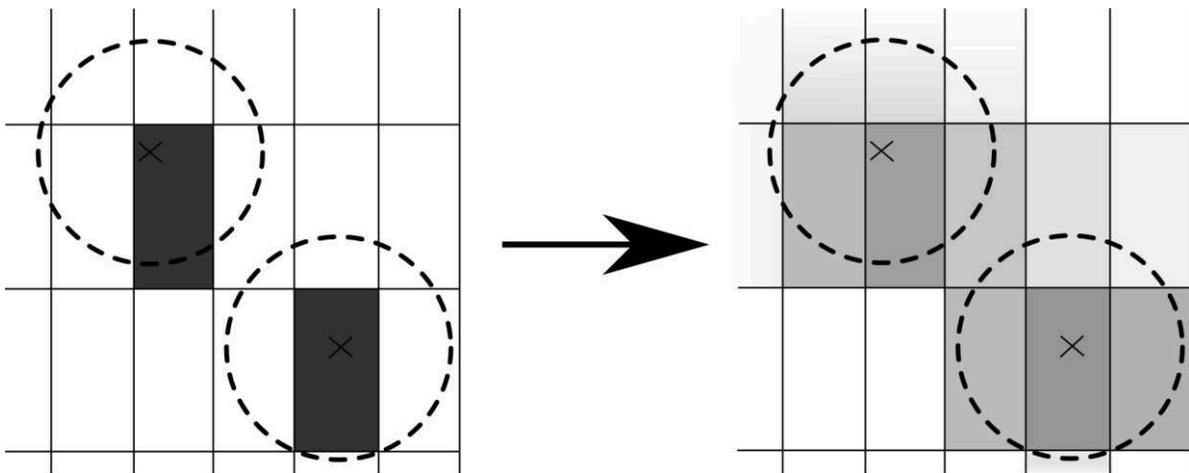


FIGURE 3.9 : Schéma de la procédure de distribution du volume des sphères.

La Figure 3.9 ci-dessus illustre la différence entre les deux méthodes, à gauche, le taux de vide lié à la bulle est concentré dans une maille (et ici est supérieur à 1) et à droite, chaque maille recouverte par une partie de la bulle a un taux de vide non-nul.

L'algorithme a donc pour rôle d'évaluer la proportion a_i^m du volume de la bulle i correspondant à la maille m , en fonction des plans d'intersection. Le calcul du taux de vide devient alors :

$$\alpha_m = \sum_{i=1}^{N_m} \frac{a_i^m V_i}{V_{c,m}} \quad (3.40)$$

Et le calcul de la force appliquée au liquide n'est plus exprimé par l'équation (3.11) mais par la relation :

$$\mathbf{f}_{ext,i} = \sum_{i=1}^{N_m} \frac{a_i^m V_i}{V_{c,m}} \left[(\rho_D - \rho_C) \mathbf{g} + \rho_C \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \Big|_i - \rho_D \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right] \quad (3.41)$$

Le schéma de la Figure 3.10 permet d'illustrer la méthode de répartition du volume dans un cas simple de deux intersections perpendiculaires.

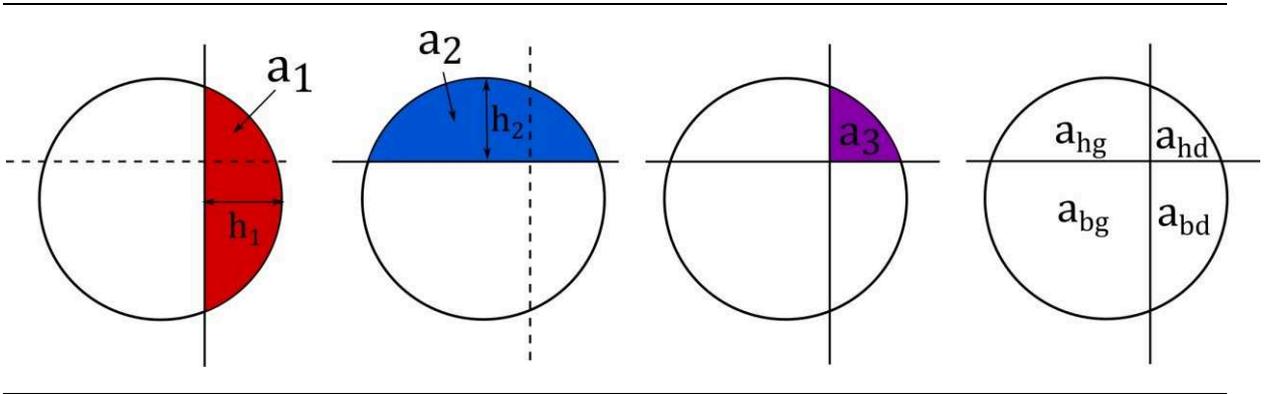


FIGURE 3.10 : Schéma de la méthode de distribution du volume de bulle.

La distance des mailles adjacentes par rapport au centre de la sphère est calculée dans toutes les directions. Si cette distance est inférieure au rayon de la bulle, c'est que celle-ci est à l'intersection de deux mailles. On définit alors une hauteur de coupe permettant de calculer la part du volume contenu dans une maille adjacente. Dans le cas présenté en Figure 3.10, la bulle se trouve à l'intersection de 4 mailles. La proportion du volume a_1 comprise à droite du plan de découpe vertical vaut $a_1 = \frac{1}{4} \left(\frac{h_1}{r} \right)^2 \left(3 - \frac{h_1}{r} \right)$ et la proportion a_2 en haut du plan de découpe horizontal est $a_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{h_2}{r} \right)^2 \left(3 - \frac{h_2}{r} \right)$. On peut alors approximer la proportion a_3 dans le coin supérieur droit comme étant $a_3 = a_1 a_2$. Cela permet de calculer les quatre portions de

volume, comme représenté à droite de la Figure 3.10 : $a_{hd} = a_3$, $a_{bd} = a_1 - a_3$, $a_{hg} = a_2 - a_3$ et $a_{bg} = 1 - a_1 - a_{hg}$. Cette approximation raisonnable est facilement extensible à des cas plus complexes (plans de découpe dans les 3 directions, plusieurs plans de découpe parallèles) tout en respectant la condition $\sum a = 1$.

4. VALIDATIONS DU CODE NUMERIQUE

4.1. Suivi Lagrangien d'une bulle, couplage C-D

Dans un premier lieu, le calcul DNS est effectué avec une seule bulle afin d'effectuer une première validation du suivi Lagrangien et du couplage C-D (de la phase continue vers la phase dispersée). Le mouvement de la bulle est calculé par résolution de la seconde loi de Newton (3.10) en appliquant la masse ajoutée, la force de trainée et les forces de *lift*. Dans le but de simuler un effet collectif de bulles, un panache virtuel est obtenu, sous la forme d'une fonction permettant une représentation bidimensionnelle du taux de vide. Une fonction polynomiale est définie de manière à représenter le profil du taux de vide simulé au préalable par le modèle de mélange, comme présenté au chapitre précédent. La bulle se déplaçant dans ce champ scalaire subit une force supplémentaire de glissement du fait des collisions supposées avec les autres inclusions. Une vitesse v_{drift} est dérivée de l'expression du flux relatif utilisée dans le modèle de mélange, et appliquée dans la direction normale aux parois en addition de la vitesse de la bulle seule. Cette vitesse de glissement prend en compte les termes de *hydrodynamic self-diffusion*, *shear-induced diffusion* et *shear-induced migration* explicités auparavant :

$$v_{drift} = -rv_{Stokes}f(\alpha)D\vec{\nabla}\alpha - r^2|\dot{\gamma}|\beta(\alpha)\vec{\nabla}\alpha - r^2|\dot{\gamma}|\frac{\kappa(\alpha)}{\tau}\vec{\nabla}\tau \quad (3.42)$$

On rappelle les différents paramètres et fonctions $v_{Stokes} = \frac{2gr^2}{9\nu_C}$, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^5$, $D \sim 1$ dans la direction y , $\dot{\gamma} = \frac{\partial u_x}{\partial y}$, $\tau = \mu_C \frac{\partial u_x}{\partial y}$, $\beta(\alpha) = \frac{1}{3}\alpha^2(1 + 0,5e^{8,8\alpha})$ et $\kappa(\alpha) = 0,6\alpha^2$.

Une simulation directe est alors réalisée avec le paramétrage présenté dans le Tableau 3.1. N_x , N_y , N_z sont les nombres de nœuds du maillage et L_x^* , L_y^* , L_z^* les longueurs adimensionnalisées du domaine de calcul. La bulle, de rayon adimensionnalisé r^* , est initialement générée au point le plus bas de l'électrode de telle sorte que l'intégrale des forces de glissement subie lors de l'ascension dans le canal soit maximale. *Cette bulle est donc raisonnablement représentative de la population externe du panache* et permet une évaluation de l'épaisseur de ce dernier. La trajectoire de la bulle est alors comparée à l'épaisseur δ_α

calculée par le modèle homogène dans le cas d'une génération d'hydrogène sur une électrode. Pour rappel, δ_α est définie comme une épaisseur de couche limite, *i.e.* la distance dans la direction normale à l'électrode pour laquelle le taux de vide atteint asymptotiquement 0 (1% de sa valeur à la paroi).

TABLEAU 3.1 : Paramètres numériques du code DNS pour le suivi *Lagrangien* d'une bulle dans un panache virtuel.

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	$r(mm)$	$h(mm)$	Re_h		
0,001	$83 \times 65 \times 33$	$40 \times 2 \times 1$	0,025	1	50,	108,	200

Les résultats de la simulation sont présentés sur la Figure 3.11.

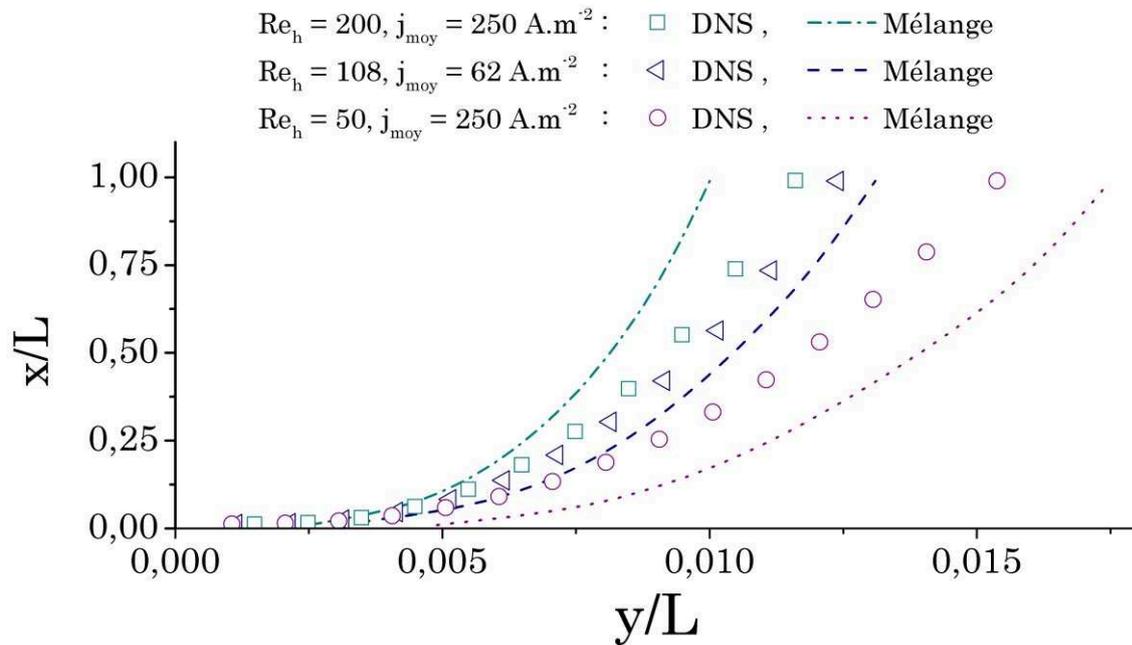


FIGURE 3.11 : Comparaison de la trajectoire de bulle et de l'épaisseur de panache pour différentes valeurs de la densité de courant et du nombre de Reynolds. Les distances sont adimensionnalisées par rapport à la longueur d'électrode. $i = 62 \text{ A/m}^2$, $Re_h = 108$ (tirets & triangles), $i = 250 \text{ A/m}^2$, $Re_h = 50$ (pointillés & cercles) et $i = 250 \text{ A/m}^2$, $Re_h = 200$ (ligne tirets-points & carrés).

L'évolution de l'épaisseur du panache de bulles le long de l'électrode génératrice d'hydrogène est représentée par les symboles et la trajectoire de la bulle est représentée par les lignes. Trois couples de valeurs du Reynolds et du courant de génération d'hydrogène sont comparés: $i = 62 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $Re_h = 108$ (tirets & triangles), $i = 250 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $Re_h = 50$ (pointillés & cercles), et $i = 250 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $Re_h = 200$ (ligne tirets-points & carrés). Ces valeurs ne sont pas particulièrement représentatives d'applications réelles mais permettent

d'obtenir différentes valeurs de taux de vide, de vitesses et d'épaisseurs de panaches, l'objectif de cette partie étant de comparer qualitativement la sensibilité de l'épaisseur du panache aux paramètres de l'écoulement. Il apparaît clairement sur la Figure 3.11 que la trajectoire de la bulle (DNS) est consistante avec l'évolution de l'épaisseur de la couche limite (modèle homogène), toutes deux diminuent lorsque le nombre de Reynolds augmente en accord avec les résultats du chapitre II.

Cette approche hybride combinant la DNS pour résoudre l'écoulement porteur et un terme de fermeture pour la modélisation des effets collectifs en fonction d'un taux de vide est présentée comme une validation préliminaire. Cela démontre la capacité d'évaluer qualitativement, sans avoir besoin de simuler les collisions entre les inclusions gazeuses, la dispersion du panache. On s'assure ainsi que la tendance est globalement cohérente entre les deux modèles (*i.e.* homogène et DNS). Cette approche peut être étendue à la simulation DNS d'un grand nombre de bulles, en conservant le terme empirique de vitesse de glissement mais en évaluant directement le taux de vide par rapport aux bulles présentes et non pas en important une distribution calculée par un modèle externe. Il est toutefois nécessaire d'aller au-delà et de calculer directement les collisions au sein du panache afin de gagner en généralité, d'une part (car le terme de fermeture n'est valable que dans une gamme restreinte de conditions expérimentales) et de mieux comprendre le phénomène de dispersion, d'autre part. Pour cela, la résolution complète du modèle diphasique *Eulérien-Lagrangien* par DNS apparaît comme étant une nécessité et est détaillée dans le paragraphe suivant.

4.2. Simulation d'une cellule d'électrolyse verticale, couplage « four-way »

Les résultats obtenus par simulation directe d'un écoulement diphasique entre deux plaques verticales sont présentés dans cette section. Par cohérence avec l'approche présentée dans le chapitre II, les résultats de la DNS sont comparés à ceux obtenus expérimentalement par Boissonneau et Byrne [65] et aux résultats obtenus par le modèle homogène dans des conditions similaires. Dans cette étude, le cas de référence est une électrolyse de l'eau à $2.000 A/m^2$ car dans ces conditions, l'effet de la phase dispersée sur l'écoulement y est le plus marqué. Le diamètre des bulles d'hydrogène mesuré par les expérimentateurs à cette densité de courant varie approximativement entre $60\mu m$ et $80\mu m$ et bien qu'il serait envisageable de procéder au calcul d'une phase polydispersée, il a été choisi de fixer leurs diamètres à une valeur constante de $70\mu m$ pour les simulations numériques de ce cas.

Les paramètres de la DNS correspondant aux conditions expérimentales sont listés dans le Tableau 3.2.

TABLEAU 3.2 : Paramètres du code DNS pour l'électrolyse de l'eau à 2.000 A/m² présentée dans [65].

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	$r(mm)$	$h(mm)$	Re_h	$\dot{N}b_{y^*=0}$	$\dot{N}b_{y^*=2}$
0,01	65 × 33 × 17	26,7 × 2 × 0,93	0,035	1,5	108	10	5

La relation de Faraday permet de déduire $\dot{N}b$, représentant le nombre de bulles générées à chaque pas de temps Δt^* . Il est naturellement deux fois plus grand du côté de la production d'hydrogène ($y^* = 0$) que de la production d'oxygène ($y^* = 2$). Bien qu'il soit globalement reconnu que la taille des bulles d'oxygène est généralement plus importante que celle des bulles d'hydrogène en milieu alcalin [50] (parfois jusqu'à 2 fois plus grosses), la phase gazeuse sera considérée comme intégralement monodispersée dans le cas présent par manque de données expérimentales.

4.2.1. Evolution temporelle de l'écoulement

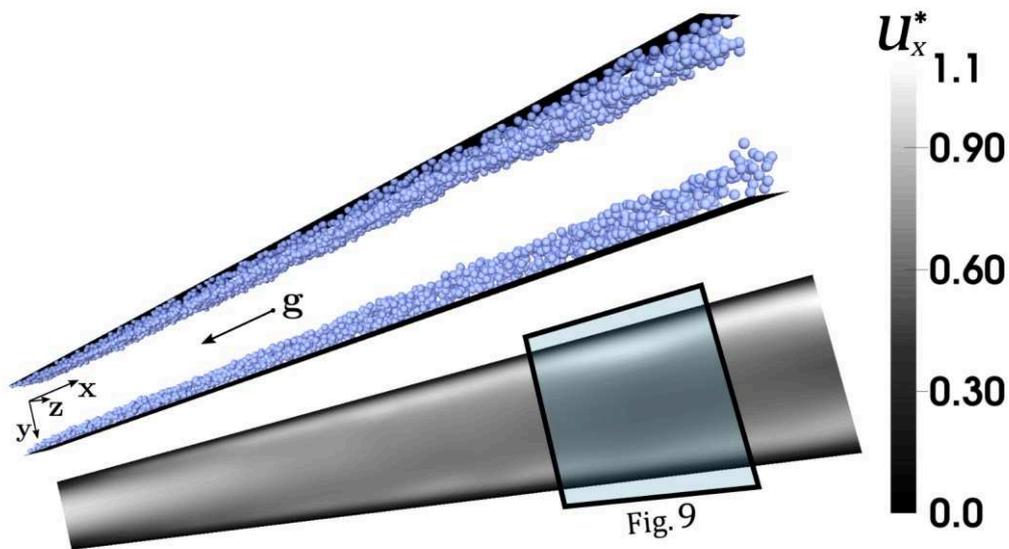


FIGURE 3.10 : Représentation instantanée de la DNS obtenue au temps $t^* = 80$. L'image du dessus est une vision tridimensionnelle des électrodes et des inclusions gazeuses pour une portion du domaine de calcul (approx. un tiers sur la direction z). La composante x du champ de vitesse (instantanée, moyennée selon z , adimensionnalisée) est représentée par la surface en nuance de gris en dessous.

La Figure 3.10 est une visualisation de l'écoulement diphasique dans un état stationnaire, *i.e.* dans lequel les statistiques moyennes de l'écoulement sont invariantes, effectuée au temps $t^* = 80$. Les dimensions de la portion du domaine affichée sont entières

suivant les directions x et y , tandis que la profondeur selon z est de 0,35 seulement. Une vue 3D des électrodes et des panaches de bulles est observable sur la partie supérieure de la Figure 3.10. La vitesse longitudinale correspondante est représentée par la surface en échelle de gris en bas de la figure où l'évolution qualitative de la vitesse le long du canal due à la présence des bulles apparaît. Les profils de vitesse sont aussi présentés sur la Figure 3.11 pour trois sections du canal.

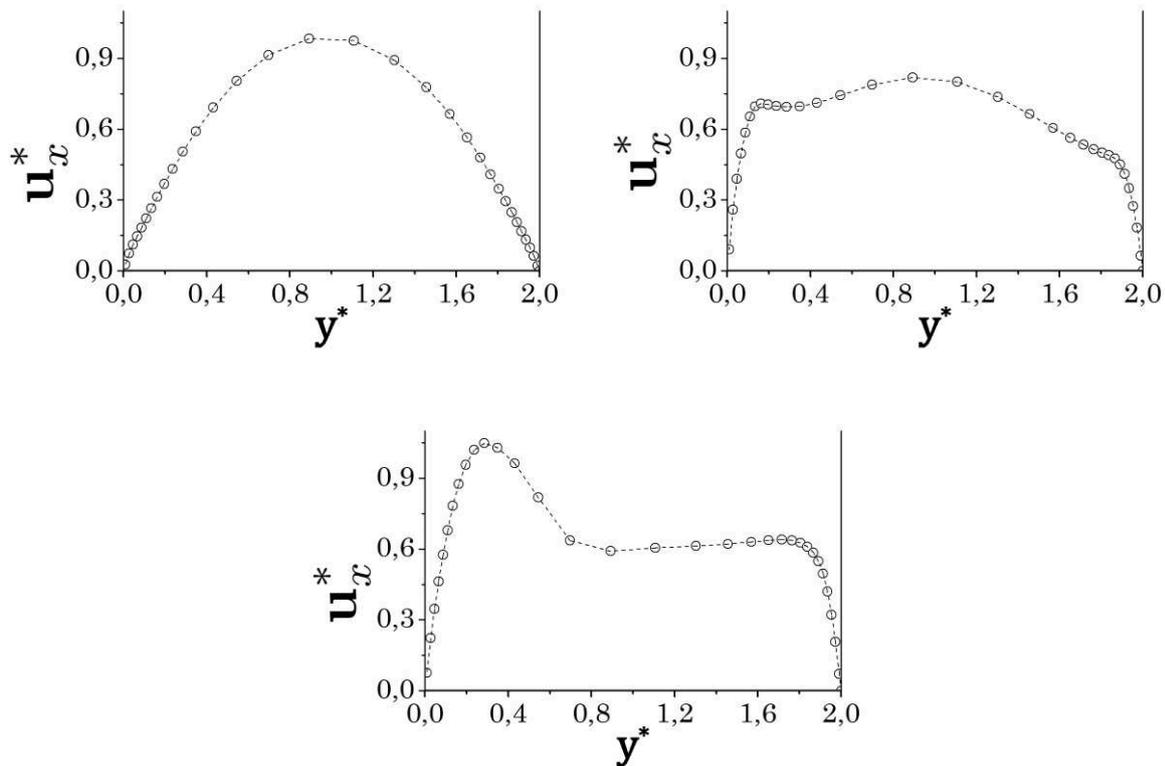


FIGURE 3.11 : Evolution de la vitesse instantanée ($t^* = 80$) moyennée selon z en fonction de la hauteur du canal. En **haut à gauche (a)** : entrée du canal, en **haut à droite (b)** : mi-hauteur et en **bas (c)** : sortie du canal.

L'écoulement entre dans le canal (Figure 3.11a) avec un profil de Poiseuille standard puis accélère progressivement en proche paroi (Figure 3.11b) du fait des forces de flottaison. Les vitesses maximales sont atteintes en sortie du canal (Figure 3.11c) où $u_x^* = 1,0$ du côté de la production d'hydrogène ($y^* \approx 0,3$) et $u_x^* = 0,64$ du côté de la production d'oxygène ($y^* \approx 1,8$). Par conservation du débit, la vitesse au centre du canal décroît tout au long du canal et passe d'une valeur initiale de $u_x^* = 1,0$ à $u_x^* = 0,60$ en sortie. La dissymétrie du profil de vitesse est causée par la différence des flux de phases gazeuses imposés aux électrodes.

En régime établi, de légères variations de vitesses le long de l'axe y peuvent être observées sur les visualisations 3D temporelles et celles-ci coïncident avec l'apparition de « vaguelettes » dans les panaches de bulles. Ce phénomène peut être expliqué par la non-uniformité des collisions due aux variations locales de la population de bulles. Ces variations sont la cause d'un épaissement non-uniforme des panaches dans la direction longitudinale. Ceci offre un aperçu de l'intérêt apporté par le code DNS qui permet une appréciation des variations locales et temporelles que n'apporte pas le modèle homogène.

La Figure 3.12 montre le nombre total de bulles contenu dans le domaine de calcul en fonction du temps adimensionnel.

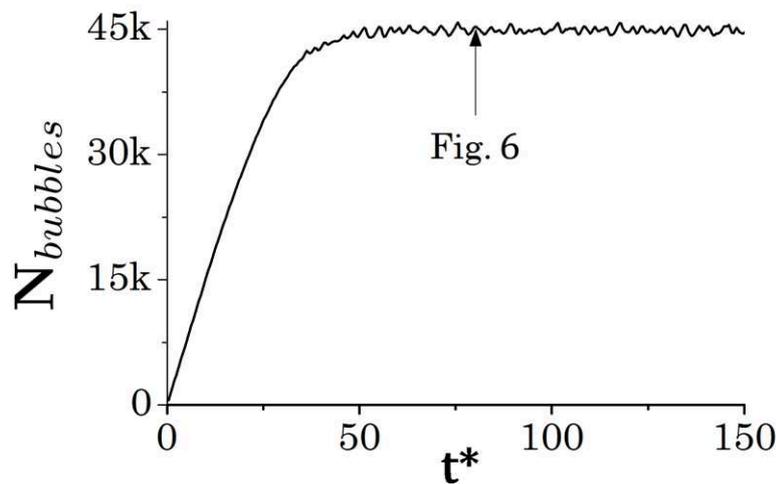


FIGURE 3.12 : Evolution temporelle du nombre de bulles.

A l'état initial, l'électrolyte pur s'écoule en écoulement de Poiseuille entre les électrodes et il n'y a pas de bulle dans le système. Au temps 0, l'injection d'un courant d'électrolyse est simulée et des inclusions gazeuses sont générées. Ces inclusions vont s'accumuler en paroi, expliquant l'accroissement du nombre de bulles total dans le domaine, et entamer l'ascension du canal sous l'effet de la convection et de la poussée d'Archimède. Aux alentours du temps $t_{stat}^* = 40$, le flux de bulles s'échappant en $x = L_x$ s'équilibre avec le flux généré aux électrode, indiquant que le régime stationnaire est atteint. Comme énoncé précédemment, de légères variations de vitesse et du taux de vide persistent en état stationnaire. C'est ce que l'on observe sur la Figure 3.12 avec une variation du nombre de bulles d'environ $\pm 2\%$ autour d'une moyenne de 44.884. Une moyenne en espace (selon la

direction périodique z) et en temps s'avère alors nécessaire pour caractériser le régime établi. La durée de récolte de données pour effectuer la moyenne est T_{stat}^* et le temps entre chaque échantillon de champs est Δt_{stat}^* . Les essais effectués pour le présent travail ont démontré une bonne convergence statistique des champs moyens en commençant l'échantillonnage à $t_{stat}^* + 10$, et avec les paramètres $T_{stat}^* = 50$ et $\Delta t_{stat}^* = 2$. Ces paramètres peuvent évidemment être adaptés à chaque simulation en fonction notamment des oscillations observées sur l'évolution du nombre de bulles. En plus de la moyenne, la valeur moyenne quadratique (RMS selon l'acronyme anglais) est calculée afin de quantifier les variations temporelles du champ de vitesse, lesquelles seront représentatives de l'effet de la phase dispersée sur la phase continue. Les notations utilisées dans ce travail pour une variable quelconque var sont, respectivement pour la moyenne et la RMS, $\overline{var}^{t,z} = \frac{\sum_t \left[\frac{\sum_z var^* \Delta z}{L_z} \right] \Delta t_{stat}}{T_{stat}}$ et $var^{RMS} = \frac{\sum_t \left[\frac{\sum_z |var^* - \overline{var}^{t,z}| \Delta z}{L_z} \right] \Delta t_{stat}}{T_{stat}}$. L'exposant * signifiant est supprimé afin d'alléger l'écriture des moyennes et des RMS.

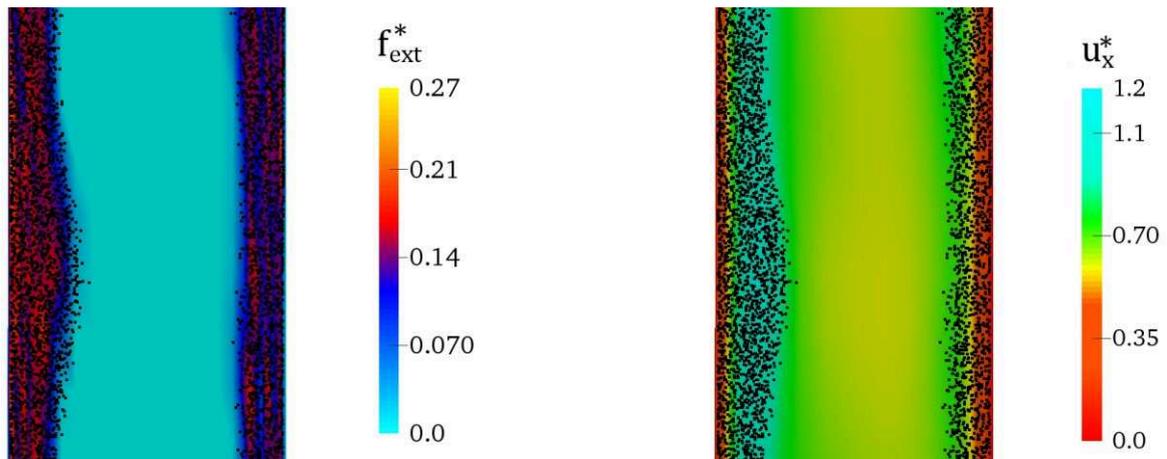


FIGURE 3.13 : Visualisation frontale d'une partie haute du canal. Le centre des bulles est représenté par des points. Les plages de couleur représentent **(a) à gauche** : la force adimensionnelle exercée sur le liquide et **(b) à droite** : la vitesse longitudinale adimensionnelle du liquide.

La Figure 3.13 montre une vue agrandie d'une partie du canal, correspondant à la zone délimitée par la fenêtre sur la Figure 3.10. Les points noirs indiquent la position des centres de chaque bulle dans le plan (x, y) . Les Figure 3.13a et Figure 3.13b montrent respectivement le champ de force adimensionnalisé, $\frac{f_{ext,x}}{\rho_C u_{CP}^2 \frac{1}{h}}$, et la vitesse longitudinale u_x^* . Logiquement, la force exercée sur le liquide est la plus forte dans les zones fortement concentrées en bulles. En revanche, en ce qui concerne la vitesse, son maximum se trouve à une distance intermédiaire

(entre le mur et l'extérieur du panache) de la même manière que ce qui est classiquement observé en convection naturelle.

Les champs moyens obtenus par la présente simulation sont présentés ci-après.

4.2.2. Comparaison croisée DNS / modèle homogène / résultats expérimentaux

Le profil de vitesse longitudinale de la phase continue obtenu par la DNS à la sortie des électrodes ($x = L_x$) est comparé aux résultats de simulation du modèle homogène 2D et aux mesures expérimentales de Laser Doppler Velocimetry effectuées par Boissonneau et Byrne [65] sur la Figure 3.14. Le profil de Poiseuille d'entrée commun aux trois résultats est aussi représenté sur le même graphe.

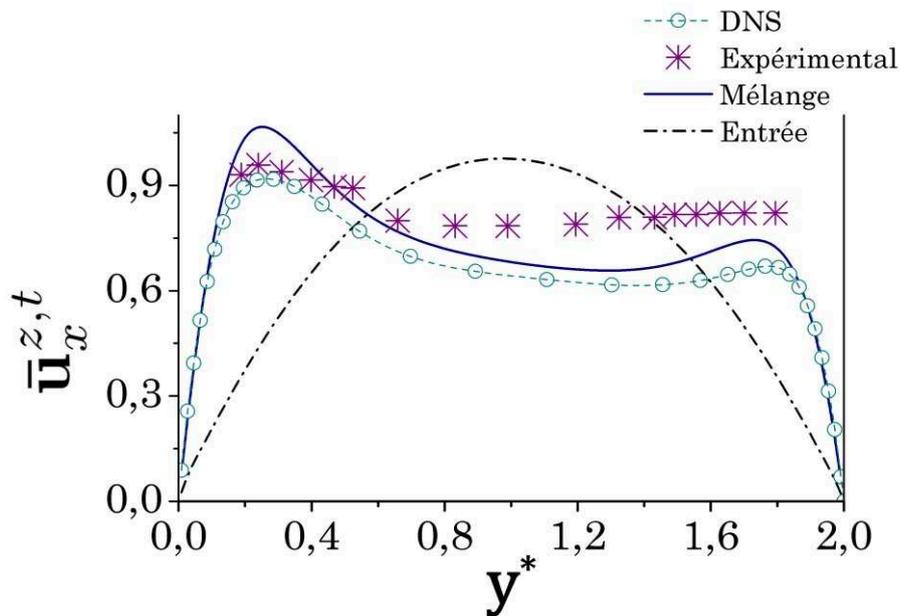


FIGURE 3.14 : Vitesses moyennes du liquide simulées et mesurées expérimentalement. Les mesures (étoiles), les résultats stationnaires du modèle homogène 2D (ligne pleine) et les résultats moyennés en espace et en temps de la DNS (cercles) sont tracés en sortie d'électrodes. Les vitesses d'entrée sont représentées par la ligne tiret-point.

Bien que les collisions soient résolues selon une méthode plus simple que celle de Hoomans et al. [78], un très bon accord entre la distribution de vitesse de la DNS et du modèle de mélange peut être noté. Les profils de vitesses simulées montrent une différence notable de débit de sortie (env. 6%) selon la méthode de simulation, en dépit du fait que les débits d'entrée sont identiques. La légère augmentation de la vitesse moyenne dans le modèle homogène est causée par la génération du flux volumétrique de gaz en paroi. Dans le cas de la

DNS en revanche, les inclusions gazeuses n'ont pas de volume. La génération de la phase dispersée n'a donc pas d'effet sur le débit total de l'écoulement diphasique qui est conservé entre l'entrée et la sortie du canal grâce à la résolution de la contrainte d'incompressibilité (3.1).

Comme cela a déjà été exposé dans le chapitre précédent, les résultats expérimentaux de Boissonneau et Byrne [65] sont présentés dans un but de comparaison qualitative. Le profil expérimental de vitesse est bien déformé par rapport au profil de Poiseuille d'entrée, avec une accélération proche des parois, et montre un très bon accord avec les prédictions de la DNS au niveau du pic de vitesse du côté de la production d'hydrogène ($y^* = 0,2$).

Les résultats DNS sont très satisfaisants car ils démontrent une excellente adéquation avec les résultats présentés précédemment, obtenus par une autre approche numérique alternative (*i.e.* modèle de mélange) et par une approche expérimentale. Il est aussi important de noter que la simulation est effectuée pour un procédé d'électrolyse à l'échelle laboratoire ($40 \times 3 \times 30 \text{ mm}^3$) et à une densité de courant de 2.000 A/m^2 . Ceci correspond à un total d'environ 45.000 bulles à résoudre simultanément en régime stationnaire et dans l'intégralité du domaine de calcul. Ces dimensions sont en deçà des dimensions pratiques d'une électrolyse industrielle, mais il est important de souligner que les simulations ont été effectuées sur une machine de calcul standard (processeur Intel® Xeon E5520, 4 cœurs @2,27 GHz) en approximativement 7,5h (*i.e.* un total de 30h de temps CPU). Le code de calcul étant adapté à la parallélisation massive et pouvant subir encore quelques améliorations sur la gestion des collisions, il n'est pas insensé d'envisager la DNS à des échelles quasi-industrielles (*i.e.* longueurs de l'ordre du mètre et densité de courant de 10.000 A/m^2) ou de procéder à l'étude d'écoulements modérément turbulents soumis à une forte fraction de vide.

5. ETUDES DE SENSIBILITE

Un modèle numérique doit à la fois produire des résultats proches de la réalité physique mais aussi être robuste d'un point de vue numérique. Les résultats présentés jusqu' alors ont démontré la fiabilité du modèle *Eulérien-Lagrangien* dans la description du champ de vitesse moyen d'un écoulement à petites bulles dispersées. La sensibilité du modèle à divers paramètres, tels que le pas de temps, le maillage ou encore les hypothèses de collisions, va désormais être abordée.

5.1. Choix du pas de temps

La détermination du pas de temps pour l'avancement temporel de la solution doit prendre plusieurs aspects en compte. Pour ce qui est de la phase continue, il doit d'une part offrir une bonne résolution temporelle de l'écoulement, d'autre part assurer la stabilité numérique de la résolution des équations. La réduction du pas de temps a tendance à améliorer ces deux aspects mais entraîne une augmentation du temps de calcul total pour atteindre le même état d'écoulement. Concernant la phase dispersée, le déplacement des sphères sur un pas de temps doit être suffisamment faible pour à la fois permettre une bonne estimation des forces d'interaction avec le liquide (*cf.* 3.2.1) et à la fois résoudre correctement les collisions (*cf.* 3.2.2). Si les ordres de grandeur du pas de temps pour respecter les conditions sur la phase continue et la phase dispersée divergent trop, il reste la possibilité de résoudre la trajectoire des bulles à l'aide de sous pas de temps. Le code DNS a prouvé de bonnes performances pour la résolution d'écoulements faiblement turbulents selon le schéma explicite RK3 pour un pas de temps $\Delta t^* = 0,006$. Les écoulements laminaires présentés dans ce travail devraient supporter des pas de temps plus élevés.

Des simulations ont été menées dans le cas d'une production de bulles sur une électrode à un taux suffisant pour voir un effet significatif sur le champ de vitesse de la phase continue, ce qui correspond à environ 12.000 bulles (en état stationnaire) de rayon $r^* = 0,03$. Les résultats à $\Delta t^* = 0,01$ et $\Delta t^* = 0,001$ sont très similaires, les profils de vitesses sont pratiquement identiques et la différence en termes de taux de vide moyen et de nombre de bulles moyen est de seulement 3%. Le déplacement moyen des bulles a été aussi calculé pour les deux pas de temps et vaut respectivement $\Delta X^* = 0,007$ et $\Delta X^* = 0,0007$, ce qui est largement inférieur à la taille des bulles.

L'avancement fractionné de la phase dispersée pour un nombre de sous pas de temps de 10 et de 100 n'a montré aucune différence notable sur les champs moyens alors que le temps de calcul a été multiplié par un facteur à peu près similaire.

5.2. Maillage et diamètre de bulles

De façon similaire à la discrétisation temporelle, la discrétisation spatiale nécessite un maillage adapté. Les schémas explicites optimisés d'ordre 4 (équivalents à un ordre 6) utilisés dans ce code assurent à la fois une bonne stabilité et une bonne précision de la solution, même dans ses modes faiblement résolus. Cela permet d'effectuer les calculs avec un maillage relativement grossier en comparaison des échelles de l'écoulement. La finesse du maillage ne

représente pas un point délicat pour la phase continue dans la gamme des nombres de Reynolds utilisés dans ce travail (régime laminaire) et de manière générale les champs de vitesses moyens sont bien résolus dans les tous les résultats présentés. L'effet sur la phase dispersée est en revanche plus incertain. L'intérêt de cette partie va être porté sur la sensibilité des résultats aux variations de tailles des mailles et plus particulièrement au rapport d'aspect maille/bulle. Le but de cette démarche est en premier lieu de valider la procédure de distribution du volume des sphères développée (cf. 3.3.3), ce qui permet dans un second temps de confirmer la pertinence du modèle *Eulérien-Lagrangien* (bulle « point ») pour la simulation d'inclusions dont le diamètre n'est pas négligeable devant le volume de contrôle du liquide.

5.2.1. Discrétisation dans les directions y et z

La sensibilité de $\bar{u}_x^{t,z}$, $\bar{\alpha}^{t,z}$ et $u_{x,y,z}^{RMS}$ est étudiée par rapport à la taille des mailles dans les directions perpendiculaires à l'écoulement y et z. Le maillage est effectué selon une distribution uniforme des nœuds (pas de raffinement proche des parois) dans la gamme $43 \times 17 \times 13$ à $43 \times 65 \times 49$. Le ratio $\frac{dh}{r} = \frac{\min(dy,dz)}{r}$, défini comme la taille de maille minimum divisée par le rayon de bulle, est utilisé comme nombre caractéristique du maillage par rapport à la phase dispersée. La taille des inclusions gazeuses est fixée de telle sorte que $\frac{dh}{r} = 12$ pour le maillage le plus grossier ($43 \times 17 \times 13$) et $\frac{dh}{r} = 3$ pour le maillage le plus fin ($43 \times 65 \times 49$). Les bulles simulées ici étant très petites ($r = 10\mu m$), la force retour exercée sur la phase continue par chacune d'elles est très faible. Dans le but d'observer un effet moyen sur la phase continue sans nécessiter un nombre d'inclusions gazeuses trop important (et donc des temps de calcul très longs), la valeur de la constante gravitationnelle est artificiellement fixée à $g = 800 m \cdot s^{-2}$. Les paramètres de la simulation sont listés dans le Tableau 3.3 suivant.

TABLEAU 3.3 : Paramètres numériques de l'étude de sensibilité au maillage dans les directions y et z.

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	$r(mm)$	$h(mm)$	Re_h	$Nb_{y^*=0}$
0,001	$43 \times 17 \times 13, 43 \times 33 \times 25,$ $43 \times 49 \times 37$ et $43 \times 65 \times 49$	$16 \times 2 \times 1,6$	0,01	1	100	0,5

Le premier résultat notable que cette étude a dévoilé est que les valeurs moyennées des vitesses et du taux de vide sont indépendantes du maillage et ce, même pour les cas où la taille des mailles est inférieure au diamètre de bulle, *i.e.* $\frac{dh}{r} < 2$. Cette indépendance au maillage est assurée par la stratégie de distribution du volume de bulle et confirme donc la possibilité

d'étendre l'approximation de la force point à des tailles de bulles non négligeables. Le choix d'un maillage particulier est alors déterminé par les exigences en termes de résolution de l'écoulement et par les contraintes de temps de calcul. Comme pour la simulation d'écoulements monophasiques, c'est alors le nombre de *Reynolds* qui sera le plus déterminant.

L'utilisation d'une distribution de la taille des mailles dans la direction y à des fins d'augmenter la résolution proche des parois, là où les gradients de vitesse et les variations de taux de vide sont les plus élevés, est alors possible. Il a par ailleurs déjà été montré que le raffinement du maillage proche de la paroi donnait lieu à d'intéressantes observations sur la distribution du taux de vide dans la direction y .

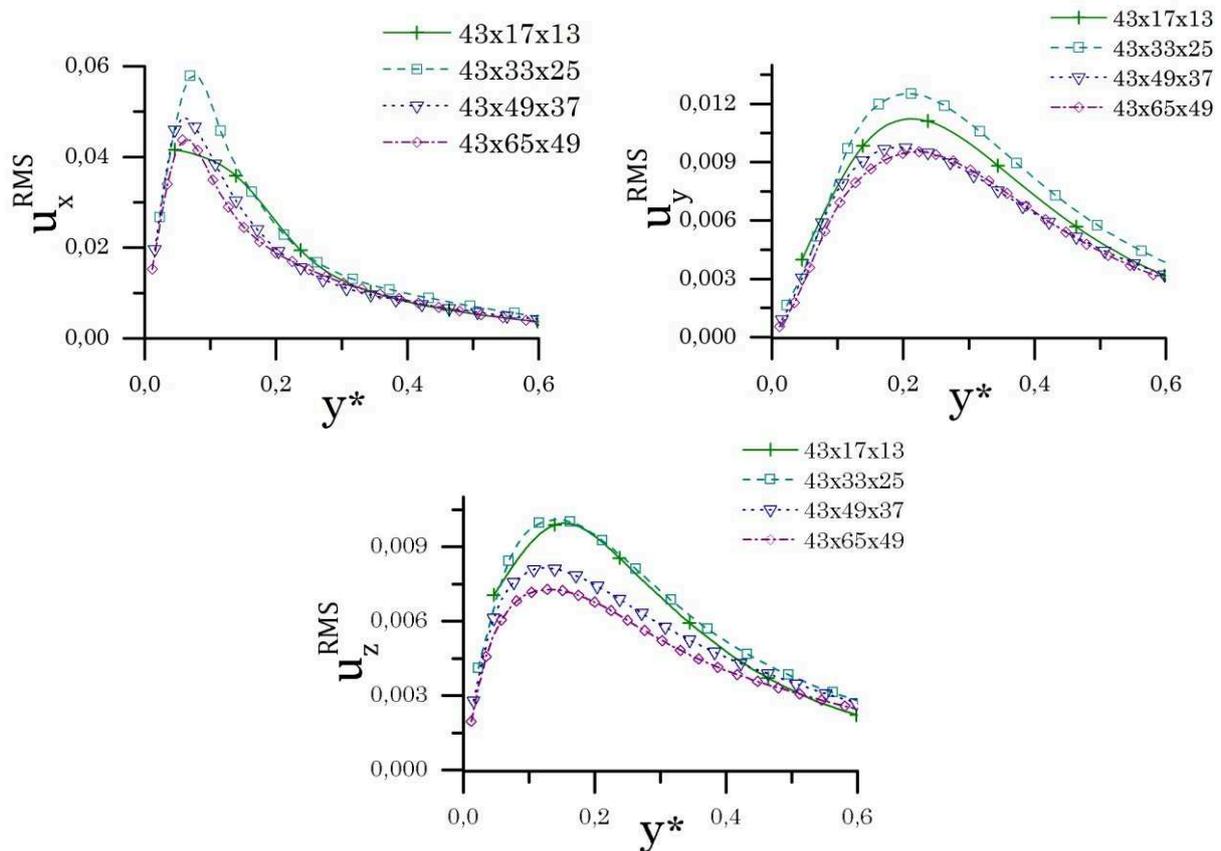


FIGURE 3.15 : Sensibilité de la RMS au maillage dans les direction y et z des vitesses en sortie de canal. (a) en haut à gauche : u_x^{RMS} , (b) en haut à droite : u_y^{RMS} , (c) en bas : u_z^{RMS} . Les simulations sont effectuées pour 4 types de maillage: 43x17x13 (croix), 43x33x25 (carrés), 43x49x37 (triangles) et 42x65x49 (losanges). Pour indication, le profil de taux de vide moyen est tracé par une ligne pleine noire.

Les conclusions sont moins évidentes quant à la sensibilité des RMS des vitesses. Les profils de u_x^{RMS} , u_y^{RMS} et u_z^{RMS} en fonction de y en proche paroi à la sortie des électrodes sont

tracés sur la Figure 3.15. Les RMS des vitesses fournissent une information intéressante car elles reflètent l'effet de la phase dispersée sur la phase continue. Cette dernière serait évidemment invariante en régime laminaire sans la prise en compte de la force retour. Ces statistiques sont aussi largement utilisées dans la description des écoulements turbulents et permettraient notamment d'étudier l'impact des inclusions sur le développement de la turbulence.

Les ordres de grandeur et l'évolution des fluctuations de vitesse pour différents maillages sont en bon accord, comme le montre la Figure 3.15. L'information est donc qualitativement conservée quel que soit le ratio $\frac{dh}{r}$ mis en place. Toutefois, des disparités locales, allant jusqu'à 40% environ, sont observées. Il n'apparaît pas, dans la gamme étudiée ici, de tendance évidente de l'évolution des RMS en fonction de la taille des mailles. Toutes les valeurs de RMS diminuent entre $43 \times 33 \times 25$ et $43 \times 65 \times 49$ sans atteindre un profil stable. Les RMS les plus élevées sont obtenues à $43 \times 33 \times 25$ mais chutent pour le maillage le plus grossier $43 \times 17 \times 13$. D'autres simulations (non présentées ici) effectuées pour $0.7 \leq \frac{dh}{r} \leq 4$ révèlent aussi une dépendance des RMS au maillage sans pour autant permettre de tirer des conclusions quant à la tendance d'évolution.

5.2.2. Discrétisation dans la direction de l'écoulement

L'écoulement ne subit pas de variation brusque de la vitesse dans le sens de l'écoulement pour des nombres de Reynolds faibles (régime laminaire). Celle-ci croît graduellement le long de l'électrode dans la zone d'influence des panaches, grâce aux forces de flottabilité. En revanche, le domaine de calcul présente un fort rapport d'aspect du fait de la géométrie des électrodes verticales. Ainsi, la longueur L_x est en général très grande devant les autres longueurs et pourrait nécessiter un nombre de nœuds élevé pour garantir une résolution acceptable dans la direction x . Nous allons donc étudier la sensibilité des résultats par rapport à la qualité du maillage dans cette direction

Des simulations sont effectuées dans des conditions similaires à l'étude de sensibilité au maillage dans les directions y et z . La production de bulle, $\dot{N}b_{y=0} = 0,4$ est légèrement plus faible que dans le cas précédent et le maillage est raffiné proche des parois dans la direction y . Le paramètre de rapport d'aspect maille/bulle dans les directions y et z est constant et a pour valeur minimum à la paroi $\frac{dh}{r} = 1,9$. La sensibilité est étudiée dans la gamme de maillage $43 \times 17 \times 13$ à $169 \times 17 \times 13$. Cela correspond à un ratio maille/bulle dans le sens de l'écoulement variant entre $\frac{dx}{r} = 38$ ($43 \times 17 \times 13$) et $\frac{dx}{r} = 9,5$ ($169 \times 17 \times 13$). La valeur

de la constante gravitationnelle est de nouveau artificiellement fixée à $g = 800 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ du fait de la très petites taille des bulles. Les paramètres de la simulation sont listés dans le Tableau 3.4 suivant.

TABLEAU 3.4 : Paramètres numériques de l'étude de sensibilité au maillage dans la direction x .

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	$r(\text{mm})$	$h(\text{mm})$	Re_h	$\dot{N}b_{y^*=0}$
0,001	$43 \times 17 \times 13, 85 \times 17 \times 13,$ $127 \times 17 \times 13 \text{ et } 169 \times 17 \times 13$	$16 \times 2 \times 1,6$	0,01	1	100	0,4

A la différence de l'étude de sensibilité du maillage sur y et z , on observe une dépendance des valeurs moyennes de taux de vide et de vitesse au maillage dans la direction de l'écoulement. Les résultats moyennés en sortie de canal sont présentés dans la Figure 3.16 suivante :

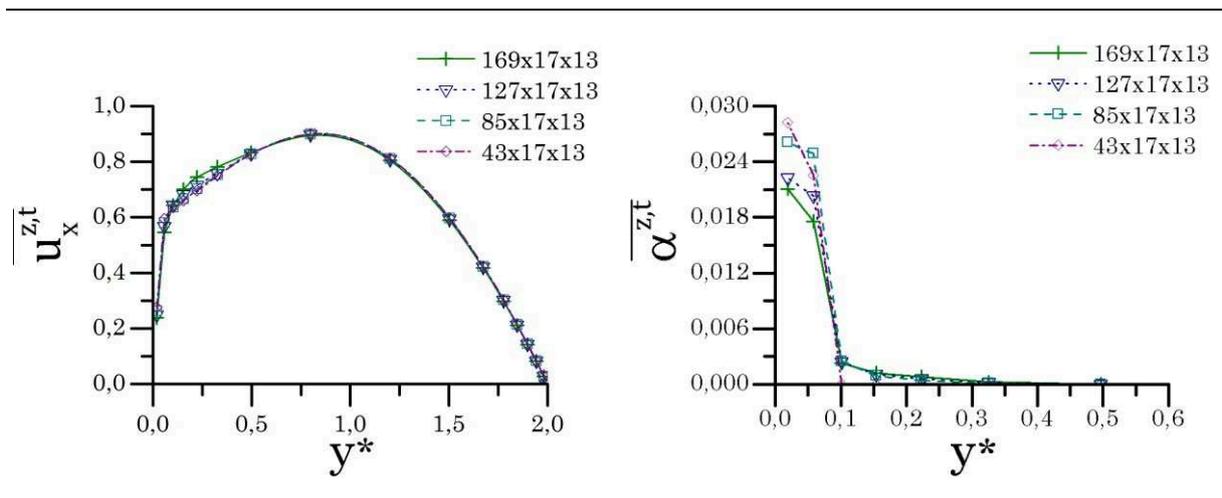


FIGURE 3.16 : Sensibilité des valeurs moyennées au maillage dans la direction x en sortie de canal. **(a) à gauche** : $u_x^{z,t}$ moyen et **(b) à droite** : $\alpha^{z,t}$ moyen. Les simulations sont effectuées pour 4 types de maillage: $43 \times 17 \times 13$ (losanges), $85 \times 17 \times 13$ (carrés), $127 \times 17 \times 13$ (triangles) et $169 \times 17 \times 13$ (croix).

Les profils de taux de vide moyennés sont tracés sur la Figure 3.16b, à droite. On observe une tendance moyenne de diminution du taux de vide avec la diminution de la taille des mailles. Cette évolution a tendance à se stabiliser pour les maillages les plus fins (croix). Ce résultat est confirmé par le suivi du nombre de bulles total dans le domaine, qui montre une stabilisation progressive de l'état stationnaire quand le nombre de mailles est augmenté. Ces effets sont corrélés à une légère augmentation de la vitesse dans la zone des panaches, comme cela est observable dans la Figure 3.16a. Nous supposons alors que l'application de la force extérieure, dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement, est mieux

résolue pour les maillages plus fins. Cette augmentation de la précision du calcul résulte en une vitesse plus élevée proche de la paroi. Par voie de conséquence, le taux de vide s'en trouve sensiblement diminué dû à l'augmentation des effets convectifs.

La sensibilité des valeurs fluctuantes de la vitesse est étudiée par la suite. Les valeurs RMS de u_x , u_y et u_z en sortie de canal sont tracées dans la Figure 3.17 ci-après :

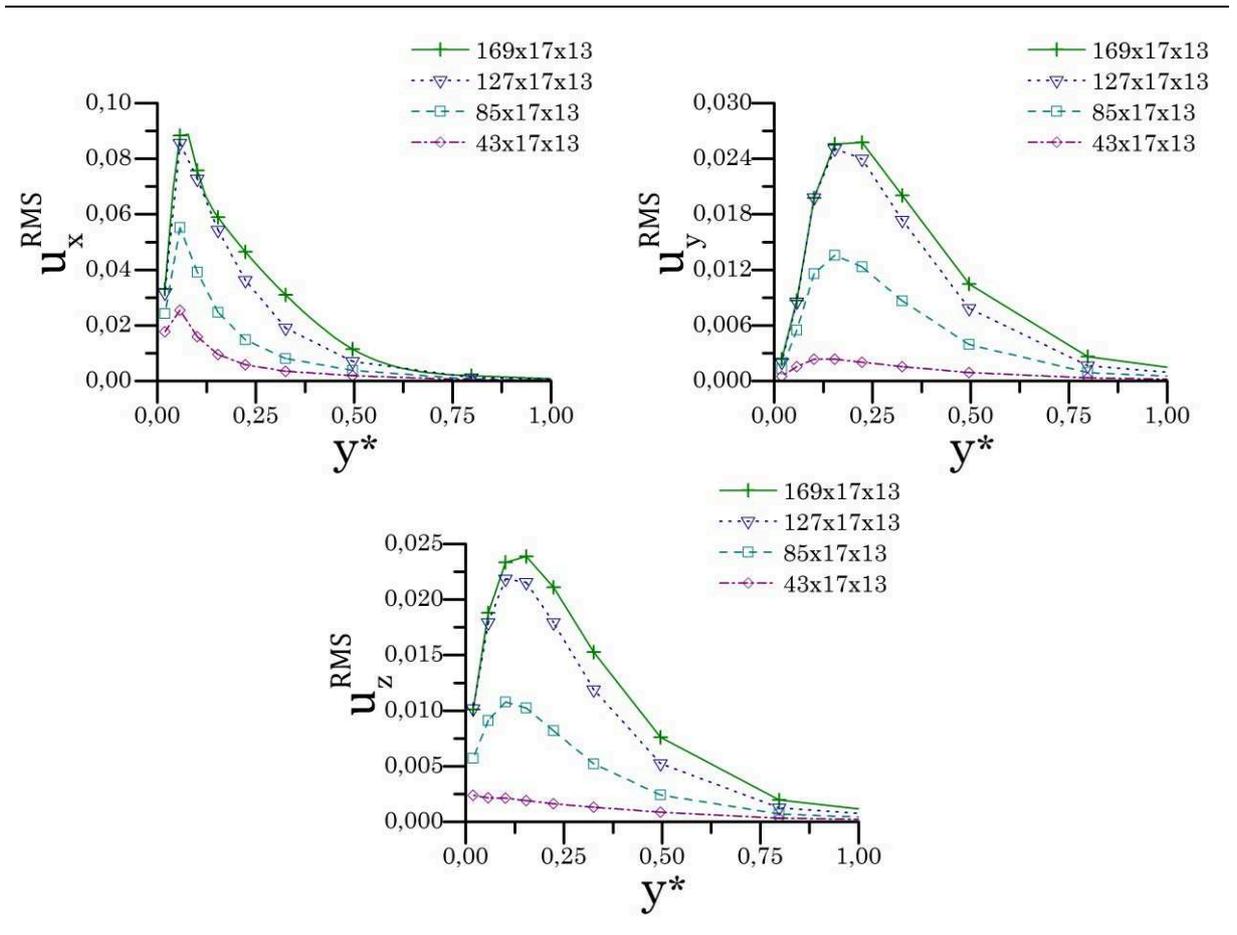


FIGURE 3.17 : Sensibilité des valeurs RMS au maillage dans la direction x en sortie de canal. **(a) en haut à gauche** : u_x^{RMS} , **(b) en haut à droite** : u_y^{RMS} et **(c) en bas** : u_z^{RMS} . Les simulations sont effectuées pour 4 types de maillage: 43x17x13 (losanges), 85x17x13 (carrés), 127x17x13 (triangles) et 169x17x13 (croix).

On voit très clairement apparaître une tendance d'évolution des vitesses fluctuantes en fonction de la qualité du maillage. Pour le maillage le plus grossier (losanges), les valeurs de RMS sont très faibles quelle que soit la composante de vitesse étudiée. Cela peut s'expliquer par le fait que les effets de la phase dispersée sont de plus en plus moyennés quand le volume de contrôle augmente (*i.e.* que le nombre de mailles diminue). Ceci est d'autant plus vrai pour les composantes u_y et u_z qui évoluent beaucoup moins dans la direction x que la composante u_x . Pour les maillages plus fins, les valeurs de RMS augmentent progressivement et ont

tendance à se stabiliser, au même titre que les valeurs moyennes. Cela s'observe par la faible différence entre les RMS à $127 \times 17 \times 13$ (triangles) et à $169 \times 17 \times 13$ (croix). Les valeurs RMS sont jusqu'à 10 fois supérieures pour un maillage fin que pour un maillage grossier alors qu'il y a un facteur 4 seulement sur la taille des mailles.

Les résultats présentés ici montrent une sensibilité forte au maillage dans la direction de l'écoulement. Ceci était prévisible du fait de la taille importante du domaine dans cette direction, comme cela a été dit précédemment. Il apparaît que les résultats moyens simulés avec un maillage grossier sont soumis à une erreur non-négligeable (jusqu'à 5% pour la vitesse et 30% pour le taux de vide). Cette erreur a tendance à diminuer lorsque le maillage est raffiné et semble se stabiliser progressivement. Concernant les vitesses fluctuantes, les valeurs RMS sont très faibles lorsque qu'elles sont calculées sur un maillage grossier, à cause de l'effet de moyenne volumique. Il semble que les RMS se stabilisent progressivement avec l'augmentation de la finesse du maillage. Ces tendances d'évolution devraient permettre de définir un maillage optimal à partir duquel les valeurs moyennes et fluctuantes sont stables.

Nous souhaitons noter que cette étude de sensibilité a été menée après l'obtention des résultats présentés dans le chapitre III. Toutes les simulations ont été effectuées sans avoir connaissance des conclusions énoncées ci-dessus. Ceci explique pourquoi le maillage utilisé est parfois relativement grossier dans la direction x . Nous pensons toutefois que, malgré la perte de précision, les interprétations des résultats restent valides.

5.2.3. Quelques mots sur les RMS

L'interprétation des valeurs RMS de la vitesse de la phase continue n'est pas triviale dans les écoulements diphasiques. A l'inverse de la turbulence monophasique où ces données sont largement utilisées, cela n'est à notre connaissance pas une grandeur caractéristique des écoulements à bulles. Ce que nous pouvons avancer est que la RMS, dans un écoulement qui serait laminaire sans la présence des bulles, traduit l'effet de la phase dispersée sur la phase continue. Nous pouvons donc essayer de mettre en perspectives ces perturbations de vitesses par rapport à ce qui est observé en turbulence monophasique.

Les résultats de simulation, dans le cas de l'étude de sensibilité sur le maillage dans la direction x , sont tracés sur la Figure 3.18. Les paramètres de simulation sont listés dans le Tableau 3.4. Seuls les résultats du maillage $169 \times 17 \times 13$ sont représentés ici. Les vitesses fluctuantes u_x^{RMS} (carrés), u_y^{RMS} (triangles) et u_z^{RMS} (losanges) sont calculées en sortie de canal. Le profil du taux de vide moyen est aussi exposé.

Les résultats tirés de la thèse de F. Bauer [79] peuvent être utilisés dans le but de comparer les RMS de l'écoulement à bulles aux RMS de la turbulence monophasique.

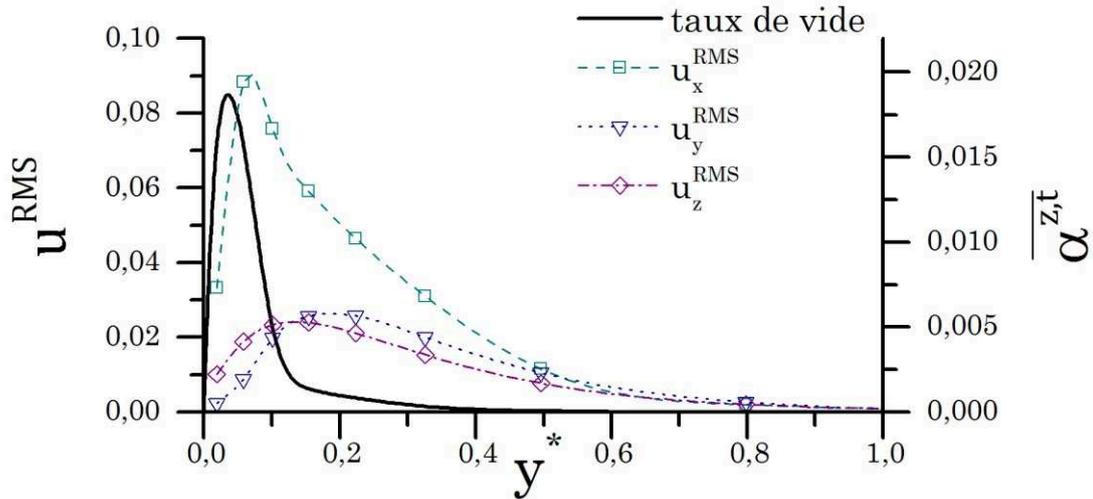


FIGURE 3.18 : Vitesses fluctuantes simulées sur un maillage $169 \times 17 \times 13$ avec les paramètres listés dans le Tableau 3.4. Le profil de taux de vide (ligne pleine noire) est tracé en comparaison des vitesses fluctuantes u_x^{RMS} (carrés), u_y^{RMS} (triangles) et u_z^{RMS} (losanges).

Les résultats observés pour un écoulement moyennement turbulent ($Re_h = 4.200$) sont d'un ordre de grandeur similaire à ceux de l'écoulement à bulles. La valeur maximale pour chaque composante de la vitesse fluctuante est dans les deux cas $u_x^{RMS} \approx 0,1$, $u_y^{RMS} \approx 0,03$ et $u_z^{RMS} \approx 0,04$. La position de cette valeur maximale est aussi comparable dans les deux cas. Nous notons tout de même que les RMS de l'écoulement à bulles sont artificielles, dans le sens où la constante gravitationnelle a été augmentée à une valeur de $g = 800 \text{ m/s}^2$. Ceci est compensé par la très petite densité de courant $j_{moy} = 52 \text{ A/m}^2$ correspondant au taux de production des bulles. Il apparaît malgré tout que les fluctuations causées par la phase dispersée dans un écoulement laminaire ($Re_h = 100$) sont du même ordre de grandeur que les perturbations d'un écoulement moyennement turbulent. Il n'est pas évident de tirer des conclusions de cette observation, mais cela permet de mettre en relief ces résultats relativement nouveaux. On peut en déduire par exemple que le transport de matière et le transfert de chaleur sont probablement sensiblement améliorés grâce au brassage des bulles. Dans le cadre du travail expérimental mené au cours de cette thèse, cela pourrait expliquer pourquoi l'application d'un écoulement d'électrolyte moyennement turbulent ($Re_h = 2.500$)

n'a pas eu d'effet notable sur les mesures d'impédances électrochimiques (*cf.* Chapitre IV, paragraphe 3.3.2).

Il a semblé intéressant de comparer aussi l'évolution des RMS dans la direction y par rapport à l'évolution du taux de vide. On remarque que les valeurs maximales des fluctuations de vitesses ne correspondent pas à la valeur maximale du taux de vide. Cela peut s'expliquer par la dissipation visqueuse due au cisaillement à la paroi. On observe le même effet dans les couches limites thermiques à nombre de Prandtl élevé [19], où la position de la vitesse maximale moyenne du fluide ne correspond pas toujours à la position de la température maximale. Ainsi, cela permet de relativiser l'effet de la turbulence et des perturbations de vitesse par la phase dispersée. En très proche paroi, on voit que ces fluctuations de vitesses sont faibles dans la zone du panache. Ainsi, celles-ci auront probablement peu d'effet sur l'adhérence des bulles à la paroi et donc sur le taux de recouvrement.

En conclusion, il semble que les valeurs RMS de vitesses soient une donnée potentiellement intéressante pour la description des écoulements turbulents. Le choix de la DNS comme méthode de simulation des écoulements à bulles apparaît donc d'autant plus justifié ici. Il faut cependant rester prudent quant à l'interprétation des RMS en écoulement diphasique du fait du manque de recul actuel sur ces données.

6. DISPERSION DES PANACHES

La dispersion des panaches de bulles présente un intérêt majeur car c'est précisément ce phénomène qui impose des modifications macroscopiques à l'écoulement porteur. A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de travaux expérimentaux combinant à la fois des mesures de vitesse et de taux de vide dans des conditions similaires (production pariétale sur parois verticales de bulles en écoulement dispersé). En conséquence, une étude croisée des résultats de simulation des deux modèles présentés précédemment, *i.e.* le modèle de mélange et le modèle *Eulérien-Lagrangien*, va nous permettre d'approfondir notre compréhension des phénomènes de dispersion.

6.1. Répartition des bulles dans le panache

Pour pallier au manque de données expérimentales sur l'évolution des panaches, la DNS est opérée afin de représenter la morphologie du mélange diphasique proche des électrodes verticales. La méthode numérique de distribution du volume de bulle (*cf.* 3.3.3) nous permet de mailler finement le domaine numérique et d'observer les variations spatiales

du taux de vide à l'échelle microscopique. L'évolution de la phase dispersée sur une électrode génératrice d'hydrogène est simulée avec les paramètres listés dans le Tableau 3.5. Ces paramètres correspondent à une densité de courant très élevée, de 110 kA/m², et à de larges sphères d'hydrogènes, de diamètre de 160 μm. Ces paramètres permettent la simulation d'un panache à très forte densité de bulles.

TABLEAU 3.5 : Paramètres numériques du code DNS pour la visualisation de la répartition des inclusions gazeuses dans le panache.

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	$r(mm)$	$h(mm)$	Re_h	$\dot{N}b_{y^*=0}$
0,003	129 × 65 × 17	13 × 2 × 1,9	0,08	1	100	5

La distribution, dans les directions x et y , du taux de vide moyenné $\overline{\alpha^{z,t}}$ est présentée sur la Figure 3.19 ci-après :

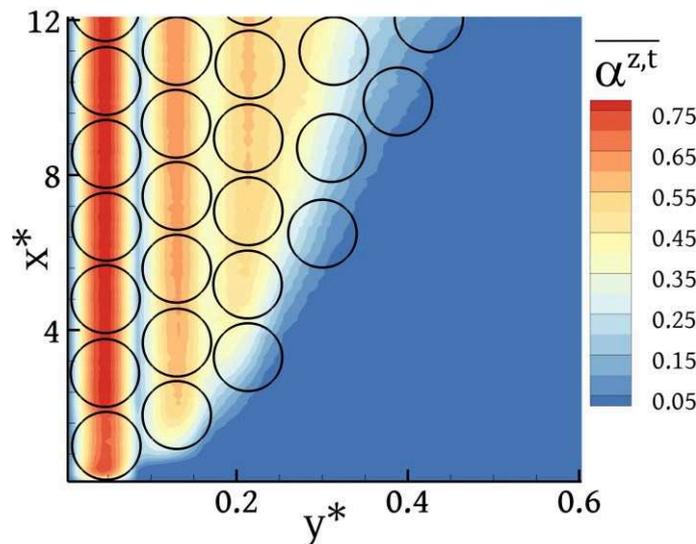


FIGURE 3.19 : Visualisation de l'évolution du taux de vide moyenné $\alpha^{z,t}$ le long de l'électrode. Les cercles rajoutés sur les résultats de simulation illustrent « l'empilement » de la phase dispersée.

Le taux de vide est représenté par la plage de couleurs qui varie du rouge, pour un taux de vide maximum de 0,75, au bleu, pour un taux de vide nul. On observe que l'évolution du taux de vide ne se fait pas de manière homogène mais présente des zones de concentration préférentielles. Ces zones où la fraction de gaz est plus importante prennent la forme de couches 2D distribuées dans les directions x et z . Trois couches sont visibles, aux positions successives $y^* \approx 0,04$, $y^* \approx 0,12$ et $y^* \approx 0,2$. On déduit de cette distribution que la croissance des panaches dans la direction normale à la paroi se fait par un effet « d'empilement » des bulles les unes sur les autres. Etant donné que les bulles sont

sphériques, leur volume n'est pas uniforme dans la direction y , ce qui explique les « pics » de valeur de $\overline{\alpha^{z,t}}$ à la position de leurs centres. Des cercles ont été ajoutés sur les résultats expérimentaux afin d'illustrer l'empilement décrit ici. Notons que les cercles sont du même diamètre que les bulles, dans l'échelle utilisée pour l'axe y . Le repère de la Figure 3.19 n'étant pas orthonormé, le nombre de sphères accumulées le long de l'axe x est grandement sous-estimé et ne correspond pas aux résultats de la simulation.

Dans la partie haute et extérieure du panache, la distribution de $\overline{\alpha^{z,t}}$ semble être plus « diffuse ». Il semble donc, au vu de ces résultats, que la dispersion dans les panaches soit causée par deux types de comportements. Très proche de la paroi, le panache croît par effet d'empilement, les nouvelles bulles générées repoussant alors les couches superficielles. Dans la zone extérieure du panache en revanche, la dispersion se fait de manière analogue à une diffusion. On suppose que dans cette partie de l'écoulement, du fait des vitesses de liquide plus élevées et de la densité de bulles plus faible, les mouvements de la phase dispersée ressemblent d'avantage à une marche aléatoire. Ce type d'interactions est de nature à générer une pseudo-diffusion des bulles (*i.e.* un flux proportionnel à $r^2 \nabla \alpha$) similaire aux flux \mathbf{U}_{Hdiff} , \mathbf{U}_{Sdiff} et \mathbf{U}_{Smig} [52], [59]–[61] utilisés dans le modèle homogène.

6.2. Comparaison au modèle de mélange

La production de bulles sur une électrode est étudiée pour deux jeux de conditions opératoires différents, lesquels seront qualifiés de HDG (haut débit de gaz) et FDG (bas débit de gaz). En toute rigueur, il n'existe pas de valeur absolue « haute » ou « basse » de la densité de flux de gaz car de nombreux autres paramètres impactent le développement de l'écoulement diphasique, tels que la taille des bulles, le débit de liquide et l'espace inter-électrodes. Cependant, les simulations du modèle homogène ont mis en évidence deux formes caractéristiques d'évolution du taux de vide. L'une peut être qualifiée de « plate » et l'autre de « diffuse ». Ceci est dû aux différentes lois de comportement incluses dans l'expression du flux relatif, *i.e.* la diffusion hydrodynamique, la diffusion induite par cisaillement et la migration. Tous ces termes n'ont pas la même amplitude suivant les conditions de l'écoulement diphasique et dépendent notamment très fortement du taux de vide local. La forme du profil de taux de vide dépend donc essentiellement du terme prédominant. Le premier cas (HDG) présenté sur la Figure 3.20 est représentatif d'une application à fortes densités de flux de gaz générant des inclusions de faible diamètre, *i.e.* pour des panaches fortement concentrés où la dispersion est faible. Il illustre donc l'effet du terme de diffusion induite par cisaillement. Le second cas (BDG) présenté sur la Figure 3.21 correspond à de

faibles densités de production et de larges bulles, *i.e.* des panaches moins concentrés et plus dispersés, et laisse apparaître une prédominance du terme de diffusion hydrodynamique. Les paramètres numériques de la DNS sont listés dans le Tableau 3.6.

TABLEAU 3.6 : Paramètres de la DNS pour les cas HDF (2^{nde} ligne) et BDG (3^{ème} ligne)

	Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	$r(mm)$	$h(mm)$	Re_h	$Nb_{y^*=0}$
Figure 3.20	0,01	$65 \times 33 \times 17$	$16 \times 2 \times 0,94$	0,03	1	100	10
Figure 3.21	0,01	$65 \times 33 \times 17$	$5,4 \times 2 \times 6,3$	0,05	1,5	165	2,5

En complément, deux stratégies de maillage sont comparées pour chaque cas. Pour le même nombre de nœuds, un maillage sera considéré comme « fin » lorsqu’il est raffiné (dans la direction transversale) proche des parois de telle sorte que la plus petite maille présente une largeur $dy \approx 0,5r$, et sera considéré « grossier » pour un maillage uniforme de largeur $dy \approx 1,5r$.

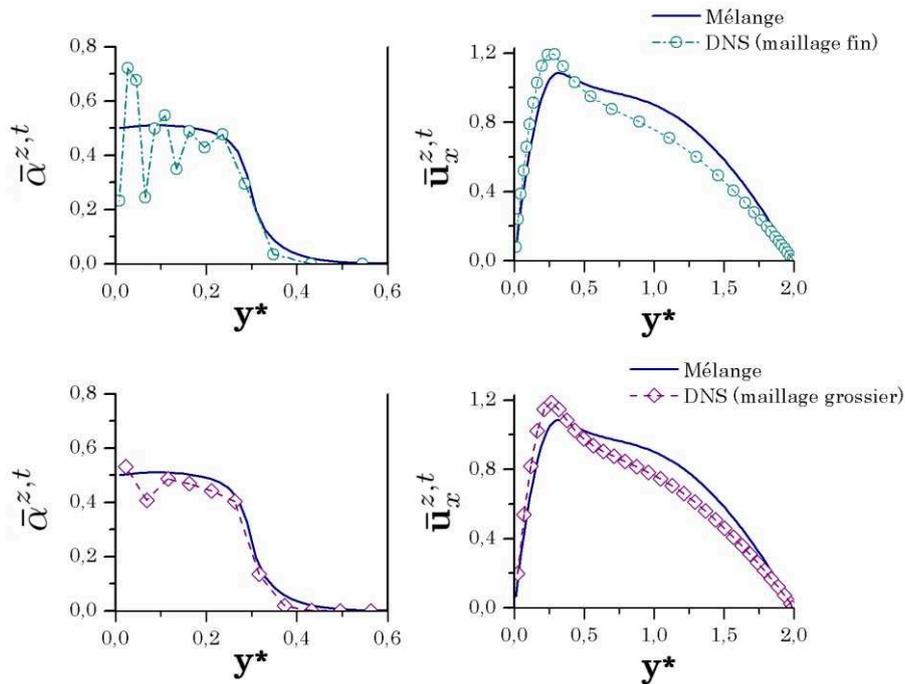


FIGURE 3.20 : Simulations d’une électrode HDG. Les résultats de la DNS sur maillage fin (cercles) sont affichés en haut et ceux effectués sur maillage grossier (losanges) sont affichés en bas. Les deux sont comparés aux simulations du modèle homogène (ligne pleine). **(a) haut-gauche** : taux de vide moyen, maillage fin ; **(b) haut-droite** : vitesse longitudinale moyenne, maillage fin; **(c) bas-gauche** : taux de vide moyen, maillage grossier; **(d) bas-droite** : vitesse longitudinale moyenne, maillage grossier. Tous les résultats sont tracés en sortie de canal.

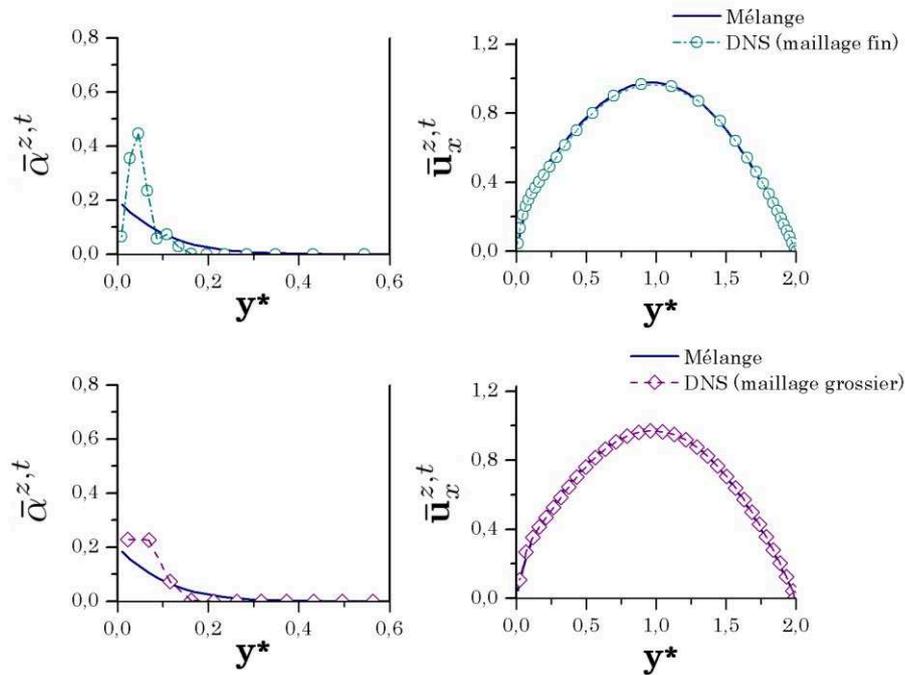


FIGURE 3.21 : Simulations d'une électrode BDG. Les résultats de la DNS sur maillage fin (cercles) sont affichés en haut et ceux effectués sur maillage grossier (losanges) sont affichés en bas. Les deux sont comparés aux simulations du modèle homogène (ligne pleine). **(a) haut-gauche** : taux de vide moyen, maillage fin ; **(b) haut-droite** : vitesse longitudinale moyenne, maillage fin; **(c) bas-gauche** : taux de vide moyen, maillage grossier; **(d) bas-droite** : vitesse longitudinale moyenne, maillage grossier. Tous les résultats sont tracés en sortie de canal.

Les Figure 3.20 et Figure 3.21 comparent les taux de vide et les vitesses simulés par la méthode DNS et par le modèle homogène. Un très bon accord entre les deux modèles est observé dans le cas HDG (Figure 3.20), tant au niveau de l'amplitude du taux de vide que de la dispersion du panache (Figure 3.20a). L'évolution de $\bar{\alpha}^{t,z}$ selon l'axe transverse est similaire pour les deux modèles : le taux de vide est élevé au sein du panache et décroît brusquement au niveau de la limite extérieure ($y^* \approx 0,3$). C'est ce type de profil « plat » qui met en évidence la prédominance du terme de diffusion induite par cisaillement dans le modèle homogène. La seule différence notable est la présence des pics de $\bar{\alpha}^{t,z}$, visibles uniquement sur les résultats de la DNS et expliqués dans la sous-partie précédente. Dans le cas du modèle homogène, la présence des inclusions gazeuses est moyennée et représentée sous la forme d'un champ scalaire. Le taux de vide évolue de manière homogène à partir de la valeur maximum à la paroi (ou proche) vers le centre de l'écoulement. Dans le cas du modèle DNS, les bulles discrètes engendrent une distribution non-homogène du taux de vide. En plus de cela, l'adhérence de la phase dispersée à la paroi n'étant pas simulée par la DNS, le taux de vide simulé en $y = 0$ est nul. Les résultats présentés sur la Figure 3.20a ont été obtenus pour

$\frac{dh}{r} \approx 0,5$ et ont été confirmés à des ratios inférieurs. Les pics, distribués à intervalles d'environ un diamètre de bulle, peuvent être lissés par l'utilisation d'un maillage grossier à $\frac{dh}{r} \approx 1,5$ (Figure 3.20c). Le profil moyenné qui en résulte est alors très proche du profil obtenu avec le modèle de mélange.

Les champs de vitesse sont identiques quel que soit le maillage (Figure 3.20b,d) et par conséquent valident les deux distributions de taux de vide différentes. L'accélération proche du mur coïncide relativement bien avec le modèle homogène, avec un cisaillement en paroi quasiment identique. On observe cependant une différence de vitesse maximale d'environ 9% entre les deux approches. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité apparente liée au taux de vide dans le modèle homogène, selon la relation $\mu = \frac{\mu_c}{(1-\alpha)}$. Cette relation est une interprétation macroscopique des modifications de l'écoulement, notamment de l'augmentation du cisaillement de la phase continue, qui ont lieu à l'échelle microscopique à cause de la présence des bulles. Ainsi, malgré une force de flottabilité similaire dans les deux cas, l'augmentation de la dissipation visqueuse dans le modèle homogène limite l'augmentation de vitesse proche de la paroi par rapport au cas DNS.

La divergence des résultats DNS et homogènes est plus marquée dans le cas BDG, comme le montre la Figure 3.21. Bien que la correspondance des champs de vitesse soit excellente (Figure 3.21b,d), l'évolution de la fraction de vide (Figure 3.21a,c) est par contre relativement différente. L'évolution du taux de vide dans le cas du modèle homogène est qualifiée de « diffusive » du fait de sa forme et du terme de diffusion hydrodynamique qui prédomine. Le taux de vide maximum dans le cas de la DNS sur maillage fin (Figure 3.21a) est plus de 2 fois plus élevé que le maximum du modèle de mélange et l'épaisseur du rideau de bulle est 2 fois plus petit. Le nivelage du pic de $\bar{\alpha}^{t,z}$ par l'utilisation du maillage grossier (Figure 3.21c) permet d'obtenir un profil moyenné bien plus proche des résultats homogènes, sans que le comportement « diffusif » apparaisse clairement.

Globalement, les résultats de la DNS sont très encourageants en ce qu'ils s'accordent bien avec ceux du premier modèle. La description microscopique du problème amène en plus de nouveaux éléments sur la phase dispersée. Elle a notamment pu mettre en évidence un effet d'empilement des bulles en paroi alors que l'approche moyennée supposait une pseudo-diffusion. Se pose alors la question de la pertinence du terme prédominant de diffusion hydrodynamique dans la simulation BDG du modèle homogène. Les pics disposés à intervalles réguliers de l'ordre du diamètre de bulle laissent supposer que les panaches croissent en proche paroi sous la forme de couches successives de bulles, donc plutôt par un

effet d'encombrement que sous l'effet d'un gradient de taux de bulles (correspondant à un gradient de la fréquence de collisions). Toutefois, ces résultats restent encore à être vérifiés par des mesures fines du taux de vide et des visualisations expérimentales au sein des panaches.

6.3. Effet des collisions et du coefficient de restitution

Il est évident que la croissance des panaches est gouvernée par les interactions entre les inclusions gazeuses mais les résultats précédents semblent indiquer que les collisions n'ont pas un fort effet dispersif. En rappelant que l'hypothèse de collisions inélastiques est supposée correspondre aux écoulements de bulles dispersés [66], le but est ici d'évaluer l'effet de la dissipation d'énergie cinétique au moment de l'impact sur la dispersion des panaches. Pour se faire, une comparaison entre le cas de référence ($\varepsilon_r = 0$) et l'hypothèse opposée de collisions complètement élastiques ($\varepsilon_r = 1$) est effectuée dans les conditions du cas HDG sur un maillage uniforme. L'évolution des taux de vide selon y en $x = L_x$ est présentée sur la Figure 3.22. Les cercles et les étoiles correspondent respectivement à $\varepsilon_r = 0$ et $\varepsilon_r = 1$.

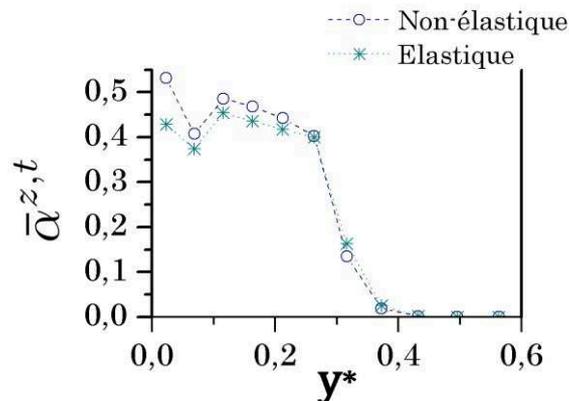


FIGURE 3.22 : Evolution transverse de la fraction de vide moyenne en sortie de canal dans le cas HDG sous l'hypothèse de collisions élastiques (étoiles) et non-élastiques (cercles).

Étonnamment, on ne constate pas d'évolution en termes de dispersion normale à la paroi par rapport à l'élasticité des collisions. Cela peut s'expliquer par les faibles vitesses de bulles dans la direction normale à la paroi qui n'engendrent donc pas de forts déplacements lors des collisions, même dans le cas d'une restitution d'énergie totale ($\varepsilon_r = 1$). Ce résultat confirme les observations précédentes tendant à expliquer la dispersion par un simple phénomène d'empilement. Cependant, l'amplitude de la fraction de gaz est légèrement plus faible dans l'hypothèse des collisions élastiques. En effet, les vitesses longitudinales de la

phase dispersée étant supérieures aux vitesses normales aux parois, les collisions dans cette direction sont beaucoup plus intenses. La restitution totale de l'énergie après collision permet donc de favoriser l'évacuation des bulles et donc réduire sensiblement la fraction moyenne de bulles.

7. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Ce chapitre est dédié à la modélisation *Eulérienne-Lagrangienne* d'écoulements laminaires diphasiques en canal vertical. La dynamique des bulles et les interactions avec les parois et le liquide est pour la première fois résolue selon un couplage quadrilatéral (*i.e.* en prenant en compte les interactions bulles \leftrightarrow liquide et les interactions bulle \leftrightarrow bulle). Des configurations à une ou deux électrodes productrices de gaz sont traitées et un cas typique d'électrolyse alcaline en canal vertical est choisi en référence. Les simulations impliquent un nombre élevé de bulles (allant jusqu'à 45.000 bulles en interaction dans le domaine de calcul) du fait des valeurs importantes du taux de vide et des rapports d'aspects (canaux très longs) considérés. Malgré cela, la réduction de la taille du domaine dans la direction périodique z et la résolution des collisions par pas de temps fixe permettent d'obtenir des temps de calcul raisonnables. Ceci a permis de réaliser toutes les simulations sur une machine de calcul standard grâce à la parallélisation *via* la bibliothèque Open MPI. Enfin, l'implémentation tardive de la méthode de décomposition en sous-domaines de collisions a entraîné une réduction drastique des temps de calcul et permettra, pour de futurs projets, la simulation de systèmes avec un nombre de bulles bien supérieur.

Les résultats DNS sont globalement cohérents avec les données expérimentales disponibles et le modèle de mélange présenté dans le chapitre II. A l'heure actuelle, un travail expérimental supplémentaire est nécessaire pour vérifier plus en détails les conclusions tirées des résultats de la DNS et pour clarifier les différences entre les deux modèles. Le modèle *Eulérien-Lagrangien* présente cependant l'avantage de fournir un accès à des données locales telles que les fluctuations RMS des vitesses et la distribution du taux de vide à l'échelle microscopique. Elle permet en outre une description fine de l'écoulement diphasique au voisinage des parois, zone cruciale pour de nombreux phénomènes (*e.g.* échange de chaleur, frottement visqueux, réaction électrochimique). La sensibilité au maillage est étudiée dans les directions normales à l'écoulement et montrent un impact négligeable de la taille des mailles sur les valeurs moyennées des vitesses et du taux de vide, dans la gamme $0,7 \leq \frac{dh}{r} \leq 12$. Les valeurs fluctuantes (*i.e.* RMS) sont en revanche affectées par la qualité du maillage, sans que de tendance d'évolution ait pu être déterminé. La sensibilité au maillage dans la direction de

l'écoulement a aussi fait l'objet d'une étude dans la gamme $1,9 \leq \frac{dx}{r} \leq 38$. Il a été montré que la précision sur les valeurs moyennes de vitesses et de taux de vide était détériorée avec un maillage trop grossier ($\frac{dx}{r} = 38$). L'augmentation de la taille de maille a aussi tendance à diminuer l'amplitude des valeurs RMS à cause d'un effet de moyenne volumique. La nature des collisions est aussi examinée et aucune différence notable n'est observée entre les collisions purement élastiques et les collisions non-élastiques, au moins dans les configurations d'écoulement abordées.

Enfin, il est important de rappeler que la DNS est une approche autonome et cohérente qui ne fait pas appel à des termes de fermetures ou des corrélations empiriques pour résoudre la phase continue. C'est donc un choix approprié, et probablement le meilleur actuellement, pour étudier en détail les interactions complexes au sein des écoulements multiphasiques, en régimes laminaires et turbulents, avec un grand nombre de bulles. De nombreuses questions sur les hypothèses concernant la simulation de la phase dispersée restent toutefois à éclaircir. Devrait-on appliquer un terme similaire à la *hindering function* pour simuler l'influence des bulles avoisinantes sur la force de trainée et la force de *lift* ? Quid de la viscosité apparente dans les panaches ? Pourrait-on modifier artificiellement la masse volumique de la phase continue pour simuler l'augmentation du débit liée au volume des bulles générées ? Tout cela serait-il conforme avec les paradigmes de la DNS ? Comment représenter le taux de recouvrement de surface à partir des résultats de la DNS ? Etc. Nous ne pouvons qu'espérer que ces problématiques seront étudiées lors de recherches futures.

Chapitre IV

Utilisation de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : validation des modèles par une approche expérimentale

1. INTRODUCTION

Les chapitres précédents ont présenté deux modèles numériques de représentation des écoulements à bulles dispersées. Les deux approches empruntées offrent, d'une part, un moyen de validation croisée dans le cas de résultats similaires des deux modèles et, d'autre part, permettent de remettre en question chacun des modèles dans le cas de résultats divergents. Ces modèles ont été confrontés à des résultats expérimentaux dans la littérature et montrent une bonne correspondance en termes de modification de l'écoulement de l'électrolyte. Cependant, la répartition des bulles au sein de l'électrolyte et l'évolution des panaches n'ont pas été validés directement par des résultats expérimentaux. Plusieurs caractéristiques clés de l'écoulement diphasique peuvent être obtenues par diverses techniques de mesures et comparées aux modèles. Premièrement, l'évolution de l'épaisseur du panache le long de l'électrode, qui peut être obtenue par photographie, capture vidéo ou interférométrie. Deuxièmement, la vitesse superficielle de la phase dispersée, qui peut être mesurée par des nappes laser (*PIV*, *LDA*) ou des sondes optiques. Enfin la répartition 2D ou 3D du taux de vide nécessite d'avoir recours à la tomographie (par absorption de rayons X, de rayons γ et de neutrons, par atténuation d'ultrasons ou par conductimétrie). Le chapitre I a permis de discuter des avantages et inconvénients de ces techniques, mais il ressort globalement que toutes ces méthodes nécessitent une instrumentation relativement lourde. Ceci explique le peu de résultats expérimentaux sur le développement des panaches dans la littérature. A notre connaissance, il n'y a pas de résultat actuellement publié avec

suffisamment d'informations pour confronter les résultats de simulations numériques. En plus des techniques de mesures standards des écoulements diphasiques, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) semble avoir un intérêt tout particulier dans le cas présent.

La SIE est une technique de caractérisation des réactions électrochimiques largement utilisée dans toutes sortes de procédés électrochimiques. Cette méthode est très facile à mettre en place et est généralement implantée dans les appareils de mesures électrochimiques standards. Etant donné que les réactions électrochimiques sont influencées par le transfert de charge et le transport de matière dans l'électrolyte, la SIE est généralement utilisée pour mesurer des taux de vide moyens dans le domaine des hautes fréquences ou des coefficients de diffusion de produits/réactifs aux basses fréquences. Dans le cas particulier de l'électrolyse qui nous importe, la phase dispersée est directement générée par voie électrochimique et modifie immédiatement les performances des réactions dû au recouvrement partiel de la surface réactive. Le taux de recouvrement entraîne donc une augmentation de la surtension des réactions. Les courbes de polarisation¹⁶ simulées permettent d'isoler les différentes contributions électrochimiques. Un exemple de ces courbes est présenté dans la Figure 4.1.

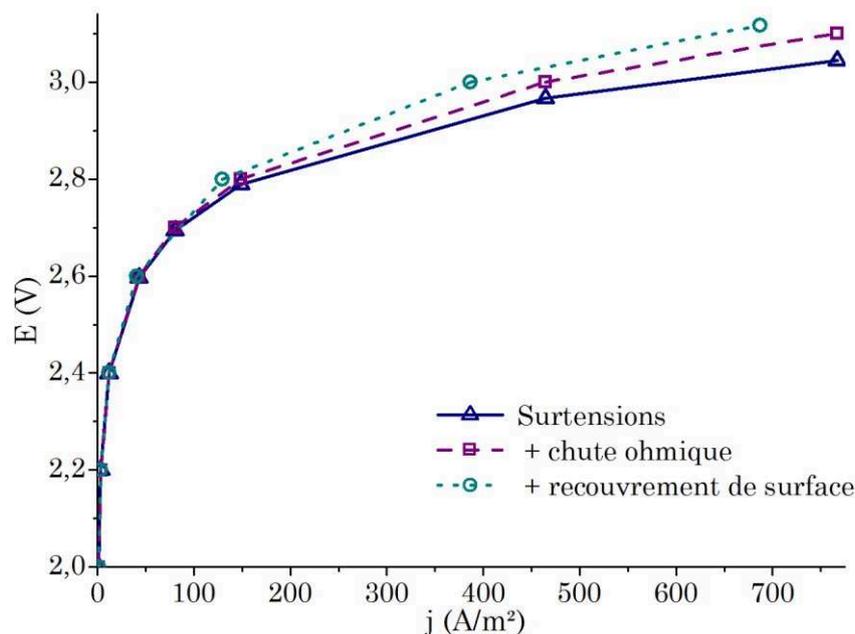


FIGURE 4.1 : Simulation des courbes de polarisation de l'électrolyseur avec distinction des contributions électrochimiques.

¹⁶ Les courbes de polarisation sont des résultats standards en électrochimie. Elles représentent l'évolution de la tension de cellule en fonction de la densité de courant, en régime stationnaire.

Le cas de la dispersion des panaches à partir de la surface des électrodes présente des similarités avec la diffusion d'espèces dissoutes produites par voie électrochimique. Comme il est possible de mesurer les coefficients de diffusion par SIE basse fréquence dans des cas de couche limite contrôlée, il est probable qu'il soit possible d'une manière ou d'une autre de caractériser la dispersion des bulles par mesure d'impédance. En s'inspirant des techniques existantes, le chapitre présent va donc tenter de mettre en place un modèle 2D d'impédance permettant de mesurer la diffusion équivalente des bulles dans les panaches. La première partie décrira ce modèle qui découle directement du modèle de mélange et la seconde partie présentera des résultats expérimentaux obtenus durant cette thèse et analysés à l'aide du modèle.

2. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

La spectroscopie d'impédance est un outil puissant car il permet d'obtenir une grande quantité d'informations sur les systèmes étudiés en un temps restreint. Fondée initialement par Heaviside dans les années 1880 à 1900, cette méthode avait pour but de développer la télégraphie et la théorie des systèmes électriques [113]. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE, ou EIS en anglais) dispose donc d'un socle robuste théorique et pratique pour modéliser (théorie des systèmes linéaires, transformées de Laplace et de Fourier), analyser (circuits électriques analogues), mesurer (*frequency response analyzers*) et valider (transformées de Karmar-Kronig) les caractéristiques des systèmes électrochimiques. Etonnamment, malgré la puissance de cet outil, la SIE n'est pas pleinement mise à profit dans la recherche en électrochimie, à tel point qu'il est possible de lire dans un *Electrochimica Acta* de 2006 – un des journaux de référence en électrochimie – une remarque pour le moins piquante : « In the author's opinion, the full potential of EIS has yet to be realized, partly because it has been regarded as a "specialty" technique requiring expensive equipment, but more importantly because the effective interpretation of EIS data requires a level of mathematical skills that is not commonly held by electrochemists and corrosion scientists » [113]. Plus généralement, les différentes mises en garde dans la littérature sur l'utilisation des circuits électriques analogues et du calcul complexe [113]–[115] sont une réponse à certaines utilisations abusives de la SIE pour interpréter des phénomènes sans maîtrise de la théorie qui définit cette méthode. Le but de cette partie est donc de présenter les principes de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique et de montrer comment adapter méthodiquement et simplement cette technique pour en faire un outil de caractérisation des écoulements diphasiques. Ce travail a été réalisé en grande partie à l'aide des ouvrages de Lasia [115],

[116], qui par une approche didactique amène à une vision globale de la SIE, du livre de Barsoukov et Macdonald [114] ainsi que des publications de D. D. Macdonald et Bisquert et al. [41], [113].

2.1. Principe de la méthode

Ce manuscrit n'étant pas destiné en particulier aux électrochimistes, une description des principes de base de l'impédance électrochimique sera donc présentée.

2.1.1. Définition

Dans tout système électrochimique, le courant mesuré aux bornes des électrodes est fonction de la tension appliquée et cette fonction dépend des différents mécanismes pouvant avoir lieu dans les matériaux d'électrodes, au sein de l'électrolyte et à leurs interfaces : thermodynamique et électrocinétique des réactions, transfert de charge, transport de matière, dynamique des écoulements, couche capacitive, *etc.* Dans un état stationnaire donné, on peut alors définir l'impédance $Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ comme étant la fonction de transfert qui permet d'obtenir la variation (par rapport à l'état stationnaire) de courant ΔI à partir de la variation de potentiel ΔE . Cette impédance est définie dans le cadre de la théorie des systèmes linéaires qui impose quatre contraintes au système étudié [117]:

- Linéarité : le système doit être représenté par des équations (différentielles) linéaires et le principe de superposition doit être applicable, *i.e.* la réponse du système à une somme de signaux est égale à la somme des réponses individuelles. Pour satisfaire cette contrainte, les signaux appliqués ont une amplitude très faible permettant de négliger les termes d'ordre supérieur à un.
- Stabilité : le système doit être stable (et stationnaire) avant l'excitation et retourner au même état après l'arrêt de l'excitation.
- Causalité : la réponse du système doit être intégralement liée à la perturbation appliquée.
- Impédance finie : les valeurs des parties réelles et imaginaires de l'impédance doivent être finies.

Le non-respect de ces contraintes induit l'impossibilité d'appliquer les méthodes analytiques classiques de la SIE telles que la représentation du système par des circuits électriques équivalents, la résolution des équations par calcul opérationnel ou la décomposition du modèle en somme de contributions indépendantes. Cependant, cela ne veut pas dire que des résultats ne répondant pas à ces exigences n'ont pas de valeur physique. Il est par exemple possible de

ne pas respecter la condition de linéarité en appliquant une perturbation à forte amplitude afin d'étudier les harmoniques d'ordres supérieurs [115]. De même, des mesures ne respectant pas la causalité peuvent indiquer la présence d'un mécanisme indépendant de la perturbation appliquée. Ce mécanisme peut tout à fait être modélisé et identifié grâce au bruit qu'il produit sur les spectres mesurés, comme nous le présenterons plus tard dans ce chapitre.

Il existe plusieurs méthode de mesure de l'impédance électrochimique, mais la plus courante consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de la tension (ou du courant) à la pulsation $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence d'excitation. Cette perturbation peut être représentée par le nombre complexe :

$$\Delta E = E_{SIE} e^{i\omega t} = \tilde{E} e^{i\omega t} \quad (4.1)$$

La réponse du système est alors :

$$\Delta I = I_{SIE} e^{-i\phi} e^{i\omega t} = \tilde{I} e^{i\omega t} \quad (4.2)$$

où ϕ est le déphasage créé par le système.

L'impédance complexe s'écrit finalement :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\tilde{E}}{\tilde{I}} = |Z| e^{i\phi} \quad (4.3)$$

où le module $|Z| = \frac{E_{SIE}}{I_{SIE}}$ et l'argument ϕ dépendent de la pulsation. Le spectre d'impédance est alors obtenu en balayant une plage de fréquences – jusqu'à 12 décades pour certains appareils de mesure – l'intérêt étant que les mécanismes dont les temps de relaxation diffèrent « s'expriment » à des fréquences différentes, et donc se distinguent clairement sur le spectre d'impédance.

2.1.2. Exemple : équations décrivant l'état stationnaire

Prenons l'exemple d'une demi-réaction à échange d'un électron dans une géométrie 1D et de sa courbe de polarisation, *i.e.* l'évolution de son potentiel par rapport à une référence en fonction du courant à l'état stationnaire¹⁷ (Figure 4.2a). Pour un point de fonctionnement donné (E^S, I^S) , la courbe de polarisation permet de déduire la résistance de polarisation $R_p = \frac{dE^S}{dI^S}$. Cette courbe est déterminée d'une part par l'électrocinétique de la réaction, ici une oxydation, et par la chute ohmique dans l'électrolyte (les électrodes sont supposées

¹⁷ Dans ce chapitre, l'exposant ^s est utilisé sur les variables pour indiquer l'état stationnaire.

équipotentielles). La condition limite à l'interface électrode/électrolyte est une condition de flux qui est définie par la loi de Butler-Volmer, ou plus simplement à forte surtension selon la simplification de Tafel :

$$I^s = I_F^s = S j^s = S j^0 e^{\vartheta_0 \beta \eta^s} \quad (4.4)$$

où I_F est le courant faradique, S la surface de l'électrode, j la densité de courant, j^0 la densité de courant d'échange, ϑ_0 le coefficient de symétrie électrochimique dans le sens de l'oxydation, $\beta = \frac{F}{RT}$ la constante de Faraday réduite et $\eta = \varphi_{él} - \varphi_{x=0} - E^{eq}$ la surtension.

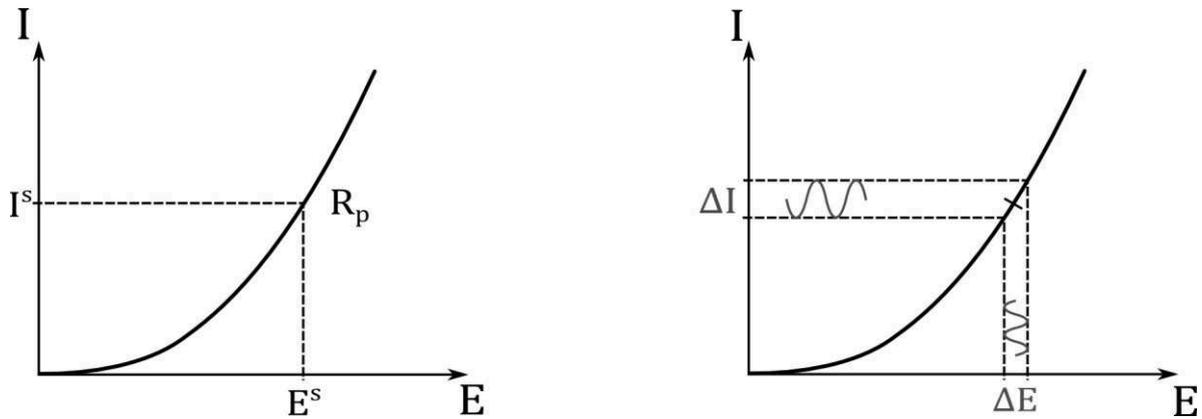


FIGURE 4.2 : Courbe de polarisation schématique d'une électrode. **(a) à gauche** : illustration du point de fonctionnement et de la résistance de polarisation, **(b) à droite** : illustration de la perturbation sinusoïdale autour du point de fonctionnement

Le potentiel dans l'électrolyte est résolu entre l'interface et un point de référence par la loi de conservation de la charge :

$$\frac{dj^s}{dx} = -\sigma^s \frac{d^2\varphi^s}{dx^2} = 0 \quad (4.5)$$

En intégrant sur la distance l séparant l'électrode et le point de référence, le potentiel de polarisation est donc :

$$E^s = \varphi_{él} - \varphi_{x=l} = E^{eq} + \eta^s + R_{ohm} I^s \quad (4.6)$$

où $R_{ohm} = \frac{l}{S\sigma^s}$.

2.1.3. Exemple : résolution de l'état perturbé

La Figure 4.2b illustre la perturbation appliquée autour de l'état stationnaire au cours de la SIE, le potentiel et le courant sont alors respectivement $E = E^s + \Delta E$ et $I = I^s + \Delta I$. Le courant total à la surface de l'électrode s'écrit :

$$I = I^s + \Delta I_F + \Delta I_{Cdl} = I_F^s + \frac{\partial I_F^s}{\partial \eta^s} \Delta \eta + C_{dl} \frac{d}{dt} \Delta \eta \quad (4.7)$$

ΔI_{Cdl} est le courant de charge de la double couche capacitive, qui n'existe qu'en régime transitoire, et $\frac{\partial I_F^s}{\partial \eta^s} \Delta \eta$ vient du développement en série de Taylor au premier ordre du courant faradique. La double couche, ou *double layer* (dl), théorisée initialement par Helmholtz, correspond à l'accumulation de charges positives et négatives de part et d'autre de l'interface électrode/solution due à la différence de potentiel [17]. Toute variation de potentiel engendre une variation des charges accumulées de chaque côté, sans que celles-ci puissent passer d'un milieu à l'autre, et donc induit un courant de charge ΔI_{Cdl} similaire à la charge d'un condensateur de capacité C_{dl} . Cet effet ne pourrait être mis en évidence uniquement avec une courbe de polarisation. Il existe plusieurs modèles de représentation de la double couche permettant d'évaluer la valeur du paramètre C_{dl} , notamment le modèle de *Gouy-Chapman-Stern* (CGS) basé sur les interactions électrostatiques longue-distances entre l'électrode et les ions de l'électrolyte mais aussi par des effets liés aux interactions à courte distance [17]. La capacité peut par exemple être altérée par l'adsorption spécifique d'ions à la surface des électrodes ou par l'état de surface des électrodes. Nous n'observerons la capacité de double couche que d'un point de vue moyen et comme paramètre empirique dans ce travail.

La condition limite est donc la variation de courant :

$$\Delta I = \frac{\partial I_F^s}{\partial \eta^s} \Delta \eta + C_{dl} \frac{d}{dt} \Delta \eta \quad (4.8)$$

L'équation de conservation de la charge dans l'électrolyte est la suivante :

$$-\sigma^s \frac{d^2(\varphi^s + \Delta \varphi)}{dx^2} = 0 \quad (4.9)$$

En prenant en compte l'équation (4.5) de conservation à l'état stationnaire, la relation devient simplement :

$$-\sigma^s \frac{d^2(\Delta \varphi)}{dx^2} = 0 \quad (4.10)$$

En intégrant sur la distance l séparant l'électrode et le point de référence, la variation de potentiel est donc :

$$\Delta E = R_{ohm} \Delta I + \Delta \eta \quad (4.11)$$

où $\Delta\eta = \Delta\varphi_{\text{ét}} - \Delta\varphi_{x=0}$. La variation de surtension peut également s'écrire sous forme complexe :

$$\Delta\eta = \eta_{SIE} e^{-i\phi_\eta} e^{i\omega t} = \tilde{\eta} e^{i\omega t} \quad (4.12)$$

Finalement, les relations (4.8) et (4.11) peuvent s'écrire :

$$\tilde{I} = \frac{\partial I_F^S}{\partial \eta^S} \tilde{\eta} + i\omega C_{dl} \tilde{\eta} \quad (4.13)$$

$$\tilde{E} = R_{ohm} \tilde{I} + \tilde{\eta} \quad (4.14)$$

Et (4.3) devient :

$$Z(\omega) = R_{ohm} + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}} + i\omega C_{dl}} \quad (4.15)$$

où la résistance de transfert de charge s'écrit $R_{tc} = \frac{\partial I_F^S}{\partial \eta^S}$. De cette démarche naissent deux évidences. Tant que les équations utilisées sont linéarisées, leur résolution dans l'espace de Fourier permet de simplifier grandement le calcul d'impédance. Pour une variable *var* quelconque, on notera alors sa transformée dans l'espace de Fourier $TF\{\Delta var\} = \tilde{var}$. Et deuxièmement, l'impédance électrochimique ressemble dans certains cas aux impédances de circuits électriques. L'équation (4.15) correspond par exemple à la fonction de transfert d'une résistance en série avec un circuit RC. Les impédances électrochimiques peuvent donc être représentées par des schéma électriques équivalents [118], [119] dans certains cas afin de faciliter leur interprétation.

2.1.4. Schéma électrique équivalent

Les schémas électriques équivalents sont pratiques et peuvent être intuitifs dans les cas les plus simples. L'impédance présentée dans l'équation (4.15) peut être représentée par une résistance en série avec un couple résistance/capacité en parallèle, ou selon l'écriture de Boukamp [120] par un circuit $R_{ohm}(R_{tc}C_{dl})$. Les résultats sont principalement présentés sous la forme de diagrammes de Bode ou, comme sur la Figure 4.3, par un diagramme de Nyquist sur lequel le négatif de la partie imaginaire $-Z''$ est tracé en fonction de la partie réelle Z' de l'impédance (selon les notations classiquement utilisées dans le domaine de la SIE).

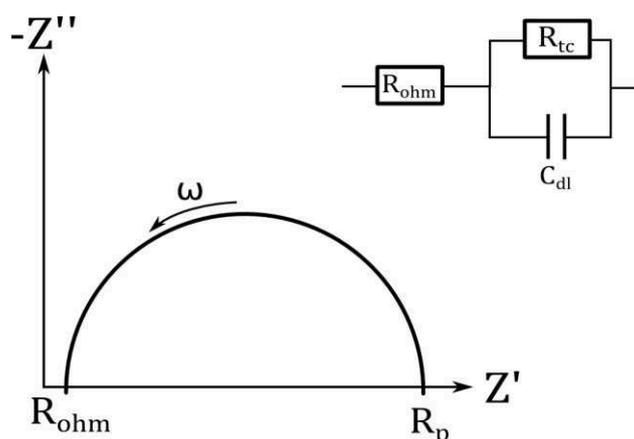


FIGURE 4.3 : Schéma d'un diagramme de Nyquist et du circuit équivalent pour l'impédance décrite dans l'équation (4.15).

Il est alors facile de supposer qu'un système à deux électrodes pourrait s'écrire $R_{ohm}(R_{tc1}C_{dl1})(R_{tc2}C_{dl2})$, et ainsi de suite, chaque système pouvant être représenté par une combinaison linéaire de résistances, capacités, inductances et *Constant Phase Elements* (CPE). Il faut toutefois être prudent quant à l'utilisation des circuits analogues et bien les distinguer de *modèles physiques*. La plupart des logiciels contrôlant les appareils de mesures permettent de « modéliser » les systèmes étudiés en faisant correspondre les spectres d'impédances mesurés à des spectres simulés d'un circuit équivalent. Cela est très pratique quand l'expérimentateur a une idée *a priori* des phénomènes présents et de leur représentation analogue, mais peut être complètement désastreux dans le cas d'une utilisation « à l'aveugle ». En effet un nombre suffisant de résistances, capacités et inductances (RCL) permet de simuler n'importe quel spectre respectant les contraintes de la théorie des systèmes linéaires et ainsi conduire à des non-sens physiques. D.D Macdonald en 2006 [113] déplorait les pratiques de certains auteurs qui, par manque de maîtrise de la SIE, se contentent de publier des résultats dont le but final est la présentation de circuits électriques équivalents et mettait en garde sur l'utilisation desdits circuits : la représentation en circuit électrique équivalent doit être accompagnée de modèles physiques fiables et doit être constituée du plus petit nombre d'éléments RCL possible.

La théorie développée dans cette première partie peut paraître basique mais il semblait intéressant voire nécessaire de développer un cas très simple avant de s'intéresser au cas complexe de l'impédance d'un système diphasique. L'avantage de cette méthodologie et qu'elle peut s'appliquer à n'importe quel modèle, et notamment celui du modèle homogène.

De plus, il aurait été facile de tomber dans le piège du circuit électrique équivalent et de ne pas tirer intégralement parti de la puissance analytique qu'offre la SIE.

2.2. Application au modèle homogène

Dans le cas de cette étude, l'attention est portée sur l'écoulement diphasique et son impact sur l'impédance. La phase dispersée générée par électrolyse de l'eau, dont le débit est directement proportionnel au courant, affecte en retour la réponse électrochimique du système en modifiant à la fois la conductivité apparente de l'électrolyte et en réduisant la surface d'électrode disponible. Ce lien de causalité permet d'étudier le comportement des bulles de gaz par la méthode spectroscopique d'impédance électrochimique. Le modèle de mélange présenté dans le chapitre II est l'outil idéal dans cette optique. Il permet d'une part de résoudre l'écoulement diphasique couplé à l'électrochimie du système dans son état stationnaire, puis de calculer les variations sinusoïdales autour de cet état en résolvant le modèle dans l'espace de Fourier et ainsi d'en déduire l'impédance du système. L'outil de simulation commercial COMSOL Multiphysics® permet aisément de résoudre plusieurs équations couplées, et d'injecter les résultats du modèle stationnaire dans le modèle de perturbation.

2.2.1. Equations décrivant l'état stationnaire

Pour rappel, le modèle stationnaire est formulé selon les équations de conservation de la quantité de mouvement, conservation du volume de mélange, conservation du volume de la phase dispersée et conservation de la charge, respectivement :

$$\rho \mathbf{q}^s \cdot \nabla \mathbf{q}^s = -\nabla P^s + \nabla \cdot \left[\mu (\nabla \mathbf{q}^s + \nabla \mathbf{q}^{sT}) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{q}^s) \mathbf{I} \right] - \rho_c \alpha^s \mathbf{g} \quad (4.16)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U}^s = 0 \quad (4.17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U}_r^s + \mathbf{U}^s \cdot \nabla \alpha^s = 0 \quad (4.18)$$

$$\nabla \cdot (-\sigma^s \nabla \varphi^s) = 0 \quad (4.19)$$

Les conditions limites aux parois pour la phase dispersée et pour le courant sont alors :

$$\mathbf{y} = \mathbf{0} \quad \begin{cases} \mathbf{U}_{r,c}^s = (1 - \alpha^s) \mathbf{U}_{H_2}^s & (4.20a) \\ -\sigma^s \nabla \varphi^s = \mathbf{j}_c^s = j_{F,c}^s \mathbf{e}_y & (4.20b) \end{cases}$$

$$\mathbf{y} = 2\mathbf{h} \quad \begin{cases} \mathbf{U}_{r,a}^s = (1 - \alpha^s) \mathbf{U}_{O_2}^s & (4.21a) \\ -\sigma^s \nabla \varphi^s = \mathbf{j}_a^s = -j_{F,a}^s \mathbf{e}_y & (4.21b) \end{cases}$$

Ici, le courant est uniquement dû aux réactions d'électrolyse (rendement Faradique égal à 1) et il n'y a pas de réaction parasite. Cette hypothèse est fiable pour une électrolyse dans un électrolyte à base de KOH sur des électrodes en Nickel. Les électrodes font toute la longueur du domaine, le débit d'électrolyte entre avec un profil de Poiseuille et sort avec une contrainte nulle. La phase dispersée est convectée librement en sortie.

2.2.2. Résolution de l'état perturbé

Lorsque que la SIE est simulée, la perturbation de la tension ΔE entraîne une perturbation du potentiel et du taux de vide. Cette dernière engendre aussi une perturbation de la conductivité de l'électrolyte et de la vitesse relative de la phase dispersée, qui sont toutes deux fonction de α . Pour ce qui est de la vitesse de la phase continue et la pression, bien qu'en toute rigueur ces variables sont aussi perturbées par la perturbation de courant, ici les variations sont considérées négligeables. Les variables linéarisées peuvent alors s'écrire :

$$\varphi = \varphi^s + \Delta\varphi = \varphi^s + \tilde{\varphi}e^{i\omega t} \quad (4.22a)$$

$$\alpha = \alpha^s + \Delta\alpha = \alpha^s + \tilde{\alpha}e^{i\omega t} \quad (4.22b)$$

$$\sigma = \sigma^s + \Delta\sigma = \sigma^s + \frac{\partial\sigma^s}{\partial\alpha^s}\Delta\alpha \quad (4.22c)$$

$$\mathbf{U}_r = \mathbf{U}_r^s + \Delta\mathbf{U}_r \quad (4.22d)$$

$\Delta\sigma$ est obtenu par un développement de Taylor au premier ordre de σ à partir de la relation de Maxwell (2.16) qui décrit l'évolution de la conductivité en fonction du taux de vide. La dérivée partielle s'écrit ainsi :

$$\frac{\partial\sigma^s}{\partial\alpha^s} = -\frac{3\sigma_c}{2\left(1 + \frac{\alpha^s}{2}\right)^2} \quad (4.23)$$

$\Delta\mathbf{U}_r$ peut être obtenue comme la somme des perturbations de chaque terme de l'équation (2.8) :

$$\Delta\mathbf{U}_r = \Delta\mathbf{U}_{Stokes} + \Delta\mathbf{U}_{Saff} + \Delta\mathbf{U}_{Hdiff} + \Delta\mathbf{U}_{Sdiff} + \Delta\mathbf{U}_{mig} \quad (4.24)$$

Ces termes, détaillés dans les équations (2.8a) à (2.8e), à leur tour s'expriment en fonction de $\Delta\alpha$:

$$\Delta\mathbf{U}_{Stokes} = (\alpha^s\Delta f + f^s\Delta\alpha)v_{Stokes}\mathbf{e}_x \quad (4.24a)$$

$$\Delta \mathbf{U}_{Saff} = -(\alpha^s \Delta f + f^s \Delta \alpha) v_{Stokes} \operatorname{sgn}(\dot{\gamma}) \frac{6,46}{6\pi} \sqrt{\frac{r^2 |\dot{\gamma}|}{\nu_c}} \mathbf{e}_y \quad (4.24b)$$

$$\Delta \mathbf{U}_{Hdiff} = -r v_{Stokes} \mathcal{D}(\nabla \alpha^s \Delta f + f^s \nabla(\Delta \alpha)) \quad (4.24c)$$

$$\Delta \mathbf{U}_{Sdiff} = -r^2 |\dot{\gamma}| (\nabla \alpha^s \Delta \beta + \beta^s \nabla(\Delta \alpha)) \quad (4.24d)$$

$$\Delta \mathbf{U}_{Smig} = -r^2 |\dot{\gamma}| \Delta \kappa \frac{\nabla \tau}{\tau} \quad (4.24e)$$

Les termes f , β et κ fonctions du taux de vide, dont les équations (2.9), (2.10) et (2.11) se trouvent dans le chapitre II, sont aussi évalués au premier ordre. Tous les termes de l'ordre de $(\Delta \alpha)^2$, *i.e.* les termes $\Delta f \Delta \alpha$, $\Delta \beta \Delta \alpha$ et $\Delta \kappa \Delta \alpha$ dans les (4.24a), (4.24b), (4.24c), (4.24d) et (4.24e) ont été négligés du fait de l'hypothèse de très faible variation.

$$\Delta f = \frac{\partial f^s}{\partial \alpha^s} \Delta \alpha = -5(1 - \alpha^s)^4 \Delta \alpha \quad (4.25)$$

$$\Delta \beta = \frac{\partial \beta^s}{\partial \alpha^s} \Delta \alpha = \left(\frac{2\alpha^s}{3} + \frac{\alpha^s}{3} e^{8,8\alpha^s} + \frac{4,4\alpha^{s^2}}{3} e^{8,8\alpha^s} \right) \Delta \alpha \quad (4.26)$$

$$\Delta \kappa = \frac{\partial \kappa^s}{\partial \alpha^s} \Delta \alpha = 1,2\alpha^s \Delta \alpha \quad (4.27)$$

L'équation (4.24) devient finalement :

$$\Delta \mathbf{U}_r = \mathbf{c}_r \Delta \alpha - K_r \nabla(\Delta \alpha) \quad (4.28)$$

avec :

$$\mathbf{c}_r = \left(\alpha^s \frac{\partial f^s}{\partial \alpha^s} + f^s \right) v_{Stokes} \mathbf{e}_x - \left(\alpha^s \frac{\partial f^s}{\partial \alpha^s} + f^s \right) v_{Stokes} \operatorname{sgn}(\dot{\gamma}) \frac{6,46}{6\pi} \sqrt{\frac{r^2 |\dot{\gamma}|}{\nu_c}} \mathbf{e}_y \quad (4.28a)$$

$$- \left(r v_{Stokes} \mathcal{D} \frac{\partial f^s}{\partial \alpha^s} + r^2 |\dot{\gamma}| \frac{\partial \beta^s}{\partial \alpha^s} \right) \nabla \alpha^s - r^2 |\dot{\gamma}| \frac{\partial \kappa^s}{\partial \alpha^s} \frac{\nabla \tau}{\tau}$$

$$K_r = r v_{Stokes} \mathcal{D} f^s + r^2 |\dot{\gamma}| \beta^s \quad (4.28b)$$

Les équations de la SIE sont donc la conservation de la phase dispersée, en temporel, et la conservation de la charge. La première s'exprime telle que :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{U}_r + \mathbf{U} \cdot \nabla \alpha \\ = \frac{\partial(\alpha^s + \Delta\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}_r^s + \Delta\mathbf{U}_r) + (\mathbf{U}^s + \Delta\mathbf{U}) \cdot \nabla(\alpha^s + \Delta\alpha) \\ = 0 \end{aligned} \quad (4.29)$$

Cette équation peut être simplifiée par combinaison avec l'équation de conservation à l'état stationnaire (4.18) pour obtenir :

$$\frac{\partial \Delta\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{U}_r^s + \nabla \cdot (\Delta\mathbf{U}_r) + \mathbf{U}^s \cdot \nabla \alpha^s + \Delta\mathbf{U} \cdot \nabla \alpha^s + \mathbf{U}^s \cdot \nabla(\Delta\alpha) = 0 \quad (4.30)$$

La combinaison des équations (2.1c), (2.2) et (2.4) donne :

$$\mathbf{U} = \mathbf{q} + \frac{\mathbf{U}_r}{1 - \alpha} \quad (4.31)$$

En posant $\mathbf{U}_{r,m} = \frac{\mathbf{U}_r}{1 - \alpha}$, la perturbation de \mathbf{U} s'écrit similairement à (4.28) :

$$\Delta\mathbf{U} = \Delta\mathbf{U}_{r,m} = \mathbf{c}_{r,m}\Delta\alpha - K_{r,m} \nabla(\Delta\alpha) \quad (4.32)$$

et les coefficients modifiés $\mathbf{c}_{r,m}$ et $K_{r,m}$ sont :

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_{r,m} = \left(\alpha^s \frac{\partial f_m^s}{\partial \alpha^s} + f_m^s \right) v_{Stokes} \mathbf{e}_x - \left(\alpha^s \frac{\partial f_m^s}{\partial \alpha^s} + f_m^s \right) v_{Stokes} \text{sgn}(\dot{\gamma}) \frac{6,46}{6\pi} \sqrt{\frac{r^2 |\dot{\gamma}|}{\nu_c}} \mathbf{e}_y \\ - \left(r v_{Stokes} \mathcal{D} \frac{\partial f_m^s}{\partial \alpha^s} + r^2 |\dot{\gamma}| \frac{\partial \beta_m^s}{\partial \alpha^s} \right) \nabla \alpha^s - r^2 |\dot{\gamma}| \frac{\partial \kappa_m^s}{\partial \alpha^s} \frac{\nabla \tau}{\tau} \end{aligned} \quad (4.32a)$$

$$K_{r,m} = r v_{Stokes} \mathcal{D} f_m^s + r^2 |\dot{\gamma}| \beta_m^s \quad (4.32b)$$

avec :

$$f_m^s = \frac{f^s}{(1 - \alpha^s)} = (1 - \alpha^s)^4 \quad (4.33a)$$

$$\beta_m^s = \frac{\beta^s}{(1 - \alpha^s)} = \frac{1}{3} \frac{\alpha^{s^2}}{(1 - \alpha^s)} (1 + 0,5e^{8,8\alpha^s}) \quad (4.33b)$$

$$\kappa_m^s = \frac{\kappa^s}{(1 - \alpha^s)} = 0,6 \frac{\alpha^{s^2}}{(1 - \alpha^s)} \quad (4.33c)$$

Pour finir, l'expression de résolution de la perturbation du taux de vide s'obtient en simplifiant l'équation (4.30) en incluant (4.28) et (4.32) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (-K_r \nabla (\Delta \alpha) + \mathbf{c}_r \Delta \alpha) + (\mathbf{q}^s + \mathbf{U}_{r,m}^s - K_{r,m} \nabla \alpha^s) \cdot \nabla (\Delta \alpha) \\ + (\mathbf{c}_{r,m} \cdot \nabla \alpha^s) \Delta \alpha = 0 \end{aligned} \quad (4.34)$$

Et dans l'espace de Fourier :

$$i\omega \tilde{\alpha} + \nabla \cdot (-K_r \nabla \tilde{\alpha} + \mathbf{c}_r \tilde{\alpha}) + (\mathbf{q}^s + \mathbf{U}_{r,m}^s - K_{r,m} \nabla \alpha^s) \cdot \nabla \tilde{\alpha} + (\mathbf{c}_{r,m} \cdot \nabla \alpha^s) \tilde{\alpha} = 0 \quad (4.35)$$

La formulation de l'équation de conservation de la charge dans l'espace de Fourier est plus directe et s'obtient à partir de l'équation (4.19) :

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{j}} = \nabla \cdot \left(-\sigma^s \nabla \tilde{\varphi} - \frac{\partial \sigma^s}{\partial \alpha^s} \nabla \varphi^s \tilde{\alpha} \right) = 0 \quad (4.36)$$

Les conditions limites permettant de résoudre les équations (4.35) et (4.36) sont aussi déduites de la linéarisation des équations de conditions limites (4.20a), (4.20b) et (4.21a), (4.21b) :

$$\mathbf{y} = \mathbf{0} \quad \left\{ \begin{aligned} \tilde{\mathbf{U}}_{r,c} &= (1 - \alpha^s) \tilde{\mathbf{U}}_{H_2} - \tilde{\alpha} \mathbf{U}_{H_2}^s \\ \tilde{\mathbf{j}}_c &= \left(\frac{\partial j_{F,c}^s}{\partial \alpha^s} \tilde{\alpha} + \frac{\partial j_{F,c}^s}{\partial \eta_c^s} \tilde{\eta}_c + i\omega C_{dl,c} \tilde{\eta}_c \right) \mathbf{e}_y \end{aligned} \right. \quad \begin{aligned} (4.37a) \\ (4.37b) \end{aligned}$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{2h} \quad \left\{ \begin{aligned} \tilde{\mathbf{U}}_{r,a} &= (1 - \alpha^s) \tilde{\mathbf{U}}_{O_2} - \tilde{\alpha} \mathbf{U}_{O_2}^s \\ \tilde{\mathbf{j}}_a &= - \left(\frac{\partial j_{F,a}^s}{\partial \alpha^s} \tilde{\alpha} + \frac{\partial j_{F,a}^s}{\partial \eta_a^s} \tilde{\eta}_a + i\omega C_{dl,a} \tilde{\eta}_a \right) \mathbf{e}_y \end{aligned} \right. \quad \begin{aligned} (4.38a) \\ (4.38b) \end{aligned}$$

Les variations de densités de flux de gaz, $\tilde{\mathbf{U}}_{H_2}$ et $\tilde{\mathbf{U}}_{O_2}$, sont obtenues à partir de la relation de *Faraday* décrite dans les équations (2.13a) et (2.13b), adaptée à la variation de courant :

$$\tilde{\mathbf{U}}_{H_2} = - \frac{RT}{n_{H_2} F p} \tilde{\mathbf{j}}_{F,c} \mathbf{e}_y \quad (4.39a)$$

$$\tilde{\mathbf{U}}_{O_2} = - \frac{RT}{n_{O_2} F p} \tilde{\mathbf{j}}_{F,a} \mathbf{e}_y \quad (4.39b)$$

Ces variations de courant faradique s'écrivent selon les dérivées partielles :

$$\tilde{\mathbf{j}}_{F,c} = \frac{\partial j_{F,c}^s}{\partial \alpha^s} \tilde{\alpha} + \frac{\partial j_{F,c}^s}{\partial \eta_c^s} \tilde{\eta}_c \quad (4.40a)$$

$$\tilde{\mathbf{j}}_{F,a} = \frac{\partial j_{F,a}^s}{\partial \alpha^s} \tilde{\alpha} + \frac{\partial j_{F,a}^s}{\partial \eta_a^s} \tilde{\eta}_a \quad (4.40b)$$

qui, d'après l'équation (2.14), sont décrites par :

$$\frac{\partial j_F^s}{\partial \alpha^s} = -j^0 (e^{\vartheta_{O\ddagger}\eta^s} - e^{-\vartheta_{R\ddagger}\eta^s}) \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial j_F^s}{\partial \eta_c^s} = (1 - \alpha^s) j^0 (\vartheta_{O\ddagger} e^{\vartheta_{O\ddagger}\eta^s} + \vartheta_{R\ddagger} e^{-\vartheta_{R\ddagger}\eta^s}) \quad (4.42)$$

Pour rappel, la surtension est définie comme $\eta = \varphi_{\text{él}} - \varphi_{\text{sol}} - E^0$ et donc la variation de surtension peut s'exprimer telle que :

$$\tilde{\eta} = \tilde{\varphi}_{\text{él}} - \tilde{\varphi}_{\text{sol}} \quad (4.43)$$

La variation de tension appliquée durant la SIE est $\tilde{E} = \tilde{\varphi}_a - \tilde{\varphi}_c$ où $\tilde{\varphi}_{a,c}$ sont les potentiels d'anode et de cathode, considérés constants en volume et sur toute la longueur de l'interface électrode/électrolyte. En posant comme référence $\tilde{\varphi}_c = 0$, les deux surtensions s'écrivent alors :

$$\tilde{\eta}_c = -\tilde{\varphi}_{y=0} \quad (4.44a)$$

$$\tilde{\eta}_a = \tilde{E} - \tilde{\varphi}_{y=2h} \quad (4.44b)$$

La valeur de \tilde{E} imposée durant les simulations importe peu étant donné que le système d'équations est linéaire. Ceci n'est pas le cas expérimentalement où une variation trop faible risque d'entraîner un bruit trop élevé et, à l'opposé, une perturbation de forte amplitude risque d'exciter des harmoniques d'ordre supérieur à 1. Ainsi, l'impédance surfacique totale simulée s'écrit :

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{E}}{\frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} \|\tilde{j}_c\| dx} = \frac{\tilde{E}}{\frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} \|\tilde{j}_a\| dx} \quad (4.45)$$

En intégrant les équations (4.37b) et (4.38b) à la relation (4.45), l'impédance peut être réécrite sous une forme simplifiée :

$$Z(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{Z_\alpha(\omega)} + \frac{1}{Z_t(\omega)}} \quad (4.46)$$

Cette nouvelle écriture fait apparaître un terme $Z_\alpha(\omega)$ que l'on nommera impédance de bulles :

$$Z_\alpha(\omega) = \frac{1}{\int_0^{L_x} \frac{\partial j_F^s}{\partial \alpha^s} \frac{\tilde{\alpha}}{\tilde{E}} \frac{dx}{L_x}} \quad (4.47)$$

et l'impédance de transfert $Z_t(\omega)$:

$$Z_t(\omega) = \frac{1}{\int_0^{L_x} \left(\frac{1}{R_{tc}} + i\omega C_{dl} \right) \frac{\tilde{\eta}}{\bar{E}} \frac{dx}{L_x}} \quad (4.48)$$

L'impédance de bulles est une conséquence du recouvrement de surface et de l'augmentation de la surtension qui en découle. Les bulles générées en paroi ne sont pas transférées instantanément dans le volume de l'électrolyte. Celles-ci vont en revanche être transportées par dispersion grâce aux effets collectifs dans le panache. Le temps caractéristique de ce phénomène est probablement élevé par rapport au temps caractéristique du transfert de charge, on peut donc s'attendre à observer un déphasage entre la production de bulles et l'augmentation de la surtension. C'est le même phénomène qui est observé lorsque les espèces électrochimiques produites ou consommées sont transportées par diffusion. Un des résultats classique du transport de matière en SIE est l'impédance de Warburg $Z_W(\omega)$ qui résulte de la diffusion dans une couche d'épaisseur finie [121]. Un schéma est proposé sur la Figure 4.4 pour illustrer l'impédance de diffusion :

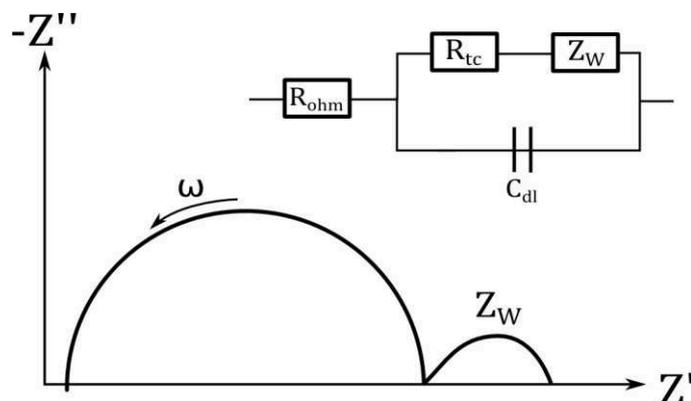


FIGURE 4.4 : Schéma d'un diagramme de Nyquist et du circuit équivalent dans le cas d'une réaction électrochimique limitée par le transport de matière dans une couche de diffusion finie.

On voit sur le diagramme de Nyquist que l'impédance de Warburg $Z_W(\omega)$ dans une couche de diffusion finie est observable dans les basses fréquences. La « signature » du transport de matière est proche d'un demi-cercle capacitif. On peut donc s'attendre à observer le même genre de résultat pour l'impédance de bulles $Z_\alpha(\omega)$.

Le modèle homogène couplé à l'électrochimie a donc été exprimé sous une forme linéarisée dans l'espace de Fourier et permet de simuler l'impédance d'une cellule

d'électrolyse alcaline afin d'étudier les effets diphasiques. Les équations (4.35) et (4.36) peuvent être résolues avec les conditions en paroi (4.37a), (4.38a) et (4.37b), (4.38b) pour chaque valeur de la pulsation ω du signal perturbant. Cette démarche a l'intérêt de proposer un modèle d'impédance évaluable numériquement là où un modèle analytique ne peut être défini du fait du caractère fortement bidimensionnel du problème et de l'interdépendance entre les termes de dispersion des bulles et la valeur du taux de vide.

Les spectres d'impédance alors simulés peuvent être comparés à des résultats expérimentaux afin de valider ou non ce nouveau modèle d'impédance. Le dispositif expérimental mis en place lors de ce travail de thèse est présenté dans la partie suivante et des résultats préliminaires sont analysés et mis en relief par le travail numérique sur le modèle homogène et la SIE.

3. PARTIE EXPERIMENTALE

Le dispositif expérimental a pour but de permettre d'étudier les écoulements diphasiques à bulles dispersées, ou en régime dit de *bubbly flow*, avec ici un accent sur la production pariétale de gaz. Le procédé d'électrolyse alcaline est utilisé ici comme un outil qui permet un contrôle précis de la production de gaz, d'une part, et qui offre la possibilité de caractériser la phase dispersée par le biais de grandeurs dépendantes du taux de vide (par la technique de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique par exemple). Le montage doit permettre une visualisation des panaches produits, un contrôle de l'écoulement de la phase continue, une gestion des gaz produits en sortie et des moyens de mesures électrochimiques.

La Figure 4.5a présente une photo du dispositif d'électrolyse alcaline en canal vertical sous écoulement contrôlé. Les différents éléments annotés sont : (A) une pompe à entraînement magnétique, modèle MD30R XM de la marque IWAKI® ; (B) une vanne pointeau de réglage de débit ; (C) une vanne « quart-de-tour » pour l'ouverture/fermeture du circuit de convection naturelle ; (D) un débitmètre électromagnétique, modèle OPTIFLUX1000 de la marque Khrono® et (E) les électrodes en Nickel pur. La solution d'électrolyte utilisée est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium fortement concentrée (pH 14-15), la tuyauterie a donc été réalisée en PVC, et la pompe ainsi que le débitmètre ont été choisis pour leur résistance chimique. Un grand canal vertical en PMMA transparent a été confectionné pour acheminer l'électrolyte jusqu'aux électrodes. Le canal est de section rectangulaire aux dimensions $L_y \times L_z = 10 \times 100 \text{ mm}^2$, ce rapport d'aspect permet d'assimiler cette géométrie à un problème en deux dimensions (x et y), comme cela a été

montré dans le chapitre II. La pompe et sa vanne de réglage permettent d'assurer le débit d'électrolyte dans la gamme $1 - 20 \text{ L/min}$, ce qui correspond à un nombre de Reynolds $Re_{D_H} \in [333; 6.667]$, avec la transition laminaire-turbulence $Re_{D_H} = 2.000$ pour un débit de 6 L/min . L'électrolyte, après être entré à la base du canal, passe par une grille de stabilisation puis parcourt une distance de 1 m avant l'entrée des électrodes. Cette longueur permet à l'écoulement d'atteindre un régime établi dans tous les cas de figure, la longueur d'établissement la plus élevée étant dans notre cas de $0,8 \text{ m}$ à $Re_{D_H} = 2.000$ [19].

3.1. Description du montage expérimental

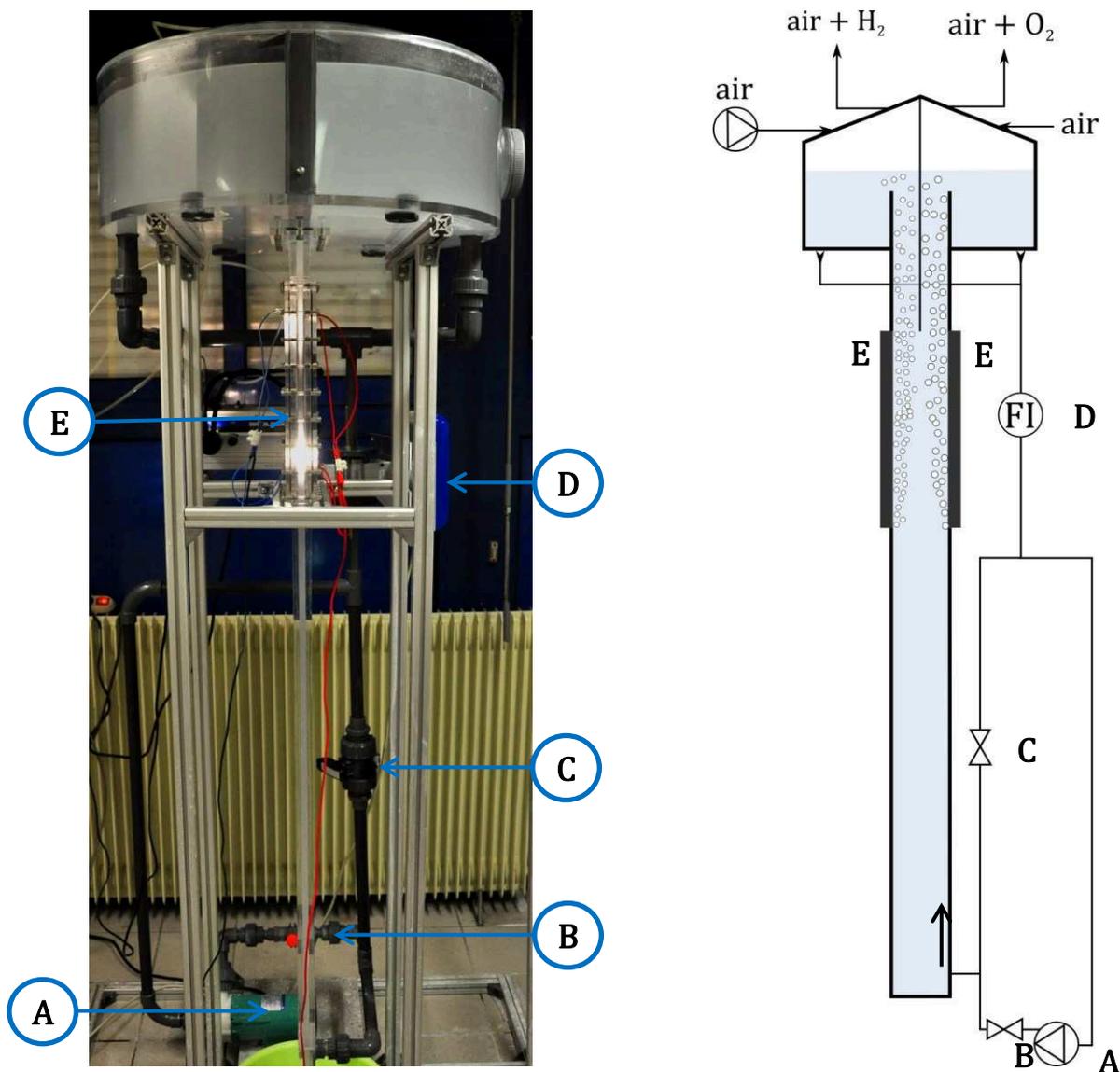


FIGURE 4.5 : (a) à gauche : photographie du montage expérimental, (b) à droite : schéma hydraulique (les échelles ne sont pas respectées).

Les électrodes sont de longueur $L_x = 290 \text{ mm}$, grandes par rapport à l'espace inter-électrodes de sorte que les panaches de bulles se développent et atteignent une épaisseur importante. La transparence du canal permet de visualiser et éventuellement de capturer des vidéos haute définition des panaches par une caméra rapide. L'alimentation des électrodes ainsi que les mesures électrochimiques se font avec un potentiostat/galvanostat PGSTAT302 de la marque Autolab®, équipé d'un Booster20A et du module FRA2 pour les mesures de spectroscopie d'impédance. Le potentiostat est alors limité à une tension et un courant maximum de 20 V et 20 A, correspondant à une densité de courant de 690 A/m^2 .

En sortie des électrodes, le mélange diphasique se déverse dans le bac de réserve où le liquide est redirigé vers le circuit retour pour être réinjecté, soit par circulation naturelle, soit par la pompe, dans le bas du canal. Les gaz s'échappent dans le « ciel » conique puis sont évacués vers l'extérieur. Dans le cas de l'hydrogène, l'évacuation se fait par un balayage d'air allant jusqu'à 250 NL/h et permettant d'assurer une concentration en hydrogène très inférieure à la limite d'explosivité. Le dioxygène s'échappe naturellement par surpression *via* le trou d'évacuation. Le bac est séparé en deux compartiments étanches pour ne pas mélanger les gaz produits, avec une plaque de séparation en PTFE d'épaisseur $0,1 \text{ mm}$. Le haut de la plaque est fixé en haut du toit conique tandis que le bas plonge jusque dans le canal jusqu'à une hauteur correspondant au haut des électrodes, comme le montre le schéma de la Figure 4.5b. Les panaches sont donc séparés dès la sortie des électrodes.

Enfin, la totalité de ce montage est soutenue par une structure en aluminium modulable.

3.2. Définition d'un protocole expérimental

Plusieurs séries de mesures exploratoires ont été menées dans le but, d'une part, d'apporter des améliorations sur le dispositif expérimental, d'autre part d'évaluer la pertinence des outils de spectroscopie d'impédance électrochimique pour la caractérisation des phénomènes diphasiques et enfin, de définir un protocole expérimental robuste et reproductible. Une défaillance sur le module expérimental a malencontreusement mis fin aux campagnes de mesures et celui-ci n'a pas pu être restauré avant la fin du travail de thèse. Par chance, les mesures préliminaires ont permis d'accumuler suffisamment de résultats pour mettre en évidence des comportements intéressants et servir de base pour un hypothétique approfondissement futur des résultats de cette thèse. Il est à noter que, bien que les résultats obtenus durant les campagnes de mesures préparatoires aient une précision, une reproductibilité et une fiabilité correcte, ceux-ci pourraient largement être améliorés. Ainsi, il

est à garder à l'esprit que les résultats présentés dans ce manuscrit ont une valeur qualitative et que les conclusions sont à conjuguer au conditionnel. Il existe encore de nombreuses zones d'ombres pour lesquelles des hypothèses peuvent être formulées mais que seul un travail expérimental supplémentaire pourra éclairer.

3.2.1. Mesures potentiométriques et état stationnaire

Avant de définir le protocole expérimental de mesure d'impédance, des courbes chrono-potentiométriques, *i.e.* l'évolution de la tension de cellule en fonction du temps à courant fixé, sont obtenues et présentées sur la Figure 4.6 :

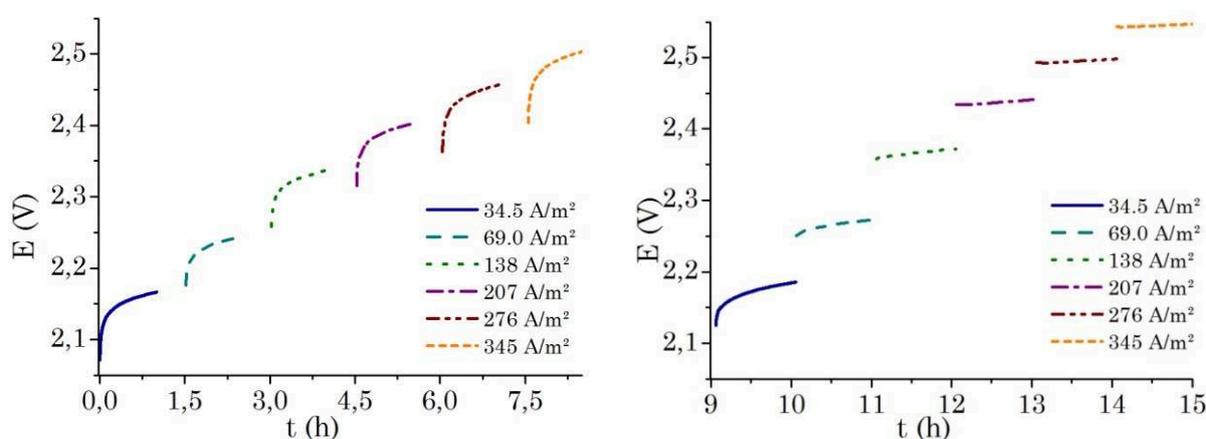


FIGURE 4.6 : Courbes chrono-potentiométriques en électrolyse sous débit d'électrolyte constant, à $Re_{Dh} = 2.000$. Les courbes sont obtenues successivement pour des densités de courant croissantes. **(a) à gauche** : les électrolyses d'une heure sont entrecoupées de périodes de 30 min à courant nul, **(b) à droite** : les électrolyses d'une heure sont enchaînées sans temps de repos.

Les électrolyses sont effectuées dans une solution de KOH à la concentration de 5 mol/L dans un régime de convection forcée laminaire à nombre de Reynolds $Re_{Dh} = 2.000$. Les électrolyses successives sont réalisées à densité de courant constante durant une heure, avec à chaque fois une augmentation de l'intensité par rapport à la précédente. Les courbes sont obtenues dans l'ordre croissant à $34,5 \text{ A/m}^2$ (trait plein), $69,0 \text{ A/m}^2$ (longs tirets), 138 A/m^2 (tirets courts éloignés), 207 A/m^2 (tirets-points), 276 A/m^2 (tirets-double points) et 345 A/m^2 (tirets courts serrés). Une première série de mesures correspondant à la Figure 4.6a est obtenue en laissant une période de 30 min à courant nul entre chaque palier de courant tandis que la Figure 4.6b est obtenue sans temps de repos. Il apparaît clairement sur la Figure 4.6a qu'un ou des phénomènes transitoires prennent place au démarrage de l'électrolyse, ayant pour effet de causer une augmentation forte de la tension de cellule (en

plus du saut quasi-instantané causé par l'augmentation de courant), d'en moyenne 58 mV en 10 min , puis plus lente avec en moyenne 29 mV en 50 min . La Figure 4.6b diffère fortement et montre de manière générale des tensions plus élevées quel que soit le palier de courant. Dans le cas de la première électrolyse à $34,5\text{ A/m}^2$, la tension de départ est de 54 mV plus élevée que sur la Figure 4.6a, différence qui se réduit à 19 mV au bout d'une heure. L'élévation rapide de tension est plus faible que dans le cas précédent, avec seulement 34 mV en 10 min , tandis que la suite est du même ordre de grandeur avec 26 mV en 50 min . Pour les paliers suivants en revanche, la variation rapide de tension en début d'électrolyse s'estompe petit à petit pour ne laisser place qu'à une augmentation régulière, dont la pente diminue avec le temps.

Ces observations permettent de tirer deux conclusions. Premièrement, l'augmentation de la tension tout au long des expériences et plus spécifiquement d'une série de mesure à l'autre semble être due à un ou des phénomènes irréversibles (sur l'échelle de temps observée) tels que la modification de la surface d'électrode. Ceci correspondrait aux observations de désactivation de la surface de Nickel en milieu alcalin reportées dans la littérature [122], [123]. Les auteurs ont reporté la formation d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de Nickel qui pourrait expliquer la lente augmentation de tension. Ces transformations ne sont pas accélérées par l'augmentation de potentiel car elles sont limitées par la diffusion des produits dans le métal. Cela correspond à la continuité dans l'augmentation de tension observée sur la Figure 4.6b quel que soit le palier de courant.

Deuxièmement, il semble y avoir une autre partie de cette augmentation de potentiel directement réversible, ce qui expliquerait pourquoi après chaque temps de repos de 30 min (Figure 4.6a) une augmentation rapide de la tension a systématiquement lieu alors que l'augmentation est plus graduelle quand les différents paliers de potentiel sont imposés sans discontinuité (Figure 4.6b). Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer cette augmentation réversible de la tension. D'une part, à chaque démarrage ou redémarrage (après un temps de repos suffisamment long) de l'électrolyseur, la concentration en oxygène et en hydrogène dissouts augmente à la surface des électrodes jusqu'à atteindre la sursaturation critique qui déclenche la nucléation des bulles [124], [125]. Cette augmentation des concentrations induit, selon la loi de Nernst, une augmentation du potentiel thermodynamique de la réaction d'électrolyse. D'autre part, une fois que la nucléation a lieu, des bulles vont progressivement couvrir la surface des électrodes et ainsi générer une surtension supplémentaire, comme exposé sur la Figure 4.1.

Sans aller trop loin dans l'investigation de ces phénomènes transitoires, car cela n'est pas le but de ce travail, il est toutefois nécessaire de définir un protocole expérimental permettant de s'en écarter et d'opérer en état stationnaire, condition nécessaire pour la spectroscopie d'impédance. Il est aussi primordial de limiter la modification des électrodes entre deux séries de mesures pour assurer une certaine reproductibilité des résultats. Le protocole défini pour l'obtention des impédances est présenté dans la sous-partie suivante.

3.2.2. Protocole de mesure des impédances électrochimiques

- (1) Polarisation des électrodes en mode galvanostatique pour la génération d'un courant d'électrolyse j_{elec} fixe durant 4 h.
- (2) Recherche de l'état stationnaire par mesure (moyennée sur 120 s) de la dérivée temporelle de la tension. L'étape (2) prend fin quand $\frac{dE}{dt} \leq 10^{-5} V \cdot s^{-1}$ ou au bout de 4 h.
- (3) Mesure du spectre d'impédance électrochimique au courant I avec une perturbation sinusoïdale d'amplitude $I_{SIE}^{RMS} = 0,05I$ (calculée par rapport en valeur RMS) aux fréquences $f = 10^4 Hz$ à $f = 10^{-2} Hz$. La définition des mesures est de 16-17 points par décade, pour un total de 100 points par spectre.
- (4) Polarisation des électrodes à une tension de 1,5 V assurant un courant d'électrolyse très faible en attendant la prochaine mesure. L'étape (4) devrait permettre de ne pas réduire les espèces oxydées du Nickel possiblement formées auparavant et donc de conserver l'état de surface. Des auteurs ont montré que pour de longues périodes d'électrolyse (24 h), l'imposition d'un courant faible mais non négligeable entre chaque production permettait de réduire les dégradations de l'électrolyseur induites durant les périodes d'arrêt [126].

Trois cas de figures sont observés lors de l'étape (2) et sont représentés sur la Figure 4.7. La Figure 4.7a montre l'évolution de la tension juste après la première étape, dans le cas d'un courant d'électrolyse $j_{moy} = 345 A/m^2$ et d'un nombre de Reynolds $Re_{D_h} = 333$. Ce cas correspond à la détermination de l'état stationnaire la plus rapide, *i.e.* 120 s où la tension ne varie pas (à l'échelle de la précision du potentiostat) durant l'acquisition de $\frac{dE}{dt}$. La Figure 4.7b obtenue à $j_{moy} = 690 A/m^2$ et $Re_{D_h} = 2.000$ montre une étape (2) ayant atteint sa durée maximum de 4 h. Du fait de la précision du potentiostat (0,2 mV), des sauts brusques de potentiel apparaissent et renvoient une valeur $\frac{dE}{dt} > 10^{-5} V/s$ alors que l'évolution moyenne sur 1000 s montre une très faible variation de potentiel $\frac{dE}{dt} < 10^{-6} V/s$.

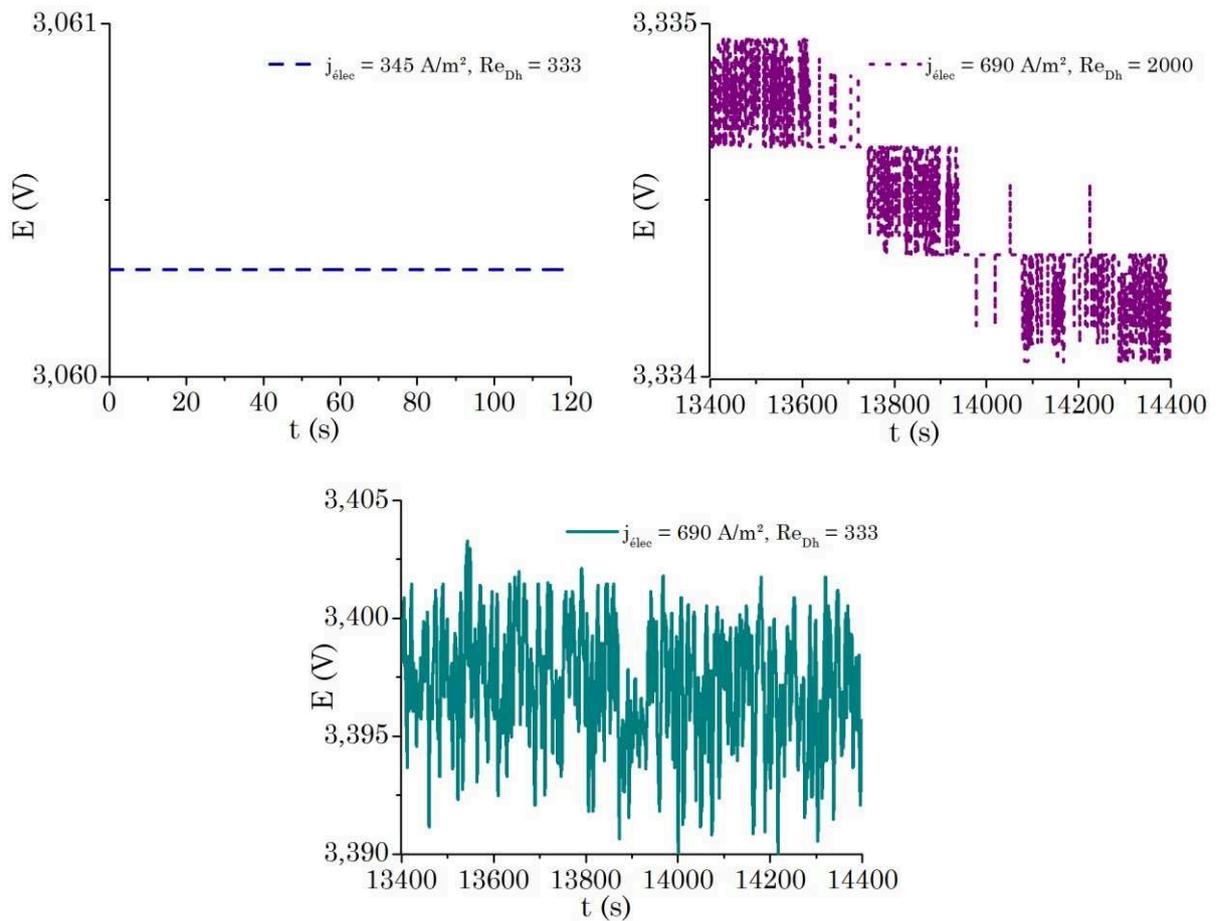


FIGURE 4.7 : Illustrations de 3 tendances d'évolution de la tension durant l'étape (2) du protocole de mesure d'impédance. **(a) en haut à gauche** : signal peu bruité, **(b) en haut à droite** : signal moyennement bruité et **(c) en bas** : signal fortement bruité.

Dans les cas représentés par les Figure 4.7a et Figure 4.7b, l'état stationnaire est atteint avant l'acquisition de le SIE avec un faible bruit de fond. Ceci permet l'obtention de spectres d'impédance suffisamment reproductibles et respectant les contraintes inhérentes aux systèmes linéaires. Les tests de Kronig-Kramers ont été effectués à l'aide de deux logiciels libres basés sur des méthodes validées dans la littérature, KKtest [127]–[129] et lin-KK [130], [131]. Trois spectres expérimentaux obtenus dans le cas $j_{moy} = 690 \text{ A/m}^2$ et $Re_{D_h} = 2.000$, séparés chacun par une période de repos d'une heure (étape (4)), sont présentés sur la Figure 4.8 :

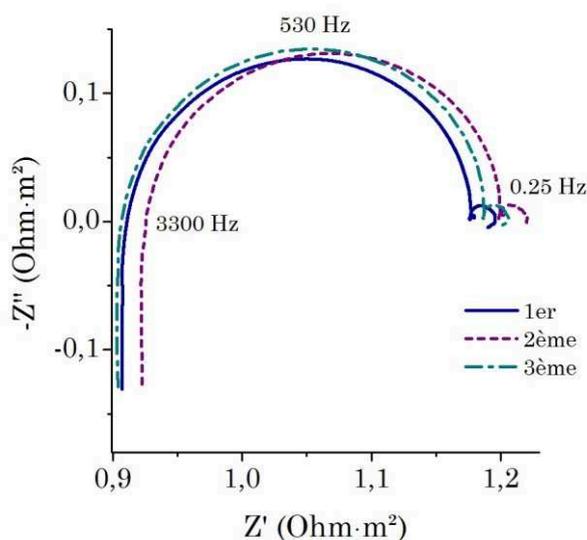


FIGURE 4.8 : Impédances expérimentales obtenues à $j_{\text{moy}} = 690 \text{ A/m}^2$ et $\text{Re}_{\text{Dh}} = 2.000$.

La représentation de l'impédance complexe sous forme de diagramme de Nyquist comme proposé sur la Figure 4.8 est la forme plus courante dans la littérature. Le diagramme de Nyquist en impédance électrochimique présente l'opposée de la partie imaginaire en ordonnée et la partie réelle en abscisse. Chaque point mesuré correspond à une fréquence d'excitation, avec les fréquences les plus élevées à gauche et les fréquences les plus faibles à droite. Les points d'intérêt sur ce diagramme sont dans le cas présent : premièrement le point haute fréquence (ici environ 3.300 Hz) dont la partie imaginaire est nulle et qui correspond à la résistance haute fréquence, ou plus simplement la résistance ohmique du système. La partie inductive (partie imaginaire positive) à très haute fréquence du spectre est généralement ignorée car elle ne dépend pas de l'électrochimie mais des câbles du circuit électrique. Deuxièmement, le demi-cercle dont le sommet est atteint à une fréquence moyenne (environ 530 Hz) correspond à l'impédance faradique, *i.e.* la contribution parallèle de la cinétique de réaction et du courant capacitif de la double couche. Si la valeur de $R_{tc}C_{dl}$, c'est-à-dire la résistance de transfert de charge multipliée par la capacité équivalente, est semblable pour les deux électrodes, alors les deux réactions forment un seul demi-cercle comme ici. Enfin, une petite boucle apparaît aux basses fréquences (sommet à $0,25 \text{ Hz}$). Nous démontrerons dans la suite que cet arc de cercle est l'impédance de bulles. Ici, il est possible de conclure que le protocole expérimental permet une reproductibilité satisfaisante pour une étude qualitative des impédances. En effet, les 3 courbes montrent quelques différences en termes de résistances ohmiques et d'amplitudes de l'impédance faradique, mais les formes sont globalement

respectées et notamment la proportion entre la boucle faradique et la boucle induite par les bulles.

Enfin, sur la Figure 4.7c qui représente les dernières 1.000 s de l'étape (2) du protocole dans le cas $j_{moy} = 690 A/m^2$ et $Re_{D_h} = 2.000$, il est très clair que le bruit de mesure est trop important et donc que le système ne peut pas être considéré comme stationnaire, c'est-à-dire que le spectre d'impédance à basse fréquence ne sera pas analysable. Ceci est vérifié par la mesure d'impédance dans ces conditions opératoires comme le montre la Figure 4.9 :

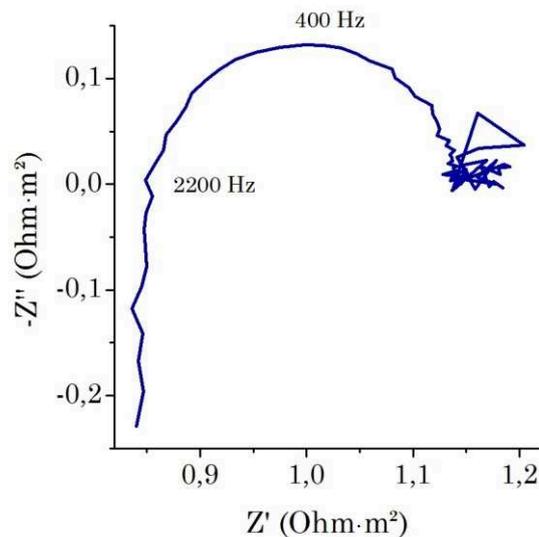


FIGURE 4.9 : Spectre d'impédance expérimental obtenu à $j_{moy} = 690 A/m^2$ et $Re_{D_h} = 333$.

Cette impédance correspond au cas expérimental où le débit injecté par la pompe (ici $1 L/min$) est inférieur au débit généré par les forces de flottabilité dans les panaches. Par conservation du débit, il y a alors un écoulement retour de l'électrolyte par le haut des électrodes, créant de très fortes perturbations et une déstructuration des panaches de bulles (avec notamment un retour d'inclusions gazeuses par le haut). Ces fortes perturbations spatiales et temporelles empêchent l'obtention d'un spectre « propre », comme le montre la Figure 4.9. Le test de Kronig-Kramers sur ces valeurs expérimentales montre aussi de très fortes erreurs, confirmant le fait qu'il n'y a pas de causalité entre les perturbations des panaches (dus à l'écoulement retour) et la perturbation sinusoïdale de courant imposée par la mesure.

Un protocole de mesure a été décrit dans cette partie dans le but d'assurer une bonne reproductibilité des résultats. L'analyse des spectres d'impédance mesurés par la méthode de Kronig-Kramers permet de vérifier que les contraintes mathématiques de la SIE (linéarité et

causalité) sont respectées. Il est donc désormais possible, par application systématique de ce protocole, de caractériser les milieux diphasiques par mesure d'impédance de manière relativement rigoureuse. Les résultats obtenus lors de ce travail sont présentés dans la partie suivante.

3.3. Résultats et exploitation

Les impédances ont dans chaque cas (densité de courant, débit d'électrolyte) été mesurées 3 fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats, comme montré précédemment dans la Figure 4.8. Mais par soucis de lisibilité et parce que seule l'analyse qualitative importe, une seule de ces mesures sera présentée pour chaque cas. Les paramètres électrochimiques tels que les coefficients de symétrie ϑ et la capacité de la double couche C_{dl} ont été calibrés lors d'une simulation pour correspondre au mieux au spectre mesuré, puis ont été gardés pour tous les autres cas, sachant que la résistance faradique (*i.e.* le diamètre du demi-cercle) est environ égale à $R_{Farad} = \frac{1}{\vartheta_{O,a} f_a j_{moy} S} + \frac{1}{\vartheta_{R,c} f_c j_{moy} S}$ et que la fréquence au sommet du demi-cercle est proportionnelle à $\frac{1}{R_{Farad} C_{dl}}$. De plus, afin de prendre en compte les pertes ohmiques non simulées (pertes du circuit externe, des connections, des électrodes), les courbes sont déplacées sur la partie réelle afin que les résistances haute fréquence coïncident. Cette calibration par rapport aux paramètres électrochimiques, qui ici ne sont pas d'un grand intérêt, permet ensuite d'étudier la partie du spectre liée à l'écoulement diphasique.

3.3.1. Dépendances à la densité de courant

En premier lieu, l'intérêt est porté sur l'influence de la densité de courant sur les impédances électrochimiques. 4 valeurs de courant ont été testées dans la gamme de l'appareil de mesure à débit d'électrolyte constant de $6 L/min$, correspondant au nombre de Reynolds limite du régime laminaire $Re_{D_h} = 2.000$. Les résultats de simulation (signe plus) par le modèle de mélange et les mesures (cercle) sont exposées dans la Figure 4.10 pour les densités de courant moyennes j_{moy} de $34,5 A/m^2$, $173 A/m^2$, $345 A/m^2$ et $690 A/m^2$. Dans les quatre cas, le demi-cercle correspondant à l'impédance faradique est en bon accord entre les mesures et les simulations. Toutes les simulations montrent aussi un demi-cercle plus petit à basse fréquence. Ce demi-cercle correspond à l'impédance de bulles $Z_\alpha(\omega)$ définie dans le modèle d'impédance (*cf.* sous-partie 2.2). Elle dépend directement des lois comportementales décrivant la dispersion du taux de vide. Comme cela avait été supposé, l'impédance de bulles est similaire aux impédances de diffusion telles que l'impédance de Warburg [121] ou de ses formes modifiées [40], [41]. Les lois de dispersion sont fortement dépendantes de la taille des

bulles, or celle-ci n'a pas été mesurée durant les expérimentations. Un rayon arbitraire $r = 80 \mu\text{m}$, conforme aux ordres de grandeurs des bulles en électrolyse alcaline, a donc été fixé afin d'assurer une bonne correspondance entre mesures et simulations dans le cas $j_{\text{moy}} = 690 \text{ A/m}^2$ présenté sur la Figure 4.10d. Ce rayon est conservé pour la simulation des autres cas. Bien qu'il ait été observé que les tailles de bulles varient en fonction de la densité de courant [50], il n'a pas semblé pertinent ici de spéculer plus que de raison sur ce paramètre. Le choix d'un rayon fixe a donc prévalu afin de faciliter les comparaisons entre chaque cas.

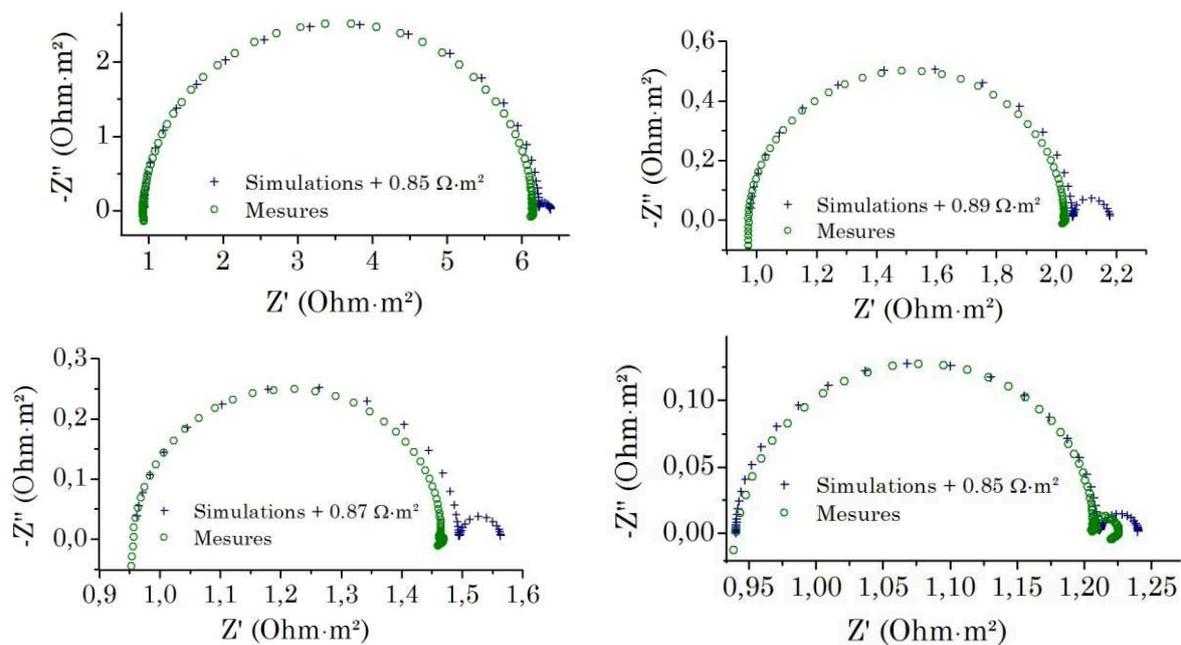


FIGURE 4.10 : Spectres d'impédance mesurés et simulés avec un écoulement à $Re_{Dh} = 2.000$. **(a) en haut à gauche** : $j_{\text{moy}} = 34,5 \text{ A/m}^2$, **(b) en haut à droite** : $j_{\text{moy}} = 173 \text{ A/m}^2$, **(c) en bas à gauche** : $j_{\text{moy}} = 345 \text{ A/m}^2$ et **(d) en bas à droite** : $j_{\text{moy}} = 690 \text{ A/m}^2$.

Les impédances mesurées montrent toutes une contribution basse fréquence supposément causée par la phase dispersée, mais mis à part dans le cas de la plus forte densité de courant, l'amplitude est bien inférieure à celle du spectre simulé. Afin de voir plus de détails, les mêmes données sont tracées mais seulement pour les basses fréquences dans la Figure 4.11. Toutes les séries de données ont été déplacées sur l'axe des abscisses pour être visibles dans une fenêtre restreinte. Ceci n'a pas d'importance dans le cas présent car la chute ohmique et l'impédance due à la cinétique électrochimique ne sont pas étudiées. Expérimentalement, les impédances de dispersion de bulles apparaissent assez clairement aux 3 densités de courant les plus élevées (triangle, cercle, signe plus), avec une fréquence au sommet du demi-cercle similaire dans les 3 cas ($\approx 0,3 \text{ Hz}$).

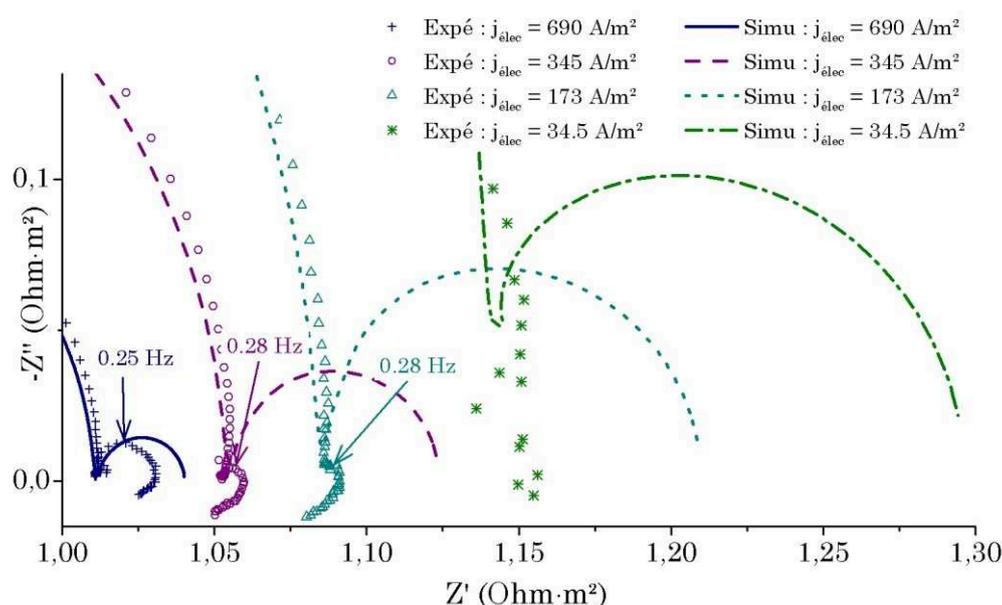


FIGURE 4.11 : Agrandissement sur les basses fréquences des impédances complexes mesurées et simulées. Les valeurs ont été déplacées sur l'axe des abscisses afin de rapprocher les différentes séries de données. Les fréquences au sommet des trois boucles capacitatives expérimentales sont indiquées.

En revanche, le signal à $j_{moy} = 34,5 \text{ A/m}^2$ (croix) laisse apparaître un certain bruit de mesure mais pas de signature claire en forme de demi-cercle. En plus des contributions capacitatives causées par les bulles, deux boucles inductives sont visibles expérimentalement, une première dans la zone intermédiaire entre l'impédance faradique et l'impédance de bulles, et le début d'une deuxième à très basse fréquence. La première de ces boucles est généralement attribuée à une instabilité de la mesure dans le cas d'un montage à deux électrodes (la contre électrode joue à la fois le rôle d'électrode de référence). La cause de la deuxième boucle (partie négative sur l'axe des imaginaires) inductive n'est pas clairement identifiée. Les boucles inductives à basses fréquences sont généralement expliquées dans la littérature par des mécanismes réactionnels multi-étapes avec production et consommation d'espèces intermédiaires adsorbées sur les sites catalytiques [132], [133]. C'est alors la compétition entre les sites libres et occupés en surface de catalyseur qui génèrent cette contribution négative sur le diagramme de Nyquist. Dans le cas présent, cette contribution pourrait être due à un mécanisme similaire de compétition pour des sites libres en surface, mais pour la phase dispersée (sites de nucléation par exemple). Cette hypothèse est étayée par le fait que la boucle inductive ne dépend presque pas de la densité de courant, mais dépend du débit d'électrolyte et par des travaux de collaborateurs émettant aussi l'hypothèse d'une boucle inductive liée à la production de gaz. Quoi qu'il en soit ces phénomènes ne sont pas

étudiés ici et mériteraient un travail supplémentaire pour être identifiés, dans le cas présent ils seront négligés sur les courbes expérimentales et ne seront pas simulés numériquement.

Les observations notables émanant de ces diagrammes concernent donc les boucles capacitives. Comme l'a montré la Figure 4.10d, la correspondance entre la simulation et la mesure à la plus haute densité de courant est relativement bonne. Les mesures présentées sur la Figure 4.11 montrent des contributions capacitives de même taille pour les valeurs $j_{moy} = 173 A/m^2$ (triangle) et $j_{moy} = 345 A/m^2$ (cercle), toutes deux plus petites par rapport au cas à $j_{moy} = 690 A/m^2$ (signe plus). La forme de ces contributions est un demi-cercle tronqué (convolué en partie avec l'impédance faradique). A l'inverse, les simulations effectuées montrent une évolution constante de l'impédance de bulles qui décroît avec la densité de courant. La présence d'une contribution plus grande à faible densité de courant peut paraître contre-intuitive étant donné que la production de bulles de gaz est plus faible, mais cela est normal dans ce modèle car l'impédance de diffusion est proportionnelle à la résistance faradique, qui elle-même augmente quand le courant diminue. C'est donc la réduction du demi-cercle aux densités de courant plus faibles dans les mesures expérimentales qui ne rentre pas dans le cadre de description du modèle. Ce comportement pourrait être expliqué par une modification des lois de dispersion de la phase dispersée, *e.g.* liée à un changement de régime d'écoulement dispersé, par rapport à la densité de courant élevée. Cette hypothèse est étayée par les résultats présentés dans les sous-parties suivantes.

3.3.2. Influence du débit d'électrolyte

La convection forcée de l'électrolyte a une importance cruciale dans l'évacuation de la phase dispersée et influe fortement sur les taux de vide moyens entre les électrodes ainsi que sur l'épaisseur du panache. En outre, la vitesse de convection du liquide rentre en compte dans l'équation (4.35) du modèle de mélange en spectroscopie. Tout naturellement, il a semblé intéressant d'observer l'impact du débit sur les impédances mesurées à différentes densités de courant. Pour cela, deux régimes supplémentaires à $Re_{D_h} = 333$ (laminaire) et $Re_{D_h} = 6.667$ (turbulent) ont été testés aux mêmes densités de courant que précédemment. Les observations sont les mêmes pour les 3 densités de courant les plus hautes tandis qu'aucun effet notable n'est apparu à $j_{moy} = 34,5 A/m^2$. Les résultats expérimentaux à $j_{moy} = 173 A/m^2$ sont présentés et comparés aux résultats de simulation dans la Figure 4.12.

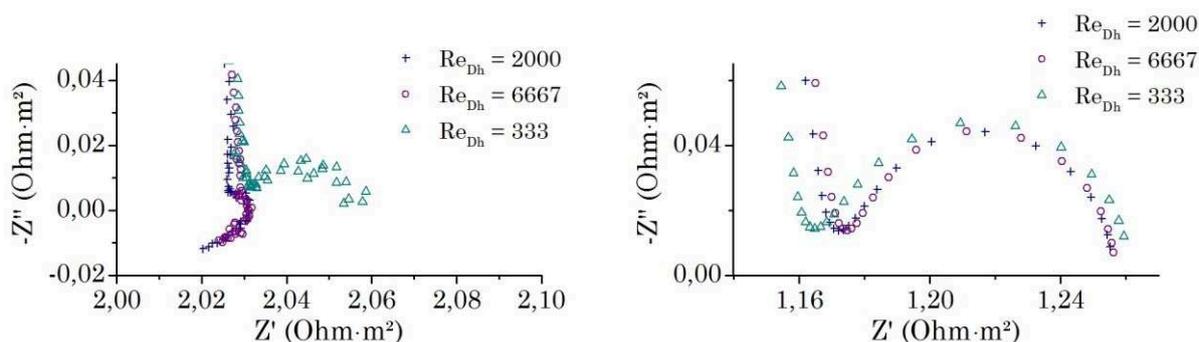


FIGURE 4.12 : Influence du débit d'électrolyte sur les impédances de bulles à $j_{moy} = 173 \text{ A/m}^2$, **(a) à gauche** : valeurs mesurées et **(b) à droite** : valeurs simulées. Les courbes ont été déplacées sur l'axe des réels pour faciliter la comparaison.

Les mesures réalisées et présentées sur la Figure 4.12a montrent que l'augmentation du débit jusqu'à $Re_{Dh} = 6.667$ (cercle) n'entraîne pas, ou peu, de modification de l'impédance. Ceci semble contre-intuitif d'une part car l'augmentation du débit améliore l'évacuation des bulles et d'autre part car le passage en régime faiblement turbulent crée des fluctuations de vitesses qui pourraient déstabiliser les panaches. Une première réponse peut être apportée à cela par la compréhension de la nature de l'impédance de bulles. Si celle-ci est effectivement causée par les lois de dispersion (équivalence avec la diffusion) dans les panaches, comme notre travail tend à le montrer, alors la convection par la phase continue ne doit pas avoir d'effet majeur sur cette impédance. Les simulations dévoilées sur la Figure 4.12b ne montrent ainsi pas (ou peu) d'effet de la convection sur l'impédance, quel que soit le débit d'électrolyte. La deuxième remarque est que la turbulence semble avoir peu d'effet très proche de la paroi. Ce point a été abordé au chapitre III dans le paragraphe la partie 5.2.3 sur l'étude des vitesses fluctuantes. On observe sur la Figure 3.18 que les RMS des vitesses sont faibles dans le panache de bulles et décroissent rapidement à l'approche de la paroi. Ces évolutions sont similaires à ce que l'on observe dans la turbulence monophasique [79]. La turbulence ne modifie donc probablement pas suffisamment l'écoulement dans les panaches pour que les lois de dispersion soient affectées.

Bien que l'effet de la convection sur les impédances de bulles semble négligeable, les mesures réalisées au débit le plus faible (triangle) révèlent une incidence sur le spectre d'impédance. Comme mentionné auparavant, la limitation du débit à 1 L/min , *i.e.* $Re_{Dh} = 333$, peut induire un écoulement retour d'électrolyte par le haut des électrodes, relativement faible à $j_{moy} = 173 \text{ A/m}^2$ et bien plus fort à $j_{moy} = 690 \text{ A/m}^2$. La répartition de la phase dispersée est aussi fortement modifiée, avec notamment la rencontre des deux panaches de

gaz et l'espace inter-électrode presque entièrement peuplé de bulles. L'impédance à basse fréquence est alors plus bruitée, bien que cela soit acceptable à $j_{moy} = 173 A/m^2$ et $j_{moy} = 345 A/m^2$, et la contribution capacitive semble former un demi-cercle plus gros comme cela est visible sur la Figure 4.12a. Etant donné que la réduction seule de la vitesse de convection ne peut expliquer la modification de l'impédance puisque cela a été montré par la simulation sur la Figure 4.12b, c'est donc possiblement que la loi de dispersion elle-même est modifiée dans ce régime d'écoulement.

Afin de compléter les observations expérimentales présentées jusqu'ici, la sensibilité du modèle à la taille des bulles et à la loi de dispersion est étudiée dans les sous-parties suivantes.

3.3.3. Sensibilité du modèle à la taille des bulles

Cela a été énoncé de nombreuses fois dans les chapitres précédents, la taille des bulles a un impact majeur sur leur dispersion depuis l'électrode jusqu'au centre du canal. Toutes les simulations d'impédance présentées jusqu'ici en comparaison des mesures expérimentales ont été effectuées avec une taille de bulle fixe quelles que soient les conditions opératoires (courant, débit) et quel que soit le gaz considéré. Les différences d'impédance entre modèle et expériences ont jusqu'à maintenant été imputées à la loi de dispersion, mais se pourrait-il qu'elles soient dues à une mauvaise évaluation du diamètre de bulles ? Dans le but d'apporter des éléments de réponse, plusieurs simulations ont été réalisées à $j_{moy} = 173 A/m^2$ et $Re_{D_h} = 2.000$ pour différentes tailles de bulles, puis comparées au cas de référence à $r = 80 \mu m$.

La Figure 4.13 présente la partie basse fréquence des impédances simulées pour un rayon de bulle unique $r = 15 \mu m$ (signe plus), $r = 80 \mu m$ (cercle), $r = 150 \mu m$ (triangle) et pour des bulles d'hydrogène et d'oxygène de rayons respectifs $r_{H_2} = 35 \mu m$ et $r_{O_2} = 70 \mu m$ (étoile), ces derniers correspondant aux tailles utilisées dans le chapitre II. L'évolution de l'impédance simulée par rapport à la taille des bulles n'est pas monotone. Il existe un diamètre pour lequel le demi-cercle capacitif est minimum, pour les diamètres supérieurs, l'impédance de bulles a tendance à être plus élevée toute en conservant une forme circulaire comme le montre la courbe obtenue à $r = 150 \mu m$. Pour les tailles inférieures, l'impédance de bulles augmente aussi mais avec une zone moins courbée au début, comme illustré à $r = 15 \mu m$.

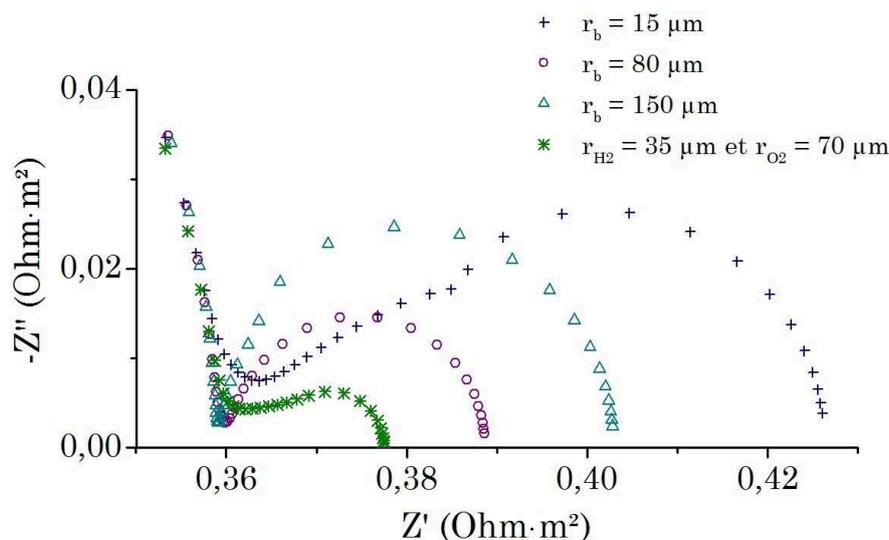


FIGURE 4.13 : Sensibilité à la taille des bulles de l'impédance simulée à $j_{moy} = 173 \text{ A/m}^2$ et $Re_{Dh} = 2.000$, dans les basses fréquences.

Ces observations sont cohérentes avec le modèle qui utilise une vitesse relative, *i.e.* un terme de dispersion, composée de plusieurs contributions (diffusion hydrodynamique, induite par le cisaillement, migration, *lift*). Ces différents mécanismes ont une amplitude variable en fonction des paramètres d'écoulement tels que le diamètre de bulles, comme cela a été montré dans le chapitre II. Il est donc normal que la taille de bulles, en modifiant l'amplitude des contributions de la vitesse relative, modifie la réponse en impédance.

Le dernier résultat, plus surprenant, concerne l'impédance simulée lorsque les bulles d'hydrogène et d'oxygène sont de tailles fortement différentes. Le cas $r_{H_2} = 35 \mu m$ et $r_{O_2} = 70 \mu m$ est présenté ici mais le même comportement a été observé à $r_{H_2} = 15 \mu m$ et $r_{O_2} = 90 \mu m$. L'impédance de bulles est plus faible dans le cas où les bulles sont différentes aux deux électrodes que dans le cas où toutes les bulles sont petites, *e.g.* $r = r_{H_2} = 35 \mu m$, ou dans le cas où toutes les bulles sont grandes, *e.g.* $r = r_{H_2} = 70 \mu m$. Cet effet est simplement observé ici sans tentative d'explication, mais dévoile que la complexité d'analyse du problème est plus grande dans le cas où les tailles de bulles sont variables.

Les simulations présentées montrent que le modèle de SIE est fortement dépendant à la taille des bulles. Cependant, au vu des évolutions des impédances de bulles en fonction du diamètre, ce paramètre seul ne peut expliquer la différence observée entre les spectres simulés et les spectres mesurés aux densités de courant $j_{moy} = 173 \text{ A/m}^2$ et $j_{moy} = 345 \text{ A/m}^2$. Si l'incertitude sur les paramètres opérationnels de l'électrolyse n'est pas la cause de cette

différence, alors il est possible de supposer que le modèle de mélange (qui est à l'origine du modèle d'impédance) n'est pas adapté à toute la gamme d'intensité explorée. Cette observation fait aussi écho aux résultats du chapitre précédent ayant mis en évidence une divergence des résultats de la DNS et du modèle homogène en termes de taux de vide pour les « faibles » flux de gaz. Nous allons donc nous intéresser à cet aspect en étudiant la sensibilité de l'impédance au terme U_r de vitesse relative.

3.3.4. Sensibilité au terme de vitesse relative

Le modèle de mélange mis en place par Wedin et Dahlkild [43] et utilisé dans ce travail se base sur une vitesse relative pour décrire le déplacement de la phase dispersée au sein du mélange diphasique. Les auteurs ont pris le soin de prendre en compte toutes les interactions, qu'elles soient entre bulle et liquide (vitesse de Stokes, *lift*) ou des bulles entre elles (collisions), et de les concaténer dans le terme de vitesse relative. Pour cela, ils ont utilisé différents résultats semi-empiriques de la littérature qu'ils ont exprimés sous forme de vitesses superficielles, puis sommés. Ce modèle semi-empirique a montré une bonne efficacité pour simuler les évolutions moyennes de certains écoulements diphasiques, mais il est raisonnable de douter quant à sa précision à l'échelle très locale (interface électrode/électrolyte) notamment suite à la comparaison avec les résultats de la DNS. Comme pour tout modèle empirique, les paramètres de la loi de dispersion ont été obtenus avec plus ou moins de précision dans une gamme d'expérimentation donnée, c'est le cas notamment des coefficients f , β et κ fonctions du taux de vide, ou encore du coefficient de diffusion hydrodynamique \mathcal{D} dont Dahlkild donne seulement l'ordre de grandeur [51]. De plus, certains choix peuvent être discutés, tels que l'application de la *hindering function* f à la vitesse de Saffman ou encore l'addition des termes de diffusion hydrodynamique et de diffusion induite par cisaillement (le premier étant probablement inclus dans le deuxième). Pour toutes ces raisons, il peut être intéressant de voir l'influence des paramètres empiriques sur les impédances simulées. Il est clair que n'importe quelle modification de la vitesse relative impacte directement l'impédance de bulles, mais les résultats présentés sur la Figure 4.14 se concentrent sur le terme de diffusion hydrodynamique et sur la valeur du coefficient de diffusion \mathcal{D}_\perp .

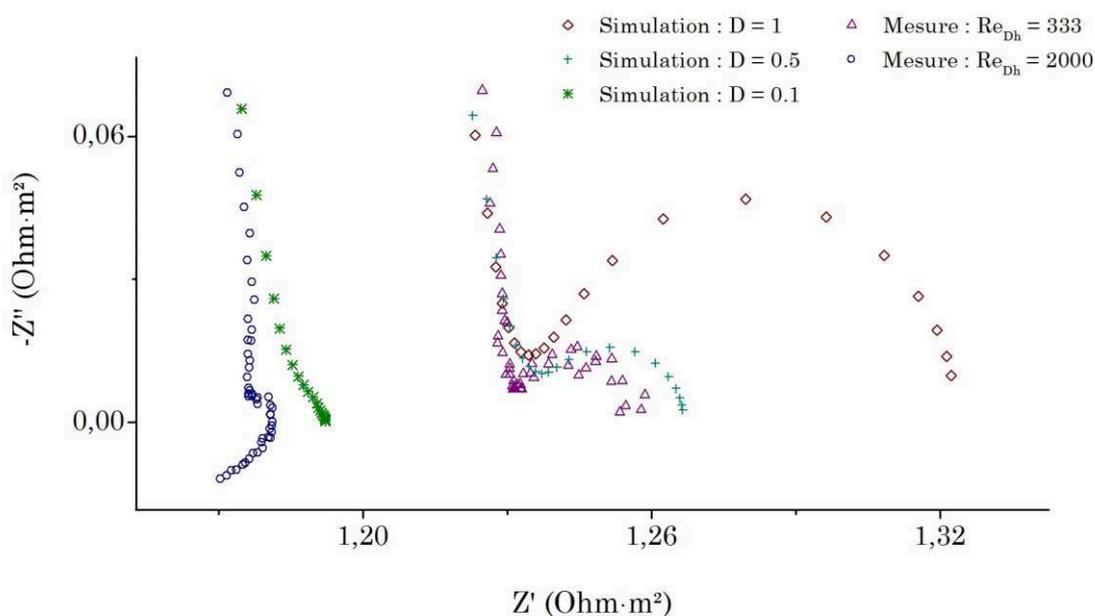


FIGURE 4.14 : Sensibilité à la formulation du terme de vitesse relative de l'impédance simulée à $j_{\text{moy}} = 173 \text{ A/m}^2$ et $Re_{D_h} = 2.000$, dans les basses fréquences. Ici, seule la valeur du coefficient de diffusion \mathcal{D}_\perp est étudiée. Les résultats d'expériences présentés dans la sous-partie 3.3.2 sont montrés à titre de comparaison.

Le cas de référence correspond à la valeur $\mathcal{D}_\perp = 1$ (losange) et la simulation expose une contribution capacitive plus grande que les observations expérimentales à $Re_{D_h} = 2.000$ (cercle) et $Re_{D_h} = 333$ (triangle). Lorsque la valeur de \mathcal{D}_\perp diminue, le demi-cercle diminue très rapidement de taille. Pour un coefficient $\mathcal{D}_\perp = 0,5$ (signe plus) par exemple, le demi-cercle est très proche de la mesure à faible débit et pour $\mathcal{D}_\perp = 0,1$, la contribution des bulles tend à fortement diminuer et est « noyée » en partie dans l'impédance faradique, ce qui se rapproche des mesures à $Re_{D_h} = 2.000$ et $Re_{D_h} = 6.667$.

Les impédances simulées dépendent donc très fortement de la vitesse relative et notamment de paramètres tels que le \mathcal{D}_\perp qui peuvent être soumis à de fortes imprécisions et qui ne sont pas génériques du fait de leur caractère empirique. Ces derniers résultats confirment de nouveau que l'impédance électrochimique à basse fréquence en milieu diphasique dépend directement du terme de dispersion des bulles, et que celui-ci n'est probablement pas constant selon les conditions opératoires.

3.4. Ouverture

Les mesures présentées dans la partie 3 donnent un aperçu des possibilités qu'offre la spectroscopie d'impédance électrochimique pour la caractérisation des écoulements

diphasiques. Au fur et à mesure de l'avancement de cette thèse, la vision initiale qu'une meilleure connaissance de la mécanique permet de mieux contrôler l'électrochimie est apparue plus anecdotique. A l'inverse, ce travail a été l'opportunité de montrer que l'électrochimie pourrait servir d'outil à l'étude de la mécanique des fluides diphasique. Ce travail mériterait d'être continué sur la base d'un nouveau dispositif expérimental et voici quelques suggestions sur les choix de conception qui semblent pertinents pour la suite.

- Il serait judicieux de réduire la longueur des électrodes pour permettre d'avoir accès à une plus grande gamme de densités de courant avec le même matériel (limité à un courant net de 20 A). De plus, cela faciliterait la simulation en diminuant la taille du domaine de calcul et pourrait permettre d'utiliser la DNS sur une machine de calcul standard dans un temps acceptable, ce qui n'était pas le cas avec l'expérience présentée ici. Les 3 approches couplées (expérimentale, modèle de mélange et DNS) ont prouvé qu'elles pouvaient apporter des réponses complémentaires et il sera intéressant de continuer à confronter les résultats de ces méthodes.
- La mise en place d'un système de mesure de la taille des bulles, par capture visuelle et traitement d'image par exemple, est primordiale pour abaisser le degré de liberté du problème. Comme l'a montré la sous-partie Figure 4.13, l'impédance simulée dépend très fortement du rayon des bulles et tant que ce paramètre reste méconnu, cela empêche l'étude des lois de dispersion. Il paraît important de mettre l'accent sur cet aspect afin de proposer un modèle plus général et plus fiable pour l'écoulement diphasique.
- La mesure de la répartition du taux de vide, par une nappe laser par exemple, serait aussi un moyen efficace de contrôler la dispersion des panaches et de comparer les résultats expérimentaux et les simulations.
- Les mesures à 3 électrodes qui étaient prévues dans ce travail de thèse n'ont pu être menées à bout. Il est primordial de mettre en place cette méthode par l'ajout d'une électrode de référence dans le canal. Il sera alors possible de mesurer l'impédance d'une seule électrode à la fois et donc de ne pas cumuler les mécanismes existant aux deux interfaces. L'analyse des spectres d'impédance sera alors grandement facilitée d'une part car il sera possible de mesurer l'impédance de l'électrode la plus stable (probablement la cathode) et d'autre part car il n'y aura qu'une seule espèce de gaz étudiée et donc moins de variabilité dans les tailles de bulles

- Pour améliorer la stabilité du système, plusieurs pistes sont envisageables. La formation d'une espèce stable en surface telle que le NiOOH pourrait stabiliser l'anode [134]. L'utilisation d'un électrolyte moins concentré et donc moins agressif pourrait faciliter l'étanchéité des électrodes et limiter les dégradations (corrosion des câbles notamment). Un contrôle de la température de l'électrolyte permettrait aussi de s'affranchir de ce degré de liberté, les expériences prenant place sur de longues périodes, elles peuvent facilement être soumises à des fluctuations (température ambiante, enthalpie de réaction, entropie de la pompe).
- Il serait intéressant de faire varier la taille de bulles en modifiant la concentration en potasse, par l'ajout de surfactants ou par la modification de l'état de surface des électrodes (polissage).
- Enfin, d'autres tests de validation des impédances expérimentales sont nécessaires pour la fiabilité des résultats. Le test de Kronig-Kramers est très efficace pour vérifier le respect de la condition de causalité, mais beaucoup moins pour la linéarité (hypothèse des petites variations). Il faudrait donc vérifier la reproductibilité des observations en faisant varier l'amplitude du signal de perturbation et s'assurer que les résultats sont les mêmes en mode galvanostatique et en mode potentiostatique.

Toutes ces recommandations émanent de l'expérience acquise et des observations faites durant cette thèse, il y aurait probablement bon nombre d'aspects intéressants à étudier en plus de ceux proposés.

4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

Ce dernier chapitre synthétise le travail de thèse réalisé en faisant le lien entre le modèle homogène et la DNS par une méthode expérimentale. Une des conclusions majeures est que l'électrochimie peut servir d'outil à l'étude de la mécanique des fluides en offrant un moyen simple de production de la phase dispersée et dans le même temps une méthode de caractérisation des écoulements. La spectroscopie d'impédance électrochimique s'est révélée très intéressante dans cette optique à partir du moment où le modèle est clairement formulé. L'utilisation des basses fréquences pour la caractérisation de la phase dispersée est originale et apporte des informations difficiles à acquérir par d'autres moyens expérimentaux. Plusieurs résultats contre-intuitifs ont aussi apporté des clés de compréhension sur le couplage entre SIE et écoulements diphasiques. L'impédance ne peut, par exemple, pas donner d'information sur le taux de recouvrement mais permet une étude directe des lois de dispersions au sein du

panache, ce qui n'était pas initialement évident. La modification de la convection forcée n'impacte pas les impédances directement mais pourrait engendrer différents régimes d'écoulement de bulles qui eux sont visibles par SIE. Enfin, la variabilité des tailles de bulles complexifie grandement l'analyse de l'impédance et devrait donc être évitée.

En définitive, ce travail expérimental a surtout été l'occasion de « dégrossir » le problème, c'est-à-dire d'identifier les difficultés (au niveau du dimensionnement, du montage, du protocole) et de mettre en évidence les possibilités des mesures électrochimiques. La continuation de cette étude, toujours en lien avec les méthodes numériques, permettra c'est certain de mieux comprendre les écoulements de bulles.

Conclusion générale

Ce travail de recherche a porté sur l'étude numérique et expérimentale des écoulements à bulles dispersées, dans un dispositif d'électrolyse alcaline en canal vertical. La configuration adoptée a permis d'étudier le développement des panaches sous l'effet des interactions au sein de la phase dispersée et des forces de flottabilité. La singularité de ce travail a été d'aborder la problématique par 3 approches différentes. La modélisation numérique des écoulements, qui a formé le socle principal de cette étude, a pu être effectuée selon une approche moyennée (macroscopique) et une approche locale (microscopique). Les résultats et conclusions du travail numérique ont ensuite été confrontés à une approche expérimentale.

Le chapitre II de ce manuscrit a décrit la modélisation des écoulements selon l'approche moyennée. Un modèle de mélange a montré une bonne efficacité pour la simulation d'électrolyse en convection libre et en convection forcée. Les lois de comportement décrivant la dispersion des bulles ont été étudiées ainsi que leur effet sur l'évolution des panaches. Un modèle de couche limite a pu être dérivé du modèle de mélange et deux nombres adimensionnels, $R\alpha_{f,h} = \frac{\nu_c U_g h^5}{r^6 L_x g}$ et $Pr_\alpha = \frac{\nu_c}{K_\alpha}$, ont été créés. Cette méthode a permis d'isoler les paramètres influents du procédé et de définir des lois de tendances pour l'évolution des panaches.

L'approche locale a été développée dans le chapitre III avec la Simulation Numérique Directe (DNS) d'un modèle *Eulérien-Lagrangien*. Pour la première fois, le couplage quadrilatéral a été pris en compte dans la résolution de la dynamique des bulles et de leurs interactions avec les parois et le liquide. Des simulations d'électrolyse à l'échelle laboratoire ont pu être effectuées pour des nombres de bulles importants (jusqu'à 45.000), sur une machine de calcul standard, grâce à la parallélisation du code de calcul. Les deux approches numériques ont pu être comparées et ont montré une bonne cohérence dans la simulation de résultats expérimentaux de la littérature. Les différences de modélisation de la phase

dispersée, *i.e.* l'utilisation d'un flux relatif, d'une part, et la simulation directe des collisions, d'autre part, ont aussi été étudiées. Bien que dans certains cas les taux de vide simulés par les deux approches soient très similaires, on remarque tout de même des différences fondamentales dans d'autres cas. La DNS permet de calculer des grandeurs locales telles que les vitesses fluctuantes et la distribution microscopique du taux de vide, inaccessibles avec un modèle moyenné. Ainsi, les résultats de la DNS mettent en relief les résultats du modèle de mélange. L'utilisation couplée des deux méthodes pourraient permettre d'affiner les lois de comportements dans le futur. L'aspect microscopique révélé par la DNS peut être traité statistiquement pour améliorer les formulations moyennées du modèle de mélange. A l'inverse, le modèle de mélange permet de questionner les hypothèses du modèle *Eulérien-Lagrangien* quant à la représentation de la phase dispersée (volume des sphères, modification de la traînée et de la viscosité dans le panache...).

La dernière partie de cette thèse, présentée dans le chapitre IV, a été dédiée l'étude expérimentale de l'électrolyse alcaline. Ce procédé électrochimique s'est révélé être un excellent outil pour étudier expérimentalement les écoulements à bulles dispersées du fait de sa simplicité, du contrôle précis des flux de gaz et de la faible taille des bulles générées. Le couplage entre l'électrochimie et l'écoulement dispersé a aussi permis de mettre en place une technique de caractérisation originale de la phase dispersée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). La définition rigoureuse d'un modèle d'impédance à partir du modèle de mélange permet de valider (ou non) expérimentalement les lois de comportement décrivant le flux relatif de la phase dispersée.

Au final, l'étude du problème par les 3 approches complémentaires est une réelle avancée. Cette démarche permet de recroiser les résultats et apporte de nouvelles informations, participant ainsi à l'amélioration de la compréhension des phénomènes complexes de la mécanique des fluides diphasiques. Tous les outils mis en place lors de cette thèse laissent entrevoir de nombreuses possibilités pour poursuivre dans le futur l'étude des écoulements à bulles.

Bibliographie

- [1] C. Boyer, A.-M. Duquenne, and G. Wild, “Measuring techniques in gas–liquid and gas–liquid–solid reactors,” *Chemical Engineering Science*, vol. 57, no. 16, pp. 3185–3215, août 2002.
- [2] S. Lilley, “‘Nicholson’s Journal’ (1797–1813),” *Annals of Science*, vol. 6, no. 1, pp. 78–101, 1948.
- [3] H. Davy, “Electro-chemical researches, on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on the amalgam procured from ammonia,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 98, pp. 333–370, 1808.
- [4] W. T. Brande and W. J. MacNeven, *A manual of chemistry: containing the principal facts of the science, arranged in the order in which they are discussed and illustrated in the lectures at the Royal institution of Great Britain*. Long, 1821.
- [5] M. Faraday, “Experimental researches in electricity. seventh series,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 124, pp. 77–122, 1834.
- [6] C. Matteucci, “Sur la force électro-chimique de la pile,” *Annales de chimie et de physique*, vol. 58, pp. 75–80, 1835.
- [7] W. Crookes, *The Chemical News and Journal of Industrial Science; with which is Incorporated the “Chemical Gazette.”: A Journal of Practical Chemistry in All Its Applications to Pharmacy, Arts and Manufactures*, vol. 21. Chemical news office, 1870.
- [8] H. Moissan, “Action d’un courant électrique sur l’acide fluorhydrique anhydre,” *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences*, vol. 102, pp. 1543–1544, 1886.
- [9] C. M. Hall, “Process of reducing aluminium from its fluoride salts by electrolysis,” 400664, Jul-1886.
- [10] P. L. T. Héroult, “Procédé électrolytique pour la préparation de l’aluminium,” 175711.
- [11] H. Y. Castner, “Process of and experimental apparatus for electrolytic decomposition of alkaline salts,” 528322, Oct-1894.
- [12] P. Morel and others, “Histoire technique de la production d’aluminium,” *Presses Universitaires de Grenoble*, 1992.
- [13] A. F. Ghoniem, “Needs, resources and climate change: clean and efficient conversion technologies,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, no. 1, pp. 15–51, 2011.
- [14] É. Chassaing, “Alliages électrodéposés,” *Techniques de l’ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux*, vol. base documentaire : TIB359DUO., no. ref. article : m1620, 2017.

- [15] F. Nicolas, “Fluor,” *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie*, vol. base documentaire : TIB319DUO., no. ref. article : j6325, 2017.
- [16] C. Brussieux, “Cellules électrochimiques produisant du gaz : suivi de l'électrolyse par émission acoustique et effets de la mouillabilité des électrodes sur le flux des charges électriques,” PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2011.
- [17] A. J. Bard, L. R. Faulkner, and others, “Fundamentals and applications,” *Electrochemical Methods, 2nd ed.*; Wiley: New York, 2001.
- [18] J. Aicart, “Modeling and experimental validation of high temperature steam and carbon dioxide co-electrolysis,” phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2014.
- [19] A. Bejan, *Convection heat Transfer, 3rd Ed.* Wiley India Pvt. Limited, 2006.
- [20] M. Faraday, “Experimental researches in electricity. fifth series,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 123, pp. 675–710, 1833.
- [21] “Casson et Johnson - 2002 - Small voltage electrocapillary flows in the presen.pdf.”
- [22] M. Ishii and T. Hibiki, *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*. New York, NY: Springer New York, 2011.
- [23] M. Ishii, “Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow,” *NASA STI/Recon Technical Report A*, vol. 75, p. 29657, 1975.
- [24] A. Loisy, “Direct numerical simulation of bubbly flows : coupling with scalar transport and turbulence,” PhD Thesis, Université de Lyon, 2016.
- [25] G. Tryggvason *et al.*, “A Front-Tracking Method for the Computations of Multiphase Flow,” *Journal of Computational Physics*, vol. 169, no. 2, pp. 708–759, mai 2001.
- [26] B. Bunner and G. Tryggvason, “Effect of bubble deformation on the properties of bubbly flows,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 495, pp. 77–118, 2003.
- [27] T.-W. Pan, D. Joseph, R. Bai, R. Glowinski, and V. Sarin, “Fluidization of 1204 spheres: simulation and experiment,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 451, pp. 169–191, 2002.
- [28] T. Nierhaus, D. Vanden Abeele, and H. Deconinck, “Direct numerical simulation of bubbly flow in the turbulent boundary layer of a horizontal parallel plate electrochemical reactor,” *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 28, no. 4, pp. 542–551, Aug. 2007.
- [29] S. Lain, D. Bröder, M. Sommerfeld, and M. F. Göz, “Modelling hydrodynamics and turbulence in a bubble column using the Euler–Lagrange procedure,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 28, no. 8, pp. 1381–1407, août 2002.
- [30] O. A. Druzhinin and S. E. Elghobashi, “Direct numerical simulation of a three-dimensional spatially developing bubble-laden mixing layer with two-way coupling,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 429, pp. 23–61, février 2001.
- [31] T. H. V. D. Berg, S. Luther, I. M. Mazzitelli, J. M. Rensen, F. Toschi, and D. Lohse, “Turbulent bubbly flow,” *Journal of Turbulence*, vol. 7, p. N14, Jan. 2006.
- [32] M. Boivin, O. Simonin, and K. D. Squires, “Direct numerical simulation of turbulence modulation by particles in isotropic turbulence,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 375, pp. 235–263, 1998.
- [33] I. M. Mazzitelli, D. Lohse, and F. Toschi, “The effect of microbubbles on developed turbulence,” *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 15, no. 1, pp. L5–L8, Jan. 2003.
- [34] M. Alletto and M. Breuer, “One-way, two-way and four-way coupled LES predictions of a particle-laden turbulent flow at high mass loading downstream of a confined bluff body,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 45, pp. 70–90, Oct. 2012.
- [35] M. W. Vance, K. D. Squires, and O. Simonin, “Properties of the particle velocity field in gas-solid turbulent channel flow,” *Physics of Fluids*, vol. 18, no. 6, p. 063302, Jun. 2006.

- [36] D. A. Drew, "Mathematical modeling of two-phase flow," *Annual review of fluid mechanics*, vol. 15, no. 1, pp. 261–291, 1983.
- [37] M. Bruder, G. Bloch, and T. Sattelmayer, "Critical Heat Flux in Flow Boiling—Review of the Current Understanding and Experimental Approaches," *Heat Transfer Engineering*, vol. 38, no. 3, pp. 347–360, Feb. 2017.
- [38] H. Riegel, J. Mitrovic, and K. Stephan, "Role of mass transfer on hydrogen evolution in aqueous media," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, no. 1, pp. 10–17, Jan. 1998.
- [39] T. J. VanderNoot, "Limitations in the analysis of ac impedance data with poorly separated faradaic and diffusional processes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 300, no. 1, pp. 199–210, Feb. 1991.
- [40] J. Bisquert and A. Compte, "Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, no. 1, pp. 112–120, Feb. 2001.
- [41] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, and P. R. Bueno, "Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, no. 2, pp. 152–163, Oct. 1999.
- [42] C. Deslouis, I. Epelboin, M. Keddam, and J. C. Lestrade, "Impedance de diffusion d'un disque tournant en regime hydrodynamique laminaire. Etude experimentale et comparaison avec le modele de nernst," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 28, no. 1, pp. 57–63, Nov. 1970.
- [43] R. Wedin and A. A. Dahlkild, "On the Transport of Small Bubbles under Developing Channel Flow in a Buoyant Gas-Evolving Electrochemical Cell," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 23, pp. 5228–5233, Nov. 2001.
- [44] S. M. Ghiaasiaan, *Two-phase flow, boiling and condensation in conventional and miniature systems*. New York: Cambridge University Press, 2008.
- [45] E. Climent and J. Magnaudet, "Large-Scale Simulations of Bubble-Induced Convection in a Liquid Layer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 24, pp. 4827–4830, juin 1999.
- [46] M. C. Ruzicka and N. H. Thomas, "Buoyancy-driven instability of bubbly layers: analogy with thermal convection," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 29, no. 2, pp. 249–270, février 2003.
- [47] K. Iga and R. Kimura, "Convection driven by collective buoyancy of microbubbles," *Fluid Dynamics Research*, vol. 39, no. 1–3, pp. 68–97, Jan. 2007.
- [48] H. Vogt, "Heat transfer in boiling and mass transfer in gas evolution at electrodes – The analogy and its limits," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 59, pp. 191–197, avril 2013.
- [49] M. Ishii and N. Zuber, "Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows," *AIChE Journal*, vol. 25, no. 5, pp. 843–855, 1979.
- [50] L. J. J. Janssen, C. W. M. P. Sillen, E. Barendrecht, and S. J. D. van Stralen, "Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution," *Electrochimica Acta*, vol. 29, no. 5, pp. 633–642, mai 1984.
- [51] A. A. Dahlkild, "Modelling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 428, pp. 249–272, 2001.
- [52] H. Nicolai, B. Herzhaft, E. J. Hinch, L. Oger, and E. Guazzelli, "Particle velocity fluctuations and hydrodynamic self-diffusion of sedimenting non-Brownian spheres," *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 7, no. 1, pp. 12–23, Jan. 1995.
- [53] P. G. Saffman, "The lift on a small sphere in a slow shear flow," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 22, no. 02, pp. 385–400, 1965.

- [54] D. Leighton and A. Acrivos, "Measurement of shear-induced self-diffusion in concentrated suspensions of spheres," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 177, pp. 109–131, 1987.
- [55] U. Schaflinger, "Centrifugal separation of a mixture," *Fluid Dynamics Research*, vol. 6, no. 5–6, pp. 213–249, décembre 1990.
- [56] X. Yin and D. L. Koch, "Hindered settling velocity and microstructure in suspensions of solid spheres with moderate Reynolds numbers," *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 19, no. 9, p. 093302, Sep. 2007.
- [57] W. Zaki and J. Richardson, "Sedimentation and fluidisation: Part I," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, vol. 32, pp. 35–53, 1954.
- [58] G. K. Batchelor, "Sedimentation in a dilute dispersion of spheres," *Journal of Fluid Mechanics*, Mar-1972. .
- [59] J. M. Ham and G. M. Homsy, "Hindered settling and hydrodynamic dispersion in quiescent sedimenting suspensions," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 14, no. 5, pp. 533–546, Sep. 1988.
- [60] D. Leighton and A. Acrivos, "Viscous resuspension," *Chemical Engineering Science*, vol. 41, no. 6, pp. 1377–1384, Jan. 1986.
- [61] D. Leighton and A. Acrivos, "The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 181, pp. 415–439, 1987.
- [62] U. Schaflinger, "Laminar Transport of Solid Particles Suspended in Liquids," pp. 161–185, 1996.
- [63] A. Lasia and A. Rami, "Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 294, no. 1–2, pp. 123–141, Nov. 1990.
- [64] L. Sigrist, O. Dossenbach, and N. Ibl, "On the conductivity and void fraction of gas dispersions in electrolyte solutions," *J Appl Electrochem*, vol. 10, no. 2, pp. 223–228, Mar. 1980.
- [65] P. Boissonneau and P. Byrne, "An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, no. 7, pp. 767–775, Jul. 2000.
- [66] B. Oesterlé, "Ecoulements multiphasiques," *Hermès-Lavoisier, Paris*, 2006.
- [67] T. Isono, "Density, Viscosity, and Electrolytic Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions at Several Temperatures. Alkaline-Earth Chlorides, LaCl_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaBr , KNO_3 , KBr , and $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$," 1984.
- [68] A.-M. Dalbert, F. Penot, and J.-L. Peube, "Convection naturelle laminaire dans un canal vertical chauffé a flux constant," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 24, no. 9, pp. 1463–1473, Sep. 1981.
- [69] Z. D. Wei *et al.*, "Water electrolysis on carbon electrodes enhanced by surfactant," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 3323–3329, février 2007.
- [70] J. Jiménez, "Computing high-Reynolds-number turbulence: will simulations ever replace experiments?," *Journal of Turbulence*, vol. 4, no. 22, pp. 1–14, 2003.
- [71] E. Delnoij, F. A. Lammers, J. A. M. Kuipers, and W. P. M. van Swaaij, "Dynamic simulation of dispersed gas-liquid two-phase flow using a discrete bubble model," *Chemical Engineering Science*, vol. 52, no. 9, pp. 1429–1458, mai 1997.
- [72] A. Esmaeeli and G. Tryggvason, "Direct numerical simulations of bubbly flows Part 2. Moderate Reynolds number arrays," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 385, pp. 325–358, avril 1999.
- [73] J. Lu, S. Biswas, and G. Tryggvason, "A DNS study of laminar bubbly flows in a vertical channel," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 32, no. 6, pp. 643–660, juin 2006.

- [74] K. D. Squires and J. K. Eaton, “Particle response and turbulence modification in isotropic turbulence,” *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics (1989-1993)*, vol. 2, no. 7, pp. 1191–1203, Jul. 1990.
- [75] H. Nasr, G. Ahmadi, and J. B. McLaughlin, “A DNS study of effects of particle–particle collisions and two-way coupling on particle deposition and phasic fluctuations,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 640, pp. 507–536, décembre 2009.
- [76] M. Alletto and M. Breuer, “One-way, two-way and four-way coupled LES predictions of a particle-laden turbulent flow at high mass loading downstream of a confined bluff body,” vol. 45, pp. 70–90, 2012.
- [77] S. Lain, M. Sommerfeld, and J. Kussin, “Experimental studies and modelling of four-way coupling in particle-laden horizontal channel flow,” *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 23, no. 5, pp. 647–656, Oct. 2002.
- [78] B. P. B. Hoomans, J. A. M. Kuipers, W. J. Briels, and W. P. M. van Swaaij, “Discrete particle simulation of bubble and slug formation in a two-dimensional gas-fluidised bed: A hard-sphere approach,” *Chemical Engineering Science*, vol. 51, no. 1, pp. 99–118, Jan. 1996.
- [79] F. Bauer, “Transport et production dans les écoulements turbulents de paroi à des nombres de Reynolds modérés,” Thèse doctorale, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [80] T. Miyauchi, M. Tanahashi, and M. Suzuki, “Inflow and Outflow Boundary Conditions for Direct Numerical Simulations,” *JSME International Journal Series B*, vol. 39, no. 2, pp. 305–314, 1996.
- [81] M. R. Maxey and J. J. Riley, “Equation of motion for a small rigid sphere in a nonuniform flow,” *Physics of Fluids (1958-1988)*, vol. 26, no. 4, pp. 883–889, Apr. 1983.
- [82] R. Gatignol, “The Faxén formulas for a rigid particle in an unsteady non-uniform Stokes-flow,” *Journal de Mécanique théorique et appliquée*, vol. 2, no. 2, pp. 143–160, 1983.
- [83] J. Boussinesq, “Sur la résistance qu’oppose un liquide indéfini en repos,” *CR Acad. Sci. Paris*, vol. 100, pp. 935–937, 1885.
- [84] J. Boussinesq, *Applications à l’Étude des Potentiels*, Blanchard, Paris, no. 74, 1885.
- [85] A. B. Basset, *A treatise on hydrodynamics: with numerous examples*, vol. 2. Deighton, Bell and Company, 1888.
- [86] A. B. Basset, “On the motion of a sphere in a viscous liquid,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A*, vol. 179, pp. 43–63, 1888.
- [87] E. E. Michaelides, “Hydrodynamic Force and Heat/Mass Transfer From Particles, Bubbles, and Drops—The Freeman Scholar Lecture,” *J. Fluids Eng*, vol. 125, no. 2, pp. 209–238, Mar. 2003.
- [88] J. Domgin, D. Huilier, J. Karl, P. Gardin, and H. Burnage, “Experimental and Numerical Study of Rigid Particles, Droplets, and Bubbles Motion in Quiescent and Turbulent Flows—Influence of the History Force,” in *Third International Conference on Multiphase Flow, ICMF-98, Lyon, France*, 1998.
- [89] S.-D. Poisson, *Mémoire sur les mouvements simultanés d’un pendule et de l’air environnant*. L’Académie des sciences, 1831.
- [90] B. Arcen, A. Tanière, and B. Oesterlé, “On the influence of near-wall forces in particle-laden channel flows,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 32, no. 12, pp. 1326–1339, décembre 2006.
- [91] C. Oseen, “Ueber die Stokes’ sche formel, und iiber eine venvandte aufgabe in der hydrodynamik,” *Ark. Math. Astronom. Fys*, vol. 6, 1910.
- [92] L. Schiller and A. Naumann, “A drag coefficient correlation,” *Vdi Zeitung*, vol. 77, no. 318, p. 51, 1935.

- [93] H. Faxén, “Die Bewegung einer starren Kugel längs der Achse eines mit zäher Flüssigkeit gefüllten Rohres,” *Arkiv foer matematik, astronomi och fysik*, vol. 17, no. 27, pp. 1–28, 1923.
- [94] S. Wakiya, “Research report 9,” *Faculty of Engineering, Niigata University, Japan*, 1960.
- [95] H. Brenner, “The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface,” *Chemical Engineering Science*, vol. 16, no. 3, pp. 242–251, décembre 1961.
- [96] G. Segre and A. Silberberg, “Behavior of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow,” *J. Fluid Mech.*, vol. 14, 1962.
- [97] F. P. Bretherton, “The motion of rigid particles in a shear flow at low Reynolds number,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 14, no. 02, pp. 284–304, 1962.
- [98] S. Rubinow and J. B. Keller, “The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 11, no. 03, pp. 447–459, 1961.
- [99] P. G. Saffman, “Errata,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 31, p. 624, 1968.
- [100] Q. Wang, K. D. Squires, M. Chen, and J. B. McLaughlin, “On the role of the lift force in turbulence simulations of particle deposition,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 23, no. 4, pp. 749–763, Aug. 1997.
- [101] J. B. McLaughlin, “Inertial migration of a small sphere in linear shear flows,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 224, pp. 261–274, 1991.
- [102] R. G. Cox and S. K. Hsu, “The lateral migration of solid particles in a laminar flow near a plane,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 3, no. 3, pp. 201–222, Mar. 1977.
- [103] P. Vasseur and R. G. Cox, “The lateral migration of spherical particles sedimenting in a stagnant bounded fluid,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 80, no. 03, pp. 561–591, mai 1977.
- [104] J. B. McLaughlin, “The lift on a small sphere in wall-bounded linear shear flows,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 246, pp. 249–265, Jan. 1993.
- [105] P. Cherukat and J. B. McLaughlin, “The inertial lift on a rigid sphere in a linear shear flow field near a flat wall,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 263, pp. 1–18, Mar. 1994.
- [106] L. M. Hocking, “The effect of slip on the motion of a sphere close to a wall and of two adjacent spheres,” *J Eng Math*, vol. 7, no. 3, pp. 207–221, Jul. 1973.
- [107] A. Gopinath, S. B. Chen, and D. L. Koch, “Lubrication flows between spherical particles colliding in a compressible non-continuum gas,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 344, pp. 245–269, 1997.
- [108] P. Gondret, M. Lance, and L. Petit, “Bouncing motion of spherical particles in fluids,” *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 14, no. 2, pp. 643–652, Feb. 2002.
- [109] R. H. Davis, J.-M. Serayssol, and E. J. Hinch, “The elasto-hydrodynamic collision of two spheres,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 163, pp. 479–497, 1986.
- [110] F. Bauer, S. Tardu, and O. Doche, “Efficiency of high accuracy DRP schemes in direct numerical simulations of incompressible turbulent flows,” *Computers & Fluids*, vol. 107, pp. 123–140, Jan. 2015.
- [111] C. K. W. Tam and J. C. Webb, “Dispersion-Relation-Preserving Finite Difference Schemes for Computational Acoustics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 107, no. 2, pp. 262–281, août 1993.
- [112] N. Li and S. Laizet, “2DECOMP & FFT—a highly scalable 2d decomposition library and FFT interface,” in *Cray User Group 2010 conference*, 2010, pp. 1–13.
- [113] D. D. Macdonald, “Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1376–1388, Jan. 2006.
- [114] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Eds., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, 2nd edition. Hoboken (New Jersey): Wiley-Interscience, 2005.

- [115] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, 1st ed. Springer-Verlag New York, 2014.
- [116] A. Lasia, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications," in *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. O. Bockris, and R. E. White, Eds. Springer US, 2002, pp. 143–248.
- [117] D. D. Macdonald and M. C. H. McKubre, "Impedance Measurements in Electrochemical Systems," in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O. Bockris, B. E. Conway, and R. E. White, Eds. Springer US, 1982, pp. 61–150.
- [118] P. Dolin and B. Ershler, "The kinetics of discharge and ionization of hydrogen adsorbed at Pt-electrode," *Acta Physicochim. URSS*, vol. 13, p. 747, 1940.
- [119] J. Randles, "Transactions of the Symposium on Electrode Processes," *Philadelphia, May 1959*, Wiley, New York, 1961.
- [120] B. Boukamp, "Equivalent circuit, User Manual, 2nd Ed.," *University of Twente, The Netherlands (May 1989)*, 1989.
- [121] E. Warburg, "Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom," *Annalen der Physik*, vol. 303, no. 3, pp. 493–499, 1899.
- [122] F. Hahn, B. Beden, M. J. Croissant, and C. Lamy, "In situ uv visible reflectance spectroscopic investigation of the nickel electrode-alkaline solution interface," *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 3, pp. 335–342, Mar. 1986.
- [123] A. Seghioeur, J. Chevalet, A. Barhoun, and F. Lantelme, "Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solutions: a voltammetric study and modelling," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 442, no. 1–2, pp. 113–123, Jan. 1998.
- [124] S. Shibata, "Supersaturation of oxygen in acidic solution in the vicinity of an oxygen-evolving platinum anode," *Electrochimica Acta*, vol. 23, no. 7, pp. 619–623, juillet 1978.
- [125] H. Vogt, "On the supersaturation of gas in the concentration boundary layer of gas evolving electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 25, no. 5, pp. 527–531, mai 1980.
- [126] A. Bergen, L. Pitt, A. Rowe, P. Wild, and N. Djilali, "Transient electrolyser response in a renewable-regenerative energy system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 64–70, Jan. 2009.
- [127] B. A. Boukamp, "A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, pp. 1885–1894, Jun. 1995.
- [128] B. A. Boukamp, "Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances," *Solid State Ionics*, vol. 169, no. 1–4, pp. 65–73, avril 2004.
- [129] B. A. Boukamp, "KKtest." [Online]. Available: <https://www.utwente.nl/tnw/ims/publication/downloads/>.
- [130] M. Schönleber, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, "A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests," *Electrochimica Acta*, vol. 131, pp. 20–27, juin 2014.
- [131] L.-S. Unger, "Lin-KK Tool," 16-Dec-2015. [Online]. Available: <https://www.iam.kit.edu/wet/english/Lin-KK.php>.
- [132] J. Otomo, X. Li, T. Kobayashi, C. Wen, H. Nagamoto, and H. Takahashi, "AC-impedance spectroscopy of anodic reactions with adsorbed intermediates: electro-oxidations of 2-propanol and methanol on carbon-supported Pt catalyst," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 573, no. 1, pp. 99–109, Nov. 2004.
- [133] C. Gabrielli, F. Huet, and R. P. Nogueira, "Electrochemical impedance of H₂-evolving Pt electrode under bubble-induced and forced convections in alkaline solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 13–14, pp. 2043–2048, mai 2002.

BIBLIOGRAPHIE

- [134] M. Vuković, “Voltammetry and anodic stability of a hydrous oxide film on a nickel electrode in alkaline solution,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 24, no. 9, pp. 878–882, Sep. 1994.
- [135] D. Legendre and J. Magnaudet, “The lift force on a spherical bubble in a viscous linear shear flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 368, pp. 81–126, août 1998.
- [136] F. Takemura, J. Magnaudet, and P. Dimitrakopoulos, “Migration and deformation of bubbles rising in a wall-bounded shear flow at finite Reynolds number,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 634, pp. 463–486, Sep. 2009.

Annexe A : Expression détaillée du terme *Optimum lift force*

Les différentes formulations du terme de *lift* dans la littérature ont été développées pour des écoulements spécifiques et leurs domaines d'applications sont donc restreints. Plusieurs nombres adimensionnels sont proposés pour caractériser ces écoulements et définir les limites d'applicabilité des différentes équations. On définit pour ce faire les longueurs caractéristiques de *Stokes* et de *Saffman*, respectivement $L_S = \frac{v_C}{|V_{r,x}|}$ et $L_\gamma = \sqrt{\frac{v_C}{|\dot{\gamma}|}}$, le ratio $\epsilon = \text{sign}(\dot{\gamma}V_{r,x}) \frac{L_S}{L_\gamma}$ et les distances au mur adimensionnalisées $l^\gamma = \frac{l}{L_\gamma}$ et $l^S = \frac{l}{L_S}$. On rappelle aussi la définition du nombre $\kappa = \frac{r}{l}$.

Dans la région la plus proche de la paroi telle que $l \ll \min(L_\gamma, L_S)$, l'expression de Cherukat et MacLaughlin [105] s'applique :

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{F}_{lift}}{\frac{3\rho_C V_{r,x}^2}{4\pi r}} &= (1.7716 + 0.2160\kappa - 0.7292\kappa^2 + 0.4854\kappa^3)\mathbf{n} \\ &\quad - (3.2397\kappa^{-1} + 1.1450 + 2.0840\kappa - 0.9059\kappa^2)\Lambda\mathbf{e}_y \\ &\quad + (2.0069 + 1.0575\kappa - 2.4007\kappa^2 + 1.3174\kappa^3)\Lambda^2\mathbf{n} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

où $\Lambda = \frac{r\dot{\gamma}}{V_{r,x}}$ est le cisaillement adimensionnalisé, \mathbf{n} le vecteur normal au mur le plus proche dirigé vers le centre du canal et \mathbf{e}_y le vecteur unité selon la direction \mathbf{y} .

Pour des distances plus importantes telles que les parois soient dans la zone intérieure ou extérieure de perturbation de la particule, la formulation de McLaughlin [104] s'applique :

$$\mathbf{F}_{lift} = -\frac{27\rho_C}{4\pi^2 r} V_{r,x} \text{sign}(\dot{\gamma}) \sqrt{v_C |\dot{\gamma}|} J \mathbf{e}_y \quad (\text{A.2})$$

où la fonction J inclue la contribution du *lift* induit par le cisaillement dans un écoulement infini et la contribution liée à la présence de la paroi. Différents auteurs ont proposé une

écriture de J pour certains gammes de l^Y et ϵ . Pour les petites valeurs de l^Y et de fortes valeurs de $|\epsilon|$, l'expression de Cox et Hsu [102] s'applique :

$$J = \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{11}{6} l^Y - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{A.3})$$

Dans les cas où $|\epsilon|$ est petit, les travaux de Vasseur et Cox ont évalué l'expression suivante :

$$J = \frac{2\pi^2}{3|\epsilon|} I + J^u \quad (\text{A.4})$$

où le terme I est une intégrale qui a été approximée plus tard par un polynôme de l^S à l'ordre 4 par Arcen et al. [90] :

$$I = -3.1 \cdot 10^{-4} l^{S4} + 3.53 \cdot 10^{-3} l^{S3} - 1.088 \cdot 10^{-2} l^{S2} - 9.86 \cdot 10^{-3} l^S + 9.57 \cdot 10^{-2} \quad (\text{A.5a})$$

pour $0 \leq l^S \leq 4.5$,

$$I = 6.78 \cdot 10^{-7} l^{S4} - 4.81 \cdot 10^{-5} l^{S3} + 1.26 \cdot 10^{-3} l^{S2} - 1.485 \cdot 10^{-2} l^S + 7.05 \cdot 10^{-2} \quad (\text{A.5b})$$

pour $4.5 < l^S \leq 25$ et

$$I = 0 \quad (\text{A.5c})$$

pour $25 < l^S$.

et où la fonction J^u a été dérivée par McLaughlin [101] puis approximée dans une forme plus simple par Legendre et Magnaudet [135] :

$$J^u = 2.255(1 + 0.2\epsilon^{-2})^{-1.5} \quad (\text{A.6})$$

La liaison entre les expressions (A.3) et (A.4) a été calculée par McLaughlin [104] sous la forme d'une solution de fermeture et tabulée pour $|\epsilon| \geq 0.2$ et $0.1 \leq l^Y \leq 5$, puis approximée sous la forme d'une fonction par Takemura et al. [136] afin de faciliter son implémentation :

$$J = \left[1 - \exp\left(-\frac{11\pi^2 l^Y}{96 J^u}\right) \right] J^u - \frac{\pi^2}{\epsilon} I_{L0} \exp(-0.22|\epsilon|^{0.8} l^{Y2.5}) \quad (\text{A.7})$$

ici I_{L0} correspond au coefficient de force transverse induite par la paroi dans un écoulement non cisaillé :

$$I_{L0} = \left(\frac{1}{16} + 3.21 \cdot 10^{-7} l^{S4.58} \right) \exp(-0.292l^S) \quad (\text{A.8})$$

Enfin, dans les cas les plus éloignés de la paroi, pour $l^y > 5$ la simplification suivante peut être appliquée:

$$J = J^u - \frac{1.879}{l^{y5/3}} \quad (\text{A.9})$$

Une synthèse des expressions du terme *optimum lift force* à utiliser en fonction des nombres caractéristiques est présentée dans le Tableau A.1 :

TABLEAU A.1 : Synthèses des équations décrivant le terme optimum lift force pour toutes les zones de l'écoulement.

	$ \epsilon < 0.2$	$0.2 \leq \epsilon \leq 2$	$ \epsilon > 2$
$l^y < \min(1, L_S/L_\gamma)$	(A.1)	(A.1)	(A.1)
$\min(1, L_S/L_\gamma) \leq l^y < 0.1$	(A.2) (A.4)(A.5)(A.6)	(A.2) (A.3)	(A.2) (A.3)
$\max(0.1, \min(1, L_S/L_\gamma)) \leq l^y \leq 5$	(A.2) (A.4)(A.5)(A.6)	(A.2) (A.7)(A.6)(A.8)	(A.2) (A.7)(A.6)(A.8)
$l^y > \max(5, L_S/L_\gamma)$	(A.2) (A.9)(A.6)	(A.2) (A.9)(A.6)	(A.2) (A.9)(A.6)

Annexe B : Article paru dans la revue
*International Journal of Heat and Mass
Transfer*



Modeling of electrochemically generated bubbly flow under buoyancy-driven and forced convection



Jonathan Schillings, Olivier Doche*, Jonathan Deseure

Univ. Grenoble Alpes, LEPMI, F-38000 Grenoble, France
CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2014
Received in revised form 20 January 2015
Accepted 26 January 2015

Keywords:

Two-phase flow
Mixture model
Bubble plumes
Electrolysis
Gas-evolving electrode

ABSTRACT

This work is devoted to the modeling of two phase flows arising in typical electrolysis devices. A numerical mixture model is used in order to resolve the two dimensional bubble plumes evolving along the electrodes. Plumes thickness sensitivity is studied for various parameters, such as bubble diameter, electrolyte viscosity, electrochemical cell geometry and current density. Using thermal buoyancy driven flow analogy, a dimensionless *Rayleigh*-like number $R\alpha_{f,e}$ is defined to predict the behavior of the wall-bounded gas convection between two vertical facing electrodes. Different bubbles dispersion mechanisms are observed depending on two-phase flow dynamics and physical properties of the mixture. The effect of forced convection in the channel is also investigated. A scaling law for plume thickness evolution for a large range of *Prandtl*-equivalent number values is proposed. These results show that the bubble plume can be efficiently controlled by an imposed electrolyte velocity.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The efficiency of industrial electrochemical processes strongly depends on mass transfer. For example, electrochemical reactions can be enhanced by pumped electrolyte flow, which increases mass transfer at the electrode surface. Alternatively, a flow can be induced by the electrochemical bubble production. Therefore, the cell efficiency of many electrochemical industrial processes is affected by bubble existence, such as chlorate process, where hydrogen bubbles are produced at the cathode [1]. In Hall–Héroult process for the production of aluminum [2], carbon monoxide and carbon dioxide are produced at the bottom of the anode. Hence, bath/metal interface is affected by gas bubbles. Concerning zinc–air fuel cells, the performance is determined by active surface area, of which morphological modifications during charge and discharge are impacted by convection, among other mechanisms [3]. Furthermore in the energy field, Zeng and Zhang [4] showed that the additional resistance arising from partial coverage of the electrodes by the bubbles was critical in alkaline water electrolysis efficiency. A better understanding of bubble behavior would provide a scientific guidance to minimize this resistance and contribute to the development of hydrogen production. Generally, at

gas-evolving electrodes, the actual distribution of current density differs from its nominal value. According to Vogt [5], empirical descriptions may be used in order to describe the gas evolving electrodes but are restricted to some bubble coverage ranges and particular operating points.

Nagai et al. [6] have shown that the decrease of electrolysis efficiency occurs by the increase of void fraction between electrodes. Due to the coupling between the electrochemistry and the two-phase flow, process performances are dependent on numerous experimental parameters such as electrode and reactor geometries, current density, electrochemical kinetics and electrolyte concentration. Even though the combined influence of all these factors might be complex to predict, the fact remains that optimum operating conditions can be found from experimental results together with a physical model of void fraction evolution. Furthermore, extrapolating results from laboratory to pilot and industrial scale requires careful consideration. Dimensionless parameters and correlations can be used to design and characterize industrial electrochemical cell, as for example, in the case of filter-press reactors [7].

However, in many industrial electrochemical applications (e.g. chlorate process, waste treatment, redox flow battery and electrolysis) there is a lack of practical tools to characterize, optimize and scale-up reactors.

The purpose of this paper is to describe how the mechanisms of bubble dispersion affect the global flow by means of a *mixture* (also

* Corresponding author at: Univ. Grenoble Alpes, LEPMI, F-38000 Grenoble, France.

E-mail address: olivier.doche@phelma.grenoble-inp.fr (O. Doche).

Nomenclature

A	void fraction scale
D	non-dimensional hydrodynamic diffusion coefficient
D_H	hydraulic diameter (m)
e	half inter-electrode gap (m)
\vec{e}_x, \vec{e}_y	horizontal and vertical unity vectors
f	hindering function
F	Faraday constant (C mol ⁻¹)
g	gravitational constant (m s ⁻²)
H	inter-electrode gap (m)
i	current density (A m ⁻²)
i_0	exchanged current density (A m ⁻²)
i_{av}	average current density (A m ⁻²)
I	identity matrix
K_α	void fraction dispersion coefficient (m ² s ⁻¹)
L	electrode length (m)
L_{in}	laminar entrance length (m)
p	absolute pressure (Pa)
P	reduced pressure (Pa)
Pr_α	Prandtl-equivalent number
q	mass-averaged velocity (m s ⁻¹)
r_b	bubble radius (m)
R	universal gas constant (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Re_{D_H}	channel Reynolds number
$R\alpha_{f,e}$	Rayleigh-equivalent number
T	operating temperature (K)
U	superficial velocity (m s ⁻¹)
U_{Hdiff}	hydrodynamic self-diffusion (m s ⁻¹)
U_{H2}	hydrogen flux generation (m s ⁻¹)
U_g	gas flux generation (m s ⁻¹)
U_{mig}	shear-induced migration (m s ⁻¹)
U_{O2}	oxygen flux generation (m s ⁻¹)
U_{Saff}	Saffman lift (m s ⁻¹)

U_{Sdiff}	shear-induced diffusion (m s ⁻¹)
U_{Stokes}	Stokes flux (m s ⁻¹)
U_r	void fraction relative flux (m s ⁻¹)
v	phase velocity (m s ⁻¹)
v_{Stokes}	Stokes velocity (m s ⁻¹)
V	vertical velocity scale (m s ⁻¹)
W	horizontal velocity scale (m s ⁻¹)
x	horizontal position (m)
y	vertical position (m)

Greek symbols

α	void fraction
β	non-dimensional shear-induced diffusion coefficient
$\dot{\gamma}$	shear rate (s ⁻¹)
δ_α	void fraction boundary layer thickness (m)
δ_H	hydrodynamic boundary layer thickness (m)
δ_T	thermal boundary layer thickness (m)
η	overpotential (V)
κ	non-dimensional shear-induced migration coefficient
μ	dynamic viscosity (Pa s)
ν	kinematic viscosity (m ² s ⁻²)
ρ	density (kg m ⁻³)
σ	electrolyte conductivity (S m ⁻¹)
τ	shear stress (Pa)
ϕ	electrolyte potential (V)

Subscripts

C	continuous phase
D	dispersed phase
x	horizontal component
y	vertical component

called *drift-flux model*. While an Eulerian–Eulerian two-fluid model (2FM) [8] or an Eulerian–Lagrangian liquid-bubble representation [9] would presumably be both more rigorous in the description of the dispersed phase, they would induce higher numerical costs. The *mixture model* – simpler in its formulation and resolution – is well suited for the present study due to its good efficiency in the case of unidirectional flows and small bubbles [10]. A new boundary layer model is derived from this *mixture* formulation and with it, a *Rayleigh-like* and a *Prandtl-like* dimensionless numbers to characterize bubble-driven convection and plume behavior. It is worth mentioning that the analogy between two-phase flows and heat transfer can be found in the literature by using for instance the Rayleigh–Benard instability analogy [11–13] or nucleate boiling heat transfer properties for describing mass transfer at the electrodes [14].

2. Model description

2.1. General description

Fig. 1 shows an illustration of a standard electrolysis set-up and represents the configuration of the model. The facing electrodes are vertical plates with infinite depth (2D approximation). x and y stand respectively for the horizontal and vertical directions. The cathode is located at $x = 0$, the anode at $x = 2e$ and $y = 0$ is set at the entrance of the channel. The electroactive length is noted L and the inter-plate gap is then $2e$. Generated bubbles evolve in plumes along the walls. The electrolyte flow can either be forced

into the channel or be induced by buoyancy forces arising from the bubbles creation.

2.2. Mixture model

In the present study, the two-phase flow dynamics is modeled by the *mixture formulation* as expressed by Ishii [15]. The quantities \vec{v}_D and \vec{v}_C are respectively the dispersed and the continuous phase velocities. \vec{q} and \vec{U} are respectively the *mass-* and *volume-averaged* (also called *superficial*) velocity fields of the mixture and

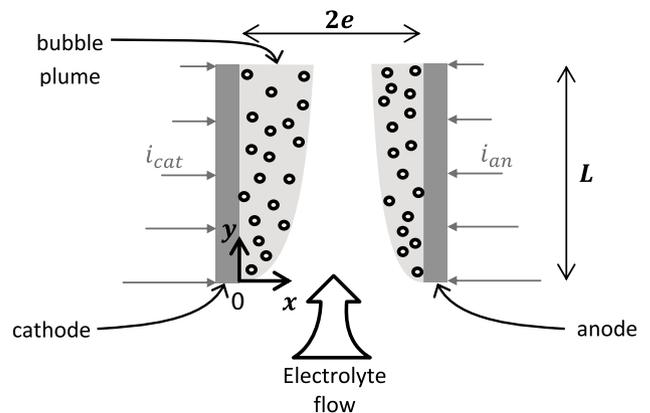


Fig. 1. Schematic representation of the electrochemically generated bubbly flow.

$\rho = (1 - \alpha)\rho_c + \alpha\rho_D$, its density. Then, the following set of relations is obtained:

$$\begin{aligned}\vec{U}_D &= \alpha\vec{v}_D, \\ \vec{U}_C &= (1 - \alpha)\vec{v}_C \\ \vec{U} &= \vec{U}_D + \vec{U}_C, \\ \rho\vec{q} &= \rho_c\vec{U}_C + \rho_D\vec{U}_D\end{aligned}\quad (2.1(a-d))$$

The subscripts *C* and *D* stand respectively for the continuous and dispersed phase. Let \vec{U}_r , the relative volume flux of the dispersed phase, be related to \vec{U} and \vec{q} by the following equations:

$$\vec{U}_r = \vec{U}_D - \alpha\vec{U} \quad (2.2)$$

Due to the incompressibility condition both density of the continuous and dispersed phase are assumed to be constant. In addition, $\rho_D \ll \rho_c$ and no phase change is considered in this work.

Two-phase flow is governed by the following set of equations:

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{U}) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{U}_D) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{U}_C) = 0 \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{U}_D) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{U}_r) + \vec{\nabla} \cdot (\alpha\vec{U}) = 0 \quad (2.4)$$

$$\rho\vec{q} \cdot \nabla\vec{q} = -\vec{\nabla}P + \vec{\nabla} \cdot \left[\mu(\nabla\vec{q} + \nabla\vec{q}^T) - \frac{2}{3}\mu(\vec{\nabla} \cdot \vec{q})I \right] - \rho_c\alpha\vec{g} \quad (2.5)$$

Eqs. (2.3)–(2.5) stand respectively for the mixture volume conservation, dispersed-phase volume conservation and mixture momentum conservation, where $P = p + \rho_cgy$ is the reduced pressure and $\mu = \frac{\mu_c}{(1-\alpha)}$ is an empirical expression of mixture dynamic viscosity, given by Ishii and Zuber [16]. The last term in Eq. (2.5) stands for the buoyancy forces. The thermal-driven buoyancy due to heat generation/absorption during the electrochemical process is negligible compared to the bubble-driven buoyancy. To illustrate this, a void fraction of 1% gives rise to the same buoyancy forces as an increase of 50 °C in water. Furthermore, because of the strong mixing induced by the two-phase flow near the electrode surfaces, there is no significant ion concentration gradient.

The description of bubbles relative motion is adapted from an empirical model of sedimenting spherical rigid particles in laminar flow over an inclined surface, thus neglecting the phenomena of bubble deformation, internal circulation, adherence on the walls and bubble coalescence and break-off. These assumptions are not unreasonable as it is commonly admitted that hydrogen bubbles in alkaline electrolyte are sufficiently small to remain spherical and do not coalesce easily [17]. Although oxygen bubbles are significantly bigger than hydrogen ones, this remains a good approximation to represent the main behaviors of bubble plumes. This simplification was first formulated in the work of Dahlkild [18] for the boundary layer model of an isolated gas-evolving electrode, and then the formulation of the relative velocity was completed by Wedin and Dahlkild [19] for the mixture model. The terms of this formulation were adapted from various studies [20–23]. It is written as coupled interactions:

$$\vec{U}_r = U_{Stokes} + U_{Saff} + U_{Hdiff} + U_{Sdiff} + U_{mig} \quad (2.6)$$

$$U_{Stokes} = \alpha f(\alpha) v_{Stokes} \vec{e}_y \quad (2.7)$$

$$U_{Saff} = -\alpha f(\alpha) v_{Stokes} \text{sgn}(\dot{\gamma}) \frac{6.46}{6\pi} \sqrt{\frac{r_b^2 |\dot{\gamma}|}{v_c}} \vec{e}_x \quad (2.8)$$

$$U_{Hdiff} = -r_b v_{Stokes} f(\alpha) D \vec{\nabla} \alpha \quad (2.9)$$

$$U_{Sdiff} = -r_b^2 |\dot{\gamma}| \beta(\alpha) \vec{\nabla} \alpha \quad (2.10)$$

$$U_{Smig} = -r_b^2 |\dot{\gamma}| \frac{\kappa(\alpha)}{\tau} \vec{\nabla} \tau \quad (2.11)$$

The first term U_{Stokes} is the Stokes' flux which results from a balance between buoyancy and drag forces. $v_{Stokes} = \frac{2gr_b^2}{9v_c}$, the Stokes velocity, is the terminal rising velocity of a particle of radius r_b in a liquid of cinematic viscosity v_c and $f(\alpha) = (1 - \alpha)^5$ is the hindering function, formulated by Nicolai et al. [20], that stands for the modification of viscosity and density inside the plume.

The second term U_{Saff} is a lift flux caused by rotation of particles in a sheared flow, and is derived from Saffman's lift velocity [21]. $\dot{\gamma} = \frac{\partial q_y}{\partial x}$ is the main shear rate term for a flow between vertical plates. Lift forces tend to push rising bubbles towards the lowest velocities.

The third term U_{Hdiff} is the hydrodynamic self-diffusion, which describes the irregular path of bubbles in a plume, resulting in a general diffusive behavior. $D = \begin{pmatrix} D_\perp & 0 \\ 0 & D_\parallel \end{pmatrix}$ is a non-isotropic dimensionless dispersion coefficient, measured by Nicolai et al. [20], which values $D_\perp \sim 1$ and $D_\parallel \sim 8$ are approximately constant and independent of α .

Finally, the last terms are due to an increase of collision frequency in a sheared flow, proportional to $\alpha|\dot{\gamma}|$, as reported in the literature [22,23]. U_{Sdiff} is the shear-induced diffusion, generated by bubble concentration gradient in a constant shear and U_{Smig} is the shear-induced migration for non-uniform shear stresses. $\tau = \mu \frac{\partial q_y}{\partial x}$ is the preponderant term of shear stress tensor, and $\beta(\alpha) = \frac{1}{3}\alpha^2(1 + 0.5e^{8.8\alpha})$ and $\kappa(\alpha) = 0.6\alpha^2$ are non-dimensional coefficients.

2.3. Electrochemical reactions

For the standard case of alkaline water electrolysis, the following half-reactions take place respectively at the anode and at the cathode:



Gas fluxes leaving the electrodes surface are linked to the electrical current density by means of Faraday's law, written in (2.14). The main considerations are that hydrogen and oxygen are ideal gases, the Faradaic yield is total and the products are generated in gaseous state.

$$U_{H_2} = \frac{1}{2} \frac{RTi_{av}}{pF}, \quad U_{O_2} = \frac{1}{4} \frac{RTi_{av}}{pF} \quad (2.14(a, b))$$

where R is the universal gas constant, T the operating temperature, p the operating pressure, F is the Faraday constant and i_{av} is the average current density.

Fig. 2 exhibits the simulated results for a vertical cathode of height L exposed to a semi-infinite electrolyte. A first case of simulations are performed with electrical current distribution described using a modified Tafel's law [18]:

$$i = i_0(1 - \alpha)e^{(-\frac{F}{2kT}\eta)} \quad (2.15)$$

where η is the overpotential set to be equal to the opposite of the electrolyte potential (ϕ) at the interface with the electrode surface. Due to the large distance assumptions (one electrode surrounded by semi-infinite electrolyte) and infinite diluted species consideration,

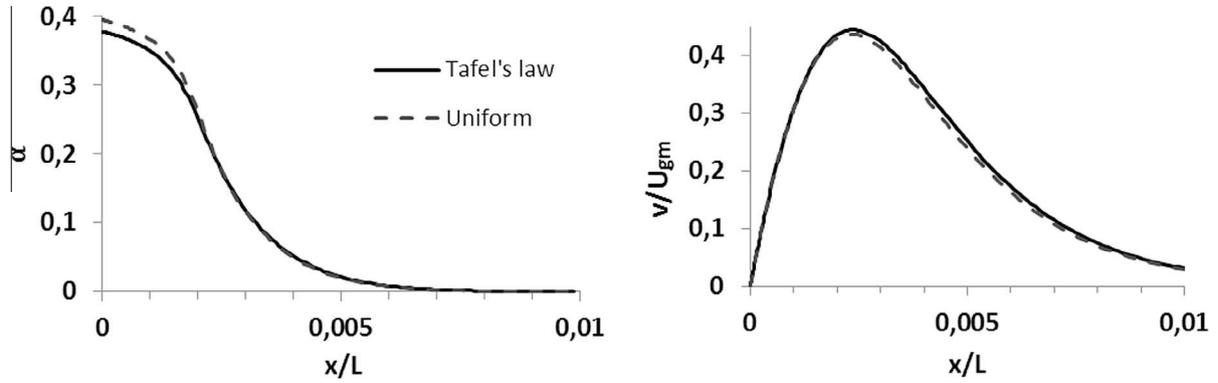


Fig. 2. Void fraction (left) and velocity (right) evolution in the direction perpendicular to cathode surface, calculated at the outlet of the cathode for a non-uniform (full line) and an averaged uniform (dashed line) current distribution.

the charge balance (electronic and ionic) can be simplified as follow:

$$\nabla \cdot \vec{i}_x = 0 \quad \text{and} \quad \vec{i}_x = \sigma \nabla \phi$$

The second case considers an equivalent but spatially averaged (i.e. uniform) current evolution along the electrodes. Fig. 2 (left) displays void fraction evolution perpendicular to cathode surface, at $y = L$ and Fig. 2 (right) shows the dimensionless axial velocity. It can be clearly observed that the two-phase flow behavior is not significantly affected by a non-uniform current distribution along the electrodes. The plumes thickness at the outlet – which is the principal result when one aims to avoid mixing of facing bubble plumes – is almost similar in both cases (averaged and non-uniform current density). This is an important fact since it simplifies drastically the numerical resolution by avoiding any iterative procedure dedicated to the electrokinetics coupling. The simulation time of an isolated electrode could, for example, be divided by a factor up to 8 in some cases, and the gain might be higher for two electrodes undergoing different electrochemical kinetics. Since process performances (cell tension, ohmic losses) are not of prime importance, the uniform current approximation will be used in the rest of the study.

The 2D finite elements resolution with Comsol Multiphysics was validated by direct comparison with the numerical results of Dahlkild [18] for an isolated electrode. In order to validate two-electrode cases, the results of simulations were compared to the experimental results of Boissonneau and Byrne [1], as presented in the following section.

2.4. Model validation with a free bubble-induced convection case

Simulations results are compared to the experimental data of Boissonneau and Byrne [1]. In their work, a water electrolysis was studied inside a vertical channel of dimensions $3L = 120$ mm, $2e = 3$ mm and $W = 30$ mm (depth). The initial length of the channel was electrochemically inactive in order to develop the flow without any perturbation from the dispersed phase. Setting the entrance of the channel at $y = 0$, the channel walls were free of bubble generation along $y \in [0, L]$. The lateral channel walls were electroactive for $y \in [L, 2L]$ and once again inactive for $y \in [2L, 3L]$ to avoid any effect of the outlet on the inner profiles. The channel was immersed into a bath which could be considered as infinite and quiescent. The electrolyte was an aqueous solution of Na_2SO_4 concentrated at 50 g/L. The electrolyzer was operated at room temperature, atmospheric pressure and under different current density values (500, 1000 and 2000 A/m^2). They measured bubbles diameters at the bottom and top of their channel for each current density and found values between 30 and 80 μm , which is small enough to consider them as

Table 1

Physical properties corresponding to the operating conditions in the work of Boissonneau and Byrne [1].

T ($^{\circ}\text{C}$)		25
P (atm)		1
ρ_c (kg m^{-3}) [24]		1040
ν_c ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) [24]		0.997
r_b (μm) at 500 A/m^2	$y \in [L, 2L]$	$y \in [2L, 3L]$
	$15 + 15 \frac{y-L}{L}$	30
r_b (μm) at 1000 A/m^2	$y \in [L, 2L]$	$y \in [2L, 3L]$
	$22 + 10 \frac{y-L}{L}$	32
r_b (μm) at 2000 A/m^2	$y \in [L, 2L]$	$y \in [2L, 3L]$
	$30 + 10 \frac{y-L}{L}$	40

rigid spheres. The corresponding properties used in the simulations are listed in Table 1 below:

In every cases, the resulting liquid flow was established before entering the electrodes, according to the laminar entrance length $L_{in} = 0.04 Re_{D_H} e$ [25], where $Re_{D_H} = \frac{v_{mean} D_H}{\nu_c}$, v_{mean} is the measured mean velocity at the inlet of the channel, e is the semi-inter-electrode gap and $D_H = 4e$ is the hydraulic diameter in a reasonable 2D approximation of the channel (infinite depth). The channel Reynolds number Re_{D_H} remained under 600, suggesting that the flow stays laminar in each experiment, which is confirmed by the Poiseuille flow profile observed at the bottom of the electrodes as shown on Fig. 3.

According to the experiments, simulations were run with the following boundary conditions:

$$y = 0 \quad \begin{cases} P_{in} = -\frac{1}{2} \rho_c q_{y,mean}^2 \\ \alpha = 0 \end{cases} \quad (2.16 \text{ (a, b)})$$

$$y = 3L \quad P_{out} = 0 \quad (2.17 \text{ (a, b)})$$

$$x = 0 \quad \begin{cases} q_x = 0 \\ q_y = 0 \\ U_{rx} = \frac{U_{H_2}}{1-\alpha}, \text{ for } y \in [L; 2L] \text{ and } U_{rx} = 0 \text{ otherwise} \end{cases} \quad (2.18 \text{ (a-c)})$$

$$x = H \quad \begin{cases} q_x = 0 \\ q_y = 0 \\ U_{rx} = -\frac{U_{O_2}}{1-\alpha}, \text{ for } y \in [L; 2L] \text{ and } U_{rx} = 0 \text{ otherwise} \end{cases} \quad (2.19 \text{ (a-c)})$$

The channel is immersed in an infinite quiescent liquid; this can be modeled by pressure conditions at both the inlet and the outlet.

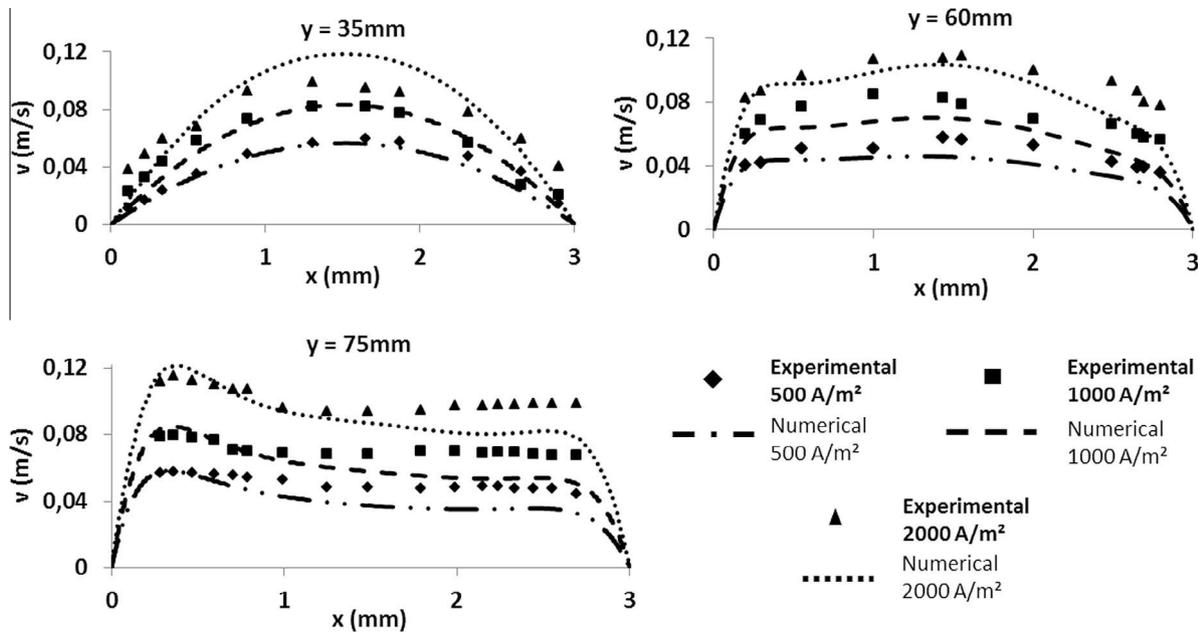


Fig. 3. Experimentally measured velocity profiles [1] versus simulation results.

The reduced pressure at the outlet is set to 0, while the inlet value is smaller due to the depression caused by the acceleration of the liquid. By means of an iterative procedure, the inlet pressure is thus adjusted to $-\frac{1}{2}\rho_c q_{y,mean}^2$, where $q_{y,mean}$ is the averaged inlet velocity. This type of approximation is also used in thermal natural convection simulations (see Dalbert et al. [26]). Eqs (2.18)(a-c) and (2.19)(a-c) represent a wall condition for the condensed phase and inward uniform fluxes normal to the electrodes for the dispersed phase.

Numerical results exhibited in Fig. 3 are consistent with the velocity measurements of Boissonneau and Byrne [1] taken at different heights, although the total experimental flow rate (including wall gas injection) is not conserved through the channel. Simulation results show clearly that the mixture is accelerated near the walls due to buoyancy forces, dragging the liquid from the center to the wall. Since the volume production of hydrogen (at $x = 0$ mm) is twice that of the oxygen ($x = 3$ mm), the velocity is significantly higher at the cathode (i.e. the left electrode). This difference is somehow less remarkable on the experimental results but is still noticeable.

3. Plume behavior

3.1. Thermal analogy

In the case of vertical gas evolving electrodes, analogy with natural convection between vertical heated plates is almost straightforward. A bubble plume started at the surface of an electrode can be described as a boundary layer of size δ_x in a similar way of its thermal δ_T counterpart. Thorough descriptions of thermal boundary layers can be found in the work of Bejan [25]. The aim is to roughly segregate the inner “near wall” region (i.e. $< \delta_x$) where buoyancy forces balance the brake effect of viscous forces at the wall and the outer region (i.e. $> \delta_x$) where inertia prevails on buoyancy forces. Buoyancy forces drive the vertical flow in the channel and the scalar α follows a diffusion-convection law similar to, but somehow more complex than, the conservation of energy for temperature. Combining (2.3) and (2.4):

$$U_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} + U_y \frac{\partial \alpha}{\partial y} = \frac{\partial U_{rx}}{\partial x} + \frac{\partial U_{ry}}{\partial y} \quad (3.1)$$

We consider a simple 2D geometry constituted of two vertical electrodes of height L separated by a distance $2e$. Each electrode generates a mean gas flux U_g uniformly distributed on its surface. A scale analysis allows defining the typical values of the problem. Let the following orders of magnitude in the inner region of the boundary layer be chosen as: $\alpha \sim A$, $q_y \sim U_y \sim V$, $q_x \sim U_x \sim W$, $y \sim L$ and $x \sim \delta_x$. Volume conservation in (2.3) leads to $\frac{V}{L} \sim \frac{W}{\delta_x}$, so that the scale for the two convective terms on the left-hand side of Eq. (3.1) is $\frac{VA}{L}$. The boundary layer model also implies that $\frac{\partial}{\partial x} \sim \frac{1}{\delta_x} \gg \frac{1}{L} \sim \frac{\partial}{\partial y}$ meaning that the vertical components of dispersive terms (2.9)–(2.11) are negligible, and that $\frac{\partial U_{saff}}{\partial x} \gg \frac{\partial U_{scales}}{\partial y}$. The horizontal components of (2.10) and (2.11) both scale with $\frac{r_b^2 |y|}{\delta_x}$. Therefore, the balance between convection and dispersion as described in (3.1) can be simplified to (3.2):

$$\frac{VA}{L} \sim \frac{U_{saff}}{\delta_x}, \frac{U_{Hdiff}}{\delta_x}, \frac{U_{Sdiff}}{\delta_x} \quad (3.2)$$

Hence, (3.2) can be written in the form of (3.3):

$$\frac{VA}{L} \sim K_x \frac{A}{\delta_x^2} \quad (3.3)$$

where K_x is an equivalent dispersion coefficient analogous to thermal diffusion coefficient. The Saffman's lift, hydrodynamic self-diffusion and shear-induced diffusion terms contribute to K_x . Their respective magnitudes depend on flow conditions as shown in Sections 3.2 and 3.3.

Inside the channel, the balance between viscous and buoyancy forces can be expressed as:

$$v_c \frac{V}{e^2} \sim g \left(A \frac{\delta_x}{e} \right) \quad (3.4)$$

where $A \frac{\delta_x}{e}$ is the void fraction averaged over the whole fluid domain.

The mean gas flux injection can be approximated by:

$$U_g \sim K_x \frac{A}{\delta_x} \quad (3.5)$$

A Prandtl-like number can be defined as:

$$Pr_x = \frac{v_c}{K_x} \tag{3.6}$$

Pr_x compares the momentum diffusion to the void fraction dispersion. For higher values of Pr_x , slenderer bubble plumes are observed.

Fig. 4 shows a scheme of velocity and void fraction profiles for $Pr_x \gg 1$ and $Pr_x \ll 1$. Both cases will be described separately in the following sections. Notice that for sake of clarity, the outer boundary velocity was set to zero on Fig. 4. This is not true in the real case for which the core (i.e. pure liquid) region velocity should evolve along the electrode height.

3.2. $Pr_x \gg 1$

In this case, as depicted on the left side of Fig. 4, the plume thickness is very small compared to the hydrodynamic boundary layer thickness. The mixture is accelerated in the presence of bubbles and then the velocity decreases until reaching the distance δ_H . These kinds of plume are highly concentrated in bubbles and undergo a strong positive shear. The three terms influent in bubble relative motion are the hydrodynamic self-diffusion, the shear-induced diffusion and Saffman's lift force. Two asymptotical cases exist. For current densities sufficiently low to ensure that $\beta(\alpha)$, and thus U_{sdiff} , are negligible, lift forces and hydrodynamic diffusion prevail so that $K_x \sim v_{Stokes} r_b (1 - \sqrt{\frac{|\gamma|}{v_c} \delta_x}) \sim v_{Stokes} r_b (1 - \sqrt{\frac{V_{max} \delta_x}{v_c}})$. Where V_{max} is the maximum velocity, reached at $x \approx \delta_x$. Thus, it is seen that the equivalent diffusivity depends on a velocity and a boundary layer thickness. In order to define a practical equivalent Prandtl number, we choose to set $K_x \sim v_{Stokes} r_b$. This choice is confirmed by numerical evaluation of both diffusive terms in our simulations showing that lift and hydrodynamic diffusion are equivalent in magnitude. It is then important to keep in mind that Pr_x can be used to define scaling laws and perform sensitivity analysis. However for the set-up of complete correlations, exhaustive studies are necessary. By combining (3.3)–(3.5) both A and V can be eliminated and one obtains the relation $\frac{\delta_x^4}{e^4} \sim \frac{K_x^2 L v_c}{g U_g e^5}$. Hence, the Rayleigh-like number can be defined as $R\alpha_{f,e} = \frac{v_c U_g e^5}{r_b^2 I_g}$, leading to the scaling law relation:

$$\frac{\delta_x}{e} \sim (R\alpha_{f,e})^{-1/4} \tag{3.7}$$

f and e subscript signal that the dimensionless number $R\alpha_{f,e}$ is expressed for a uniform flux condition and a characteristic length e . The relative plume thickness $\frac{\delta_x}{e}$ is a key parameter for useful applications of electrolysis. It measures the distance between the two facing void fraction boundary layer and then allows to evaluate the potential merging (with chemical recombination) of the plumes.

For sufficiently high current densities, shear rate and void fraction values at the electrode surface become extremely high. Thus, shear-induced diffusion prevails and $K_x \sim r_b^2 \frac{v_c}{\delta_x}$. With this formula-

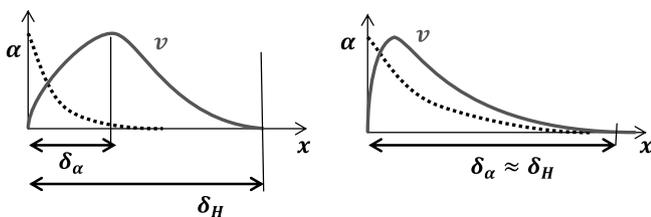


Fig. 4. Typical velocity (full line) and void fraction (dotted line) distributions in the vicinity of electrodes, for high (left) and low (right) Pr_x values [25].

tion, (3.3) becomes (3.8) and the relation for plume thickness shows only a dependency on geometrical parameters:

$$\frac{\delta_x}{e} \sim \frac{(r_b^2 L)^{1/3}}{e} \tag{3.8}$$

Fig. 5 reports results of simulations obtained for various values of $R\alpha_{f,e}$ along with sensitivity analysis of principal parameters such as e, L, i_{av}, v_c and r_b . It displays $\frac{\delta_x}{e}$ versus $R\alpha_{f,e}$ plotted in log-scale at $Pr_x > 80$. The thickness of the void fraction boundary layer (δ_x) is measured at the top of the electrodes and is defined as the distance from the wall where void fractions is superior to 1% of its maximum value (located at the electrode surface in our configuration). In terms of power law, simulation results fit well with the evolution predicted by scale analysis. In a general manner, the value of $\log(\frac{\delta_x}{e})$ decreases almost linearly with $\log(R\alpha_{f,e})$ and, thus, shows that the $-1/4$ logarithmic slope value of the Rayleigh equivalent number is quite representative on a large part of the tested range. However, the linearity is not perfect and, to the authors opinion, it could be explained by the flow-dependent nature of the dispersion coefficient K_x . For high current densities (i.e. encircled squares and diamonds), the flow dynamic is mainly governed by shear-induced diffusion which overwhelms other diffusive effects. In this case, the ratio $\frac{\delta_x}{e}$ is no more affected by $R\alpha_{f,e}$ as shown by previous analysis (Eq. (3.8)).

The results show that it is possible to predict (and control) the plume thickness variation by acting on different parameters, such as electrolyte viscosity or current density. This is also the first step of correlations build-up process depending on $R\alpha_{f,e}, Pr_x$ and geometrical configurations. Moreover, the gap e is of prime importance for the two-phase flow evolution along the electrodes because it is closely related to the pumping mechanism of the electrolyte arising from flow conservation. It is also important to notice that the most influent parameter is identified as the bubble size. Although it is generally not a tunable parameter in experiments, it has been shown [17,27] that bubbles diameter can be controlled by the current density, salt concentration or pressure, or by adding surfactants in the solution.

3.3. $Pr_x \ll 1$

For low Pr_x values, bubble plumes are typically less concentrated and thicker. Hence, shear-induced diffusion can be neglected. Fig. 4 shows, on the right-hand side, that void fraction dispersion can be governed either by a positive shear rate near the electrode, either by a negative one farther into the core of the flow where the velocity tends to decrease. Thus, the dispersion experiences a change in the resulting lift forces sign which makes difficult a consistent scale identification for K_x .

Simulations results show a similar sensitivity to parameters such as e, L, v_c and r_b but with different magnitude than previously observed for high Pr_x . However, increasing the mean current value at the electrodes (i_{av}) leads to a more complex behavior. Fig. 6 displays the dimensionless void fraction boundary layer thickness $\frac{\delta_x}{e}$ versus i_{av} at $Pr_x = 0.07$. In the first place, due to strong convection effect, increasing the current density tends to reduce δ_x . A further increase of current density leads to a higher maximum velocity and higher negative shear rates. Thus, the effective coefficient K_x increases due to the rising lift forces toward the center of the channel, counteracting the initial decrease of the void fraction boundary layer.

3.4. Effect of forced convection

Fig. 7 shows numerical results with several Poiseuille flow rates at the inlet of the channel, for various geometrical configurations

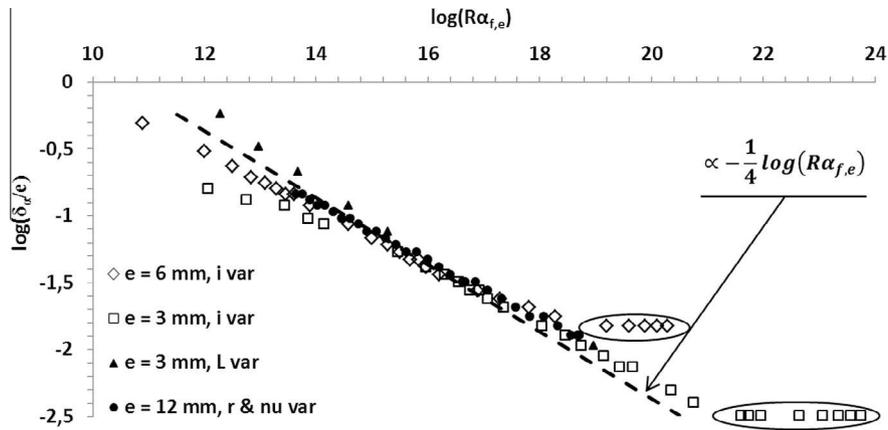


Fig. 5. Relative plume thickness for a wide range of $R\alpha_{f,e}$. Sensitivity to current density was recorded at $e = 3$ mm (squares) and 6 mm (diamonds). Sensitivity to r and ν_c (circles) and to L (triangles) are also displayed. In every cases, $Pr_z > 80$.

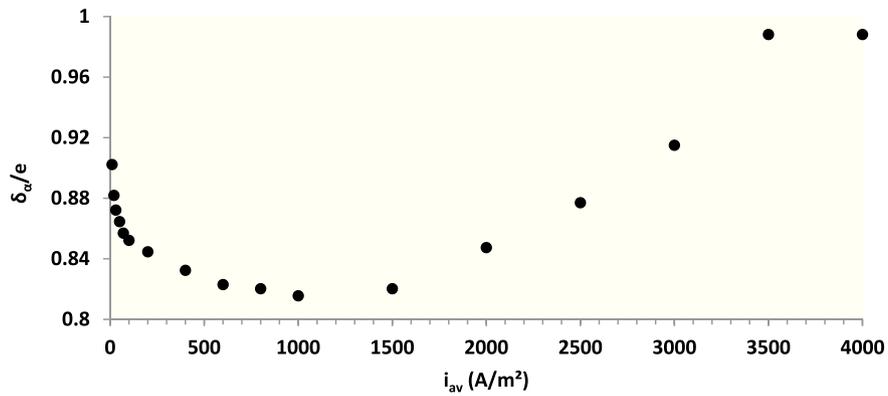


Fig. 6. Relative plume thickness evolution, at low Pr_z , function of the mean current density.

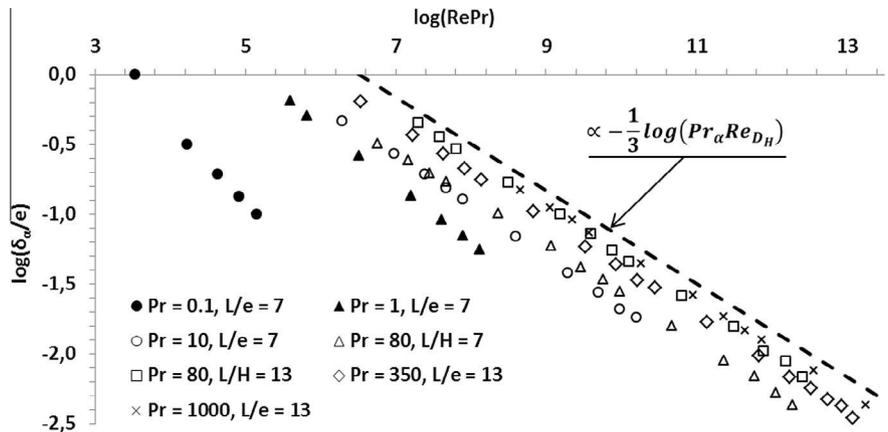


Fig. 7. Effect of convection on plume thickness. For $10 < Pr_z < 1000$ (light marks) the slopes of linear regressions are -0.35 . For $Pr_z = 1$ (dark triangles) the slope is -0.4 and for $Pr_z = 0.1$ (dark circles), the slope is -0.6 .

and Pr_z values. To highlight the effects of forced convection on bubble plume thickness, all the plotted results were obtained for an inlet velocity 10 times superior to the bubble-induced flow rate recorded with the same geometry, current density and Pr_z value. Therefore, the buoyancy forces can be neglected. Fig. 7 exhibits $\frac{\delta_z}{e}$ versus $Pr_z Re_{DH}$ in log-scale. The dark circles and triangles were obtained respectively for $Pr_z = 0.1$ and $Pr_z = 1$, with geometrical aspect $\frac{L}{e} = 7$. For the same ratio, light circles and triangles represent respectively cases $Pr_z = 10$ and $Pr_z = 80$.

Finally, light squares, diamonds and crosses result from simulations at $\frac{L}{e} = 13$, with following Prandtl-analogous numbers: 80, 350

and 1000. The non-dimensional ratio $\frac{\delta_z}{e}$ at high Pr_z seems to be function of $(Pr_z Re_{DH})^{-1/3}$, while for $Pr_z = 1$ and $Pr_z = 0.1$, the logarithmic-slopes are respectively -0.4 and -0.6 .

A scale analysis was achieved to clarify these relationships. Under the forced convection conditions, in the convection-dispersion balance (3.3), the velocity scale in the inner region of the boundary layer can be simply expressed by: $V \sim v_{mean} \frac{\delta_z}{e}$. Therefore, (3.3) becomes:

$$\frac{\delta_z}{e} \sim \left(\frac{L}{e}\right)^{1/3} (Pr_z Re_{DH})^{-1/3} \tag{3.9}$$

As noticed previously, relation (3.9) agrees with the computed results at high *Prandtl* values, assuming hydrodynamic self-diffusion control and the constant estimation of Pr_z value. For lower *Prandtl* values, however, the competition of *Saffman* lift forces steered toward the wall explain the gradual decrease of slopes.

Standard alkaline water electrolysis operates typically at $Pr_z > 1$, as in the experimental works of Boissonneau and Byrne ($8 < Pr_z < 60$). The present model can predict reliably bubbles plume thickness evolution. However, a generic quantitative correlation cannot be defined because both the flow rate and the geometry impact the real *Prandtl* value, as emphasized in Section 3.2.

These results demonstrate that an additional forced flow significantly reduces the bubble plume thickness. Indeed, when the natural flow rate is not sufficient to efficiently convey the bubbles out of the channel, forced flow can avoid mixing of the electrochemically generated gaseous species. In addition, an increasing laminar flow rate at the bottom of electrodes has several advantages. It decreases departing bubbles radius, thus reducing the dispersion. It lowers the resistivity of the mixture due to a lower averaged void fraction, higher electrode active surfaces and more uniform current density distributions. And it leads to a continuous reduction of void fraction boundary layer thickness, regardless to the prevailing dispersion mechanism (in opposition to the results obtained at high current density in bubble-driven convection).

4. Conclusion

A two-phase mixture model is used in this work to simulate the bubbly flow resulting from typical water electrolysis process. Various resolutions, using Comsol Multiphysics software, are performed under uniform electrical current density, in two dimensional laminar flow regimes between vertical electrodes. Comparisons with experimental results show the good applicability of the model for alkaline water electrolysis (small bubble diameter). By means of thermal analogy, two dimensionless numbers ($R\alpha_{f,e} = \frac{v_e U_{ge}^5}{r_b^5 \Gamma_g}$ and $Pr_z = \frac{v_c}{K_z}$) are defined in order to characterize natural bubble-driven convection. For $Pr_z \geq 1$, a scale analysis is performed to predict the evolution of the bubble plumes along the electrodes. It is observed that the most influent parameter is the bubble diameter, which depends on various parameters (e.g. electrolyte viscosity, pressure, current density...). Results also show that bubble dispersion mechanism depends strongly on flow conditions, imposed current density and physical parameters. This explains why further studies should be considered in order to define specific correlations for practical cases. A scale analysis is also performed in forced convection configuration and a scaling law for predicting the thickness gas thickness layer is proposed for $Pr_z \geq 1$. The forced inlet velocity enhances the process performance in many aspects, mostly by reducing the bubbles plume thickness and avoiding the recombination of the electrochemically generated gaseous species.

Conflict of interest

None declared.

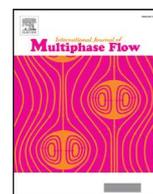
Acknowledgment

This research was supported by AGIR (UJF/G-INP) 2013SMI07.

References

- [1] P. Boissonneau, P. Byrne, An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 767–775, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004034807331>.
- [2] Q. Wang, B. Li, Z. He, N. Feng, Simulation of magnetohydrodynamic multiphase flow phenomena and interface fluctuation in aluminum electrolytic cell with innovative cathode, *Metall. Mater. Trans. B* 45 (2014) 272–294, <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-013-0001-z>.
- [3] K. Wang, P. Pei, Z. Ma, H. Xu, P. Li, X. Wang, Morphology control of zinc regeneration for zinc-air fuel cell and battery, *J. Power Sources* 271 (2014) 65–75, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.182>.
- [4] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [5] H. Vogt, The actual current density of gas-evolving electrodes—notes on the bubble coverage, *Electrochim. Acta* 78 (2012) 183–187, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.124>.
- [6] N. Nagai, M. Takeuchi, T. Kimura, T. Oka, Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 35–41, [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00027-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00027-7).
- [7] Á. Frias-Ferrer, J. González-García, V. Sáez, C.P. de León, F.C. Walsh, The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors, *AIChE J.* 54 (2008) 811–823, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.11426>.
- [8] K. Aldas, N. Pehlivanoglu, M. Mat, Numerical and experimental investigation of two-phase flow in an electrochemical cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3668–3675, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.047>.
- [9] P. Mandin, A.A. Aissa, H. Roustan, J. Hamburger, G. Picard, Two-phase electrolysis process: from the bubble to the electrochemical cell properties, *Chem. Eng. Process. Process Intensification* 47 (2008) 1926–1932, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.10.018>.
- [10] S.M. Ghiaasiaan, *Two-phase Flow, Boiling and Condensation in Conventional and Miniature Systems*, Cambridge University Press, New York, 2008.
- [11] E. Climent, J. Magnaudet, Large-scale simulations of bubble-induced convection in a liquid layer, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 4827–4830, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4827>.
- [12] M.C. Ruzicka, N.H. Thomas, Buoyancy-driven instability of bubbly layers: analogy with thermal convection, *Int. J. Multiphase Flow* 29 (2003) 249–270, [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-9322\(02\)00150-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-9322(02)00150-7).
- [13] K. Iga, R. Kimura, Convection driven by collective buoyancy of microbubbles, *Fluid Dyn. Res.* 39 (2007) 68–97, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluiddyn.2006.08.003>.
- [14] H. Vogt, Heat transfer in boiling and mass transfer in gas evolution at electrodes – the analogy and its limits, *Int. J. Heat Mass Transfer* 59 (2013) 191–197, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.018>.
- [15] M. Ishii, T. Hibiki, *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*, Springer, New York, NY, 2011.
- [16] M. Ishii, N. Zuber, Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows, *AIChE J.* 25 (1979) 843–855, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690250513>.
- [17] L.J.J. Janssen, C.W.M.P. Sillen, E. Barendrecht, S.J.D. van Stralen, Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 633–642, [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87122-4](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(84)87122-4).
- [18] A.A. Dahlkild, Modelling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode, *J. Fluid Mech.* 428 (2001) 249–272, <http://dx.doi.org/10.1017/S002211200002639>.
- [19] R. Wedin, A.A. Dahlkild, On the transport of small bubbles under developing channel flow in a buoyant gas-evolving electrochemical cell, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5228–5233, <http://dx.doi.org/10.1021/ie001073u>.
- [20] H. Nicolai, B. Herzhaft, E.J. Hinch, L. Oger, E. Guazzelli, Particle velocity fluctuations and hydrodynamic self-diffusion of sedimenting non-Brownian spheres, *Phys. Fluids* 1994–Present 7 (1995) 12–23, <http://dx.doi.org/10.1063/1.868733>.
- [21] P.G. Saffman, The lift on a small sphere in a slow shear flow, *J. Fluid Mech.* 22 (1965) 385–400, <http://dx.doi.org/10.1017/S0022112065000824>.
- [22] D. Leighton, A. Acrivos, Measurement of shear-induced self-diffusion in concentrated suspensions of spheres, *J. Fluid Mech.* 177 (1987) 109–131, <http://dx.doi.org/10.1017/S0022112087000880>.
- [23] U. Schaffinger, Centrifugal separation of a mixture, *Fluid Dyn. Res.* 6 (1990) 213–249, [http://dx.doi.org/10.1016/0169-5983\(90\)90014-P](http://dx.doi.org/10.1016/0169-5983(90)90014-P).
- [24] T. Isono, Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. Alkaline-earth chlorides, *LaCl3, Na2SO4, NaNO3, NaBr, KNO3, KBr, and Cd(NO3)2*, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1) (1994) 45–52.
- [25] A. Bejan, *Convection Heat Transfer*, third ed., Wiley India Pvt. Limited, 2006.
- [26] A.-M. Dalbert, F. Penot, J.-L. Peube, Convection naturelle laminaire dans un canal vertical chauffe a flux constant, *Int. J. Heat Mass Transfer* 24 (1981) 1463–1473, [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(81\)90214-3](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(81)90214-3).
- [27] Z.D. Wei, M.B. Ji, S.G. Chen, Y. Liu, C.X. Sun, G.Z. Yin, et al., Water electrolysis on carbon electrodes enhanced by surfactant, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3323–3329, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.011>.

Annexe C : Article paru dans la revue
International Journal of Multiphase Flow



Four-way coupled Eulerian–Lagrangian Direct Numerical Simulations in a vertical laminar channel flow



Jonathan Schillings^a, Olivier Doche^{b,*}, Mauricio Tano Retamales^c, Frédéric Bauer^b,
Jonathan Deseure^a, Sedat Tardu^d

^a University Grenoble Alpes, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

^b University Grenoble Alpes, SIMaP, F-38000 Grenoble, France

^c IN2P3 - University Grenoble Alpes, LPSC, F-38000 Grenoble, France

^d University Grenoble Alpes, LEGI, F-38000 Grenoble, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 April 2016

Revised 6 September 2016

Accepted 22 October 2016

Available online 24 October 2016

ABSTRACT

Direct Numerical Simulations of a laminar two-phase flow into a vertical channel are investigated. An Eulerian–Lagrangian approach allows tracking each bubble position with a four-way coupling strategy, *i.e.* taking into account bubble–fluid and bubble–bubble interactions. The flow configuration has been chosen to highlight the buoyancy effects due to significant values of void fraction (high numbers of bubbles); hence the bubbles collisions and wall effects are the critical parameters to ensure the dispersion of the bubble plume. The DNS approach is self-consistent and does not rely on closure relations or empirical correlations for describing the collective bubble dynamics. It is found that the DNS predicts well the behavior of the bubble plume and its back effect on the liquid phase when compared with a mixture model and experimental data. The elastic nature of collisions, the sensitivity of the mean and RMS values of velocities and void fraction to the mesh quality are explored.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Accurate simulations of two-phase flows require sophisticated numerical techniques such as Direct Numerical Simulations (DNS). DNS have originally been developed for investigating turbulent flows by reproducing and solving all the interactions between the motion scales with no regards to time averaged or space averaged operations, hence without having the need of closure models (such as the model RANS, k - ϵ , etc.). Huge quantitative information are obtained through DNS that can legitimately be classified as numerical experiments (Jiménez, 2003). There is a strong analogy between turbulent and dispersed two-phase flows of moderately dense suspensions (*i.e.* void fraction greater than 0.01), at least from a numerical simulation point of view. Both are three dimensional time-evolving flows and exhibit similar nonlinear complexity arising from the advection terms of the Navier–Stokes equations. In addition, perturbations of the carrier phase can be generated by the back effect of the transported dispersed phase, which could be combined (or not) with the local instability of the flow itself in the case of turbulence. The carrier phase induced perturbations can be identified and analyzed in a way similar

to fluctuations occurring in a single-phase turbulent flow and analogous statistical post-treatment can be applied to the large data generated by DNS of multiphase flows. It is without saying that additional numerical and modeling complexities arise in multiphase flows coming from the interaction between phases and the choice of an appropriate coupling strategy is therefore crucial.

Various strategies for modeling two-fluid flows can be found in the literature and correspond to different levels of complexity and accuracy (e.g. Ishii, 1987; Zhang and Prosperetti, 1994). Yet, attempts to resolve dispersed flows by DNS arose quite recently. At this point, it is worth noting that the two-phase flow equations can be resolved in two different ways. In the first case each particle trajectory is individually monitored and calculated by means of the Newton's second law, and the carrier fluid represented by the Navier–Stokes equations is treated as a continuous phase (*i.e.* a Lagrangian–Eulerian approach, e.g. Boivin et al., 1998). In the second case, the two-phase flow system equations is expressed as the interaction between two continuous fluid: the dispersed and continuous phase (called two-fluid or Eulerian–Eulerian model) (Delnoij et al., 1997a; Esmaeeli and Tryggvason, 1999). The two-fluid model provides certainly the most detailed picture of the particles behavior and, since each particle geometry is fully resolved, allows a fine description of the interactions between the particles and the particles with the continuous phase. Hence,

* Corresponding author.

E-mail address: olivier.doche@phelma.grenoble-inp.fr (O. Doche).

this approach could be used to catch the surface deformation of bubbles, the induced perturbation of the flow field, the effect of surface tension, and/or clarify the coalescence phenomena, etc. However, tracking the interface requires a dynamic meshing around moving boundaries (Lu et al., 2006; Tryggvason et al., 2001) and since only a moderate amount of inclusions (classically a few hundred) can be computed, it cannot be yet representative of a typical industrial process. For the case of the Eulerian–Lagrangian approach, each element composing the discrete phase is treated as point-like (Laiñ et al., 2002; Nierhaus et al., 2007), in the sense that their geometrical properties (shapes, size) are implicitly taken into account in the formulation of the interfacial forces. During the last two decades, these models have widely been used to investigate the effects of particle transport on the turbulent field characteristics (e.g. Berg et al., 2006; Mazzitelli et al., 2003). Among those works, one can distinguish between studies neglecting the discrete phase effects on the flow (i.e. one-way coupling), and approaches taking into account their back reactions via a dedicated term expressed in the momentum equation of the continuous phase (i.e. two-way coupling strategy) (Druzhinin and Elghobashi, 2001; Squires and Eaton, 1990). However, it is clear that for the moment none of these DNS-like resolutions can be applied in a generic industrial context.

Bubbly flows are found in several transformation processes (bubble columns for phase extractions, electrolysis processes for hydrogen production, etc.) and they turned to be a classical subject for various academic studies (e.g. Akita and Yoshida, 1974; Lapin and Lübbert, 1994). In the singular case of electrochemical conversion which is one of the mostly employed process in metal production (e.g. aluminum) or in gas production (e.g. chlorine), bubbly flows have drastic effects on the overall efficiency of electrochemical cells. From the modeler point of view, it is clear that the most challenging point is to identify a way to predict accurately the various terms arising from the collective effects of bubbles (e.g. migration, shear-induced diffusion, etc.) applying to a mixture model (i.e. based on spatial and temporal averages of both phases). To the authors knowledge, these closure terms can be derived only from a few and dedicated experimental data (Leighton and Acrivos, 1987; Nicolai et al., 1995, etc.). Hence, without any reliable stand-alone formulation for the collective effect modeling, only qualitative results can be gained from two-phase flows numerical approaches as presented by Dahlkild (2001) or Schillings et al. (2015).

In the present paper, we report the study of a bubbly flow in a vertical channel by means of an Eulerian–Lagrangian DNS formulation which allows a standalone numerical resolution of the whole problem (i.e. without “external” information). The two-phase flow resolution and its coupling methodology are detailed and applied to a vertical channel where the amount of gaseous product generated continuously along the walls (e.g. electrodes) leads to a significant effect on the continuous phase velocity. The main objective of the paper is to take into account the four-way coupling which is essential in such configuration because no wall-normal bubble plume dispersion can occur without bubble–bubble interactions. A typical electrolysis cell for hydrogen production is taken as the reference simulation case and the DNS results are confronted to numerical and experimental results from the literature. The Eulerian–Lagrangian model is further employed to explore the elastic nature of collisions, the sensitivity of the mean and RMS values of velocities and void fraction to the mesh quality or the local values of wall shear-stress. All of the simulations presented in this work are performed for established laminar inlet flows.

2. Numerical model

In this paper, the dynamic of a two-phase bubbly flow is investigated in a vertical channel through a straight Eulerian–

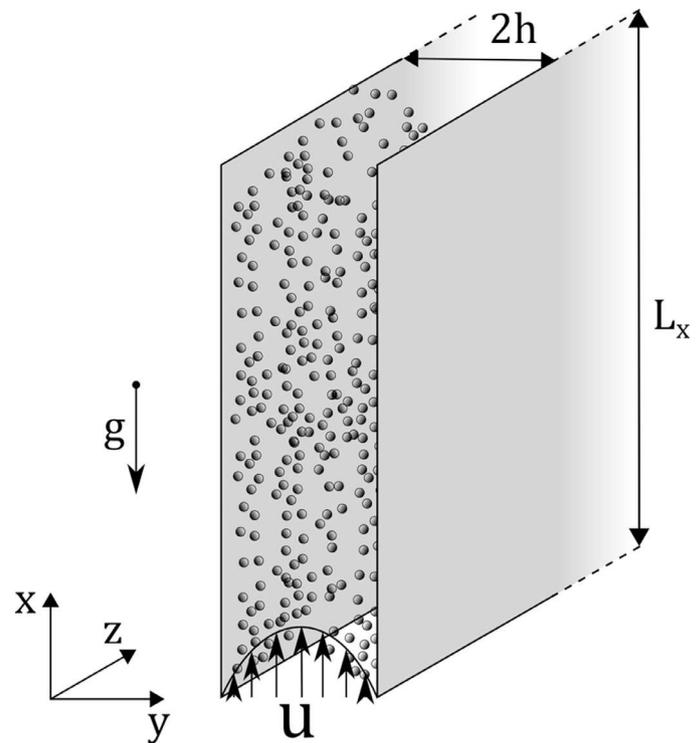


Fig. 1. Scheme of the electrodes and flow configuration.

Lagrangian formulation. The electrolyte motion is described by the well-known time dependent and three-dimensional Navier–Stokes equations under assumptions of a Newtonian and incompressible liquid as the continuous phase. The isothermal condition is also assumed for the whole domain since buoyancy effect due to temperature is negligible in comparison to the two-phase buoyancy under the present operating conditions. Gas bubbles trajectories are computed by resolving the Newton’s second law for each of them. As stated before, the resolution is performed with a four-way coupling (i.e. accounting bubble–bubble and bubble–liquid interactions), including the effect of the wall on the bubbles trajectories. The configuration used throughout this work is depicted in Fig. 1. The gas-evolving lateral channel walls are set vertically in order to generate buoyancy forces in the streamwise direction, x . They are located at $y = 0$ and $y = 2h$, start at $x = 0$ and end at $x = L_x$ and their size along the z direction is considered as infinite in order to simulate pseudo-2D cases. In this work, the liquid phase is restricted to the laminar regime.

Numerical simulations are performed with a validated finite difference code developed by our team (Bauer et al., 2015; Doche et al., 2013, 2012). This code, optimized for turbulent simulations, handles massive parallel computing and fits the requirement for strong flow couplings with large number of inclusions.

The DNS data are compared to the simulations of a homogeneous (also called *mixture*) model here. This model considers the gas–liquid mixture as a unique continuous Newtonian fluid governed by momentum and volume conservation equations. The equations depend on the void fraction which is a scalar variable representing the local proportion of dispersed phase in the mixture volume. The evolution of the void fraction is resolved by means of the *relative flux*, a phenomenological closure term extracted from theoretical and empirical studies that specifies the superficial velocity of the dispersed phase relatively to the mixture motion. The complete mixture model formulation can be found in our previous work (Schillings et al., 2015).

The following subsections detail the Eulerian–Lagrangian numerical models resolved for each phase and their interactions.

2.1. Continuous phase

The continuous phase is resolved by Direct Numerical Simulation (DNS) of the Navier–Stokes equations in the following form:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \frac{1}{\rho_C} \nabla p - \nu_C \nabla^2 \mathbf{u} = \frac{1}{\rho_C} \mathbf{f}_{ext} \quad (2)$$

Here, ρ_C and ν_C are the constant density and kinematic viscosity, \mathbf{u} is the velocity field and p the pressure of the continuous phase. \mathbf{f}_{ext} is the force field representing the action of the bubbles on the liquid. The boundary conditions are defined as follow: a no-slip condition is applied at $y=0$ and $y=2h=L_y$ and periodicity applies at $z=0$ and $z=L_z$, where L_z is the width of the numerical domain in the periodical direction. A standard Poiseuille profile is imposed at $x=0$ and the flow leaves the domain with radiative open boundary conditions (i.e. without stress) at $x=L_x$. Lengths, velocities and times are nondimensionalized respectively by the semi inter-electrode gap h , the maximum Poiseuille velocity u_{CP} and the characteristic time $\frac{h}{u_{CP}}$. The variables given in their non-dimensional form are noted with the exponent *. The Reynolds number is defined as $Re_h = \frac{u_{CP} h}{\nu_C}$.

2.2. Discrete phase

Contrary to the Eulerian–Eulerian model for which the two-phases are fully resolved, the Eulerian–Lagrangian approach represents the discrete phase elements as points and the gaseous volumetric flux is not directly simulated. The physical properties of the bubbles (volume, density, shape, etc.) are intrinsically taken into account in the formulation of the hydrodynamic forces and in the simulation of the collisions. In this work, bubbles are assumed to behave like solid spherical particles since coalescence, internal circulation and deformation are hindered. Those hypotheses can be justified by various conditions such as small bubbles diameters ($< 100 \mu\text{m}$), common surface contamination, and presence of surfactants or highly concentrated charged species in the continuous phase. This is e.g. typically the case for hydrogen bubbles in concentrated alkaline electrolytes (Janssen et al., 1984). The physics of bubble growth and detachment are not taken into account here and the particles are added directly in the domain in the vicinity of the walls without velocity. The following section details the numerical approach used to compute the bubbles motions, the bubble–bubble interactions and the wall collisions.

2.2.1. Equation of motion and hydrodynamic force

The bubble motion is resolved by a Lagrangian tracking through the resolution of the Newton's second law:

$$\rho_D \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho_D \mathbf{g} + \mathbf{F}_{hyd} + \mathbf{F}_{col} \quad (3)$$

where ρ_D is the density of the dispersed phase, \mathbf{v} the bubble velocity, \mathbf{g} the gravitational acceleration field, \mathbf{F}_{hyd} the hydrodynamic volume force and \mathbf{F}_{col} is a sum of forces arising from eventual collisions with other bubbles or walls.

The hydrodynamic force exerted on a rigid sphere moving in an unsteady Stokes flow has been formulated by Maxey and Riley (1983) and Gatignol (1983) and consists in the integration of external stresses on a sphere surface. The hydrodynamic force can be expressed as the sum of two distinct contributions, \mathbf{F}_{vol} and \mathbf{F}_{C-D} . The first one includes the pressure and viscous stress effects on the undisturbed flow that would occupy the volume of the sphere:

$$\mathbf{F}_{vol} = -\rho_C \mathbf{g} + \rho_C \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \quad (4)$$

Secondly, the force \mathbf{F}_{C-D} arises from flow perturbations caused by the presence of the inclusion itself and is commonly expressed as the sum of various terms known as the added mass, the drag and the history (also called Basset) terms. The Maxey-Riley/Gatignol relation is now the reference formulation; however it should be adapted for our studying case. Primarily, the Faxen terms – i.e. second-order correction terms depending on $\nabla^2 \mathbf{u}$ – can be neglected because of the small bubble size compared to the characteristic flow length, and the Basset history term is of little influence in bubbly flows while necessitating additional computational efforts (Domgin et al., 1998). In addition, the Maxey-Riley/Gatignol formulation is obtained only for creeping flow conditions. Effects from small but finite particle Reynolds number $Re_D = \frac{2r \|\mathbf{V}_r\|}{\nu_C}$ must be taken into account, with r the radius of the sphere and $\mathbf{V}_r = \mathbf{v} - \mathbf{u}$ its relative velocity. Those are principally the drag and lift corrections. Finally, the near-wall effects on the drag and lift terms are included. Eq. (5) summarizes the different terms of the hydrodynamic force due to the disturbance flow:

$$\mathbf{F}_{C-D} = \mathbf{F}_{add} + \mathbf{F}_{drag} + \mathbf{F}_{lift} \quad (5)$$

Each term is detailed in the next subsections.

2.2.2. The virtual, or added, mass term

Boussinesq (1885) introduced an expression for the transient hydrodynamic force in which appeared for the first time the virtual mass, expressed in its Lagrangian form in Eq. (6):

$$\mathbf{F}_{add} = \frac{1}{2} \rho_C \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} - \frac{D\mathbf{u}}{Dt} \right) \quad (6)$$

This term is due to the acceleration of a volume of the surrounding fluid along with the sphere, which was found to be equivalent to half the volume of the sphere.

2.2.3. The drag effects

As stated by Arcen et al. (2006), many expressions of the drag force can be found and the better choice depends on the type of application aimed by the model. In the case of an electrochemical gas production – which is a surface bubble generation similar to nucleation – the wall proximity should play a role on the hydrodynamic force.

$$\mathbf{F}_{drag} = -\frac{3C_d}{8r} \rho_C C_{\parallel, \perp} \|\mathbf{V}_r\| \mathbf{V}_r \quad (7)$$

Here, $C_d = \frac{24}{Re_D} (1 + \frac{3}{16} Re_D)$ is the drag coefficient as proposed by Oseen (1910), which is less restrictive than the Stokes drag coefficient. Oseen derived this coefficient theoretically for small but finite values of the particle Reynolds number while the Stokes coefficient is correct for vanishing Re_D . The Oseen correction shows very good precision for $Re_D \leq 0.4$ and an error of only 7.5% at $Re_D = 1$. This is therefore valid in many applications including the present bubbly flows with gas inclusions smaller than $100 \mu\text{m}$. Simulations performed in typical electrolysis cases show that only 1 ~ 2% of the bubbles are associated to a Reynolds number larger than 0.4. Other attempts to develop theoretical results at higher Reynolds numbers exist, but they diverge rapidly when used out of their range of application. To cover larger ranges of Re_D , one can also use empirical relations such as that of Schiller and Naumann (1935), which fits experimental data for $Re_D < 10^5$. In this work, the Oseen's formula is preferred because of its purely analytical nature.

$C_{\parallel, \perp} = \begin{pmatrix} C_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & C_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & C_{\parallel} \end{pmatrix}$ is a correction of the drag coefficient which includes the presence of the wall in the flow perturbation.

$$C_{\parallel} = \left(1 - \frac{9}{16} \kappa + \frac{1}{8} \kappa^3 - \frac{45}{256} \kappa^4 - \frac{1}{16} \kappa^5 \right)^{-1} \quad (8)$$

$$C_{\perp} = \left(1 - \frac{9}{8}\kappa + \frac{1}{2}\kappa^3\right)^{-1} \quad (9)$$

where $\kappa = \frac{r}{l}$ and l is the distance of the sphere center to the nearest wall. The first correction (8) is extracted from the work of Faxén (1923) and is found to be very close to the analytical result for $\frac{r}{l} < 0.76$. Eq. (9) can be found in the work of Wakiya (1960). It is an approximation precise to $O(\kappa^3)$ of the exact expression developed in infinite series by Brenner (1961).

2.2.4. The lift force

In a wall-bounded flow, bubbles dynamics are affected by the shear of the base flow. The shear rate near the wall can be significantly higher than that of a classical Poiseuille flow, if the buoyancy induced by the discrete phase is strong. Saffman (1965) showed that particles translating and rotating with respect to a uniform shear flow are subjected to a lift force perpendicular to the flow direction. The Saffman lift force holds for unbounded flows, small values of Re_D and Re_{γ} , and for $Re_D \ll Re_{\gamma}^2$, where $Re_{\gamma} = \frac{4r^2|\dot{\gamma}|}{\nu_C}$ is the Reynolds number based on the shear and $\dot{\gamma} = \frac{\partial u_x}{\partial y}$ is the main shear rate of the flow.

In the present work, we use the optimum lift force of Wang et al. (1997) that combines many results found in the literature (Cox and Hsu, 1977; Vasseur and Cox, 1977; McLaughlin, 1991, 1993; Cherukat and McLaughlin, 1994). It is the most complete formulation of the lift force and can be applied in every flow region. The expression is highly dependent on non-dimensional characteristic parameters such as the Stokes lengthscale $L_S = \frac{\nu_C}{|V_{r,x}|}$, the Saffman lengthscale $L_{\gamma} = \sqrt{\frac{\nu_C}{|\dot{\gamma}|}}$, the ratio $\epsilon = \text{sign}(\dot{\gamma}V_{r,x}) \frac{L_S}{L_{\gamma}}$ and the dimensionless distance from the wall $l' = \frac{l}{L_{\gamma}}$. The complete formulation of the optimum lift force is detailed in Annex 1.

2.2.5. Collisions, elasticity and lubrication models

Hoomans et al. (1996) presented a discrete particle model developed for two-dimensional simulations of fluidized-bed. They implemented a sequence to simulate the collisions of particles, which will be shortly presented in Section 3.2.3. They used a hard sphere model for the collisions, which assumes impulsive (i.e. instantaneous point forces) collisions and the conservation of the spherical shape after collision. The particles are in contact at the moment of collision, but dissipation occurs so that the kinetic energy of the particles is not completely conserved during the impact. Following this work, Delnoij et al. (1997b) simulated dispersed gas-liquid flows with the same collision sequence and a hard sphere model. However, a thin liquid film resists the approach of two bubbles and hence the repelling occurs without direct contact between the spheres. They approximated the bubbles radius of influence by $r\sqrt{1+C_{add}}$ where $C_{add}=0.5$ is the added mass coefficient. In addition, they considered elastic collisions, i.e. a total restitution of the bubbles kinetic energy after rebound.

In order to understand the choices made in the present work, some clarifications about collisions and lubrication are required.

Different cases potentially occur when two spheres approach each other (all the observations detailed here are valid for a sphere approaching a wall). A direct contact occurs if the fluid resistance is negligible, i.e. if the viscous stress growing inside the fluid when escaping the narrowing gap is small compared to the inertia of the sphere. During contact, strain energy can be stored in the spheres in the form of very small elastic deformations, and this is the release of this energy that causes the impulse of rebound and a quick return to a spherical shape: this is called an elastic collision. Yet, various losses such as plastic deformations, internal viscous

dissipation or remaining vibrations might occur, depending on the nature of the continuous and the dispersed phases. The collision is thus inelastic and the kinetic energy of the spheres before impact is not fully restored. In that case, a restitution coefficient is defined as $0 \leq \epsilon_r = -\frac{v_{reb}}{v_{app}} \leq 1$ where v_{app} is the approach velocity, i.e. the relative velocity of the spheres along the line defined by the centers of masses, and v_{reb} the velocity after rebound. One might notice that this formulation of ϵ_r is a simplification for identical spheres.

In the case of an important fluid resistance, the pressure that builds up in the thin volume of fluid during the gap diminution generates a reaction force on the spheres. This force can be calculated by the lubrication theory (Hocking, 1973) which holds for $\frac{h_l}{r} \ll 1$ and $Re_{app} \frac{h_l}{r} \ll 1$, where $r_r = r_i^* r_j / (r_i + r_j)$ is the reduced radius of the two colliding spheres i and j (equal to the sphere radius in the case of a plane collision), h_l is the distance between the surfaces of the spheres and $Re_{app} = \frac{\|v_{app}\| r_r}{\nu_C}$ is the Reynolds number based of the approach velocity. The reaction force, equal in magnitude but opposite in sign for the two spheres, being inversely proportional to the interspace height and proportional to the approach velocity makes the direct contact impossible. Davis et al. (1986) claimed that the pertinent characteristic number in elastohydrodynamic collisions is the Stokes number $St = \frac{1}{9} \frac{\rho_D}{\rho_C} Re_{app}$ which is a ratio of the particle inertia on the fluid viscous forces. For very small values of the Stokes number, the inertia of the particles is not sufficient to induce a high pressure increase in the fluid layer and their kinetic energy is dissipated by viscosity. For high inertia particles, two cases are likely: completely rigid spheres do not rebound and the kinetic energy is dissipated in the fluid, while elastic spheres eventually rebound. The same definition of the restitution coefficient holds to take into account inelastic deformations, internal viscous dissipation, remaining vibrations or dissipation in the fluid (Gondret et al., 2002).

The important fluid resistance and inelastic collisions hypotheses hold here for the bubbly flows of interest. Collisions are thus instantaneous and occur at a distance $\frac{h_l}{r} = 0.1$ due to lubrication with a zero restitution coefficient, both for bubble-bubble and wall-bubble collisions. The collision force F_{col} from Eq. (3) is not explicitly calculated but instead the bubble velocity is directly corrected after a collision (see 3.2.3).

3. Numerical details

3.1. Continuous phase

3.1.1. Time advancement procedure

The solution at the next time $n+1$ is obtained by integrating the Eq. (2) over the t to $t+\Delta t$ interval. This equation is solved according to the well-known fractional step approach which ensures the divergence-free condition (Eq. (1)) of the velocity field at each time. The temporal integration of Eq. (2) is written as:

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} dt &= -\frac{1}{\rho_C} \int_t^{t+\Delta t} \nabla P dt - \frac{1}{\rho_C} \int_t^{t+\Delta t} \nabla p' dt \\ &\quad - \int_t^{t+\Delta t} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} dt + \nu_C \int_t^{t+\Delta t} \nabla^2 \mathbf{u} dt - \frac{1}{\rho_C} \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{f}_{ext} dt \end{aligned} \quad (10)$$

where ∇P is the mean spatial pressure gradient, $\nabla p'$ is the pressure gradient fluctuation. Thus, by defining \mathbf{u}^n and \mathbf{u}^{n+1} the velocity fields at a time t and $t+\Delta t$, the temporal advancement Eq. (10) can be expressed as:

$$\mathbf{u}^{n+1} = \mathbf{u}^n + \mathbf{T}_{pmean} + \mathbf{T}_{pfluc} + \mathbf{T}_{adv} + \mathbf{T}_{diff} + \mathbf{T}_{fext} \quad (11)$$

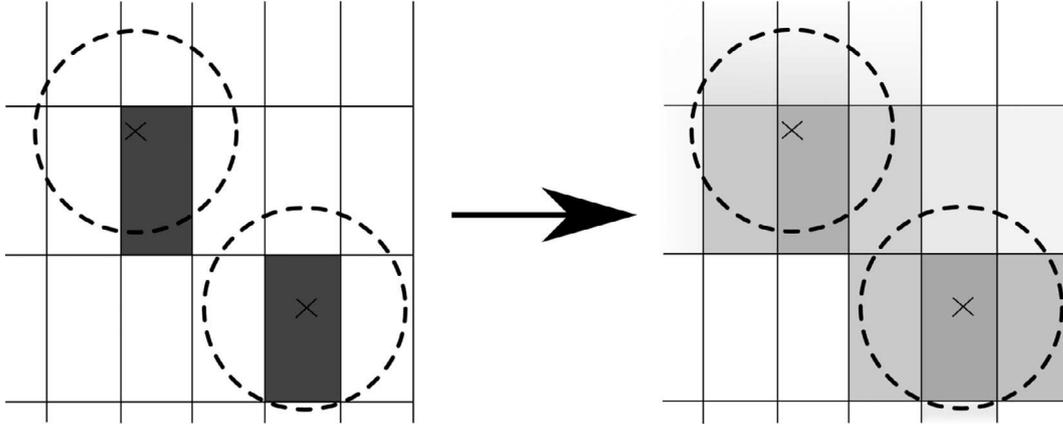


Fig. 2. Scheme of the volume distribution process.

with:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{pmean} &= -\frac{1}{\rho_C} \int_t^{t+\Delta t} \nabla P dt \\ \mathbf{T}_{pfluc} &= -\frac{1}{\rho_C} \int_t^{t+\Delta t} \nabla p' dt \\ \mathbf{T}_{adv} &= -\int_t^{t+\Delta t} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} dt \quad (a-e) \\ \mathbf{T}_{diff} &= \nu_C \int_t^{t+\Delta t} \nabla^2 \mathbf{u} dt \\ \mathbf{T}_{fext} &= -\frac{1}{\rho_C} \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{f}_{ext} dt \end{aligned} \quad (12)$$

The general time advancement procedure of the continuous phase is described in this part for a non-coupled system, *i.e.* without the external force term, and the coupling strategy is discussed later in Section 3.3.1.

The mean pressure gradient term \mathbf{T}_{pmean} is evaluated with an Euler method (first order), and is calculated by applying the flow conservation constraint on the whole domain at the current time n . Advection and diffusion terms, respectively \mathbf{T}_{adv} and \mathbf{T}_{diff} are estimated explicitly from velocity fields obtained from the previous $n-1$ and current time n . It is worth noting the possibility of using implicit schemes to improve the stability of the diffusion terms, but at the cost of expensive multiband matrix inversions and a loss of genericity. The term \mathbf{T}_{pfluc} is the fluctuating pressure gradient evaluated from the pressure at $n+1$ for sake of stability (Bauer et al., 2015). Eq. (11) can be reformulated as:

$$\mathbf{u}^{n+1} = \tilde{\mathbf{u}}^{n+1} - \frac{\Delta t}{\rho_C} \nabla p'^{n+1} \quad (13)$$

where $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = \mathbf{u}^n + \mathbf{T}_{pmean} + \mathbf{T}_{adv} + \mathbf{T}_{diff}$ is a first estimation of the velocity fields, based on terms known at the current time iteration. p'^{n+1} is then calculated by applying the divergence free operator to Eq. (13) and by solving the Poisson equation:

$$\nabla^2 p'^{n+1} = \frac{\rho_C}{\Delta t} \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}^{n+1} \quad (14)$$

In the present study, all calculations are achieved with a third order Runge–Kutta time advancement scheme. That does not modify the sequence of resolution but divides the main time step into three substeps, each one being expressed with a dedicated set of coefficients.

3.1.2. Spatial discretization

Spatial numerical operators are expressed by using an *explicit optimized* (EO) finite differentiation scheme at the fourth order (Bauer et al., 2015). EO schemes are derived from the dispersion-relation-preserving (DRP) schemes developed by Tam and Webb (1993). Unlike compact schemes, explicit schemes use only the values of a function at the neighboring points in order to approximate the derivatives. Hence, approximation of the derivatives is

direct while it necessarily implies a matrix inversion for compact schemes, which is generally a more expensive operation. It is well known that standard explicit schemes require fine grid resolution to ensure a good precision. To compensate, the optimization in the EO schemes consists of adding complementary terms to the Taylor development of the derivatives in order to minimize the error in the Fourier space, with the largest wavenumber range possible. The computational domain of size $L_x \times L_y \times L_z$ has an associated mesh of $N_x \times N_y \times N_z$ nodes.

3.2. Discrete phase

3.2.1. Volume distribution

As underlined previously, the Eulerian–Lagrangian formulation approximates the inclusions by point elements and the reaction force exerted by each element is applied at the position of its center of mass. This approximation is correct for Eulerian grids much coarser than the inclusions size but becomes unstable when the computational cell size is comparable to or smaller than the inclusions size. This issue is overcome by distributing the volume of bubble (see Annex 2 for more details about the volume distribution procedure) and the reaction force among the numerical cells it actually occupies. A scheme of the volume distribution process is presented in Fig. 2. On the left-hand side only one cell, identified by the mass center of the bubble, is involved in the mesh while on the right hand, the volume distribution procedure smoothes the bubble effect in its direct neighborhood.

The void fraction occupying each cell is defined as the volume of gas divided by the volume of the cell. The volume distribution algorithm limits the void fraction values to a maximum of 1 and divides the reaction force between the cells. This procedure is necessary for sake of grid size independency (see Section 4.4) and is essential in the present case of narrow channels where the grid is preferentially refined near the walls.

3.2.2. Parallelization

The DNS code has been parallelized according to the 2D decomposition approach in which the computational domain is partitioned in two directions to keep a complete view in the working direction. For the bubbles equation, the computational domain is partitioned according to the X configuration (decomposition in y and z directions) and this configuration is maintained during all the resolution in order to simplify the boundary treatment at the subdomain interfaces. Each process handles its own set of bubbles, *i.e.* the bubbles located in its subdomain. When a bubble moves to another subdomain, it is removed from its initial process and added to the set of bubbles of its new process. This bubble data transfer between the two processes is performed through calls to the MPI library.

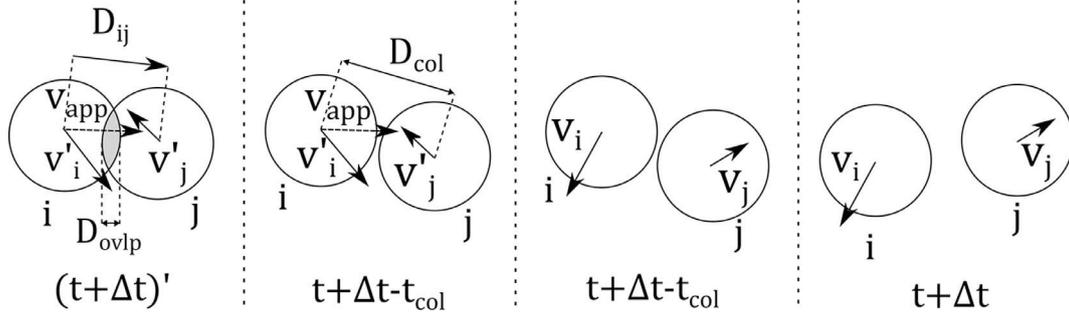


Fig. 3. Scheme of a collision sequence. Collisions are not simulated at the time they occur, instead, bubbles positions and velocities are corrected once they already overlap the defined collision distance.

3.2.3. Collisions sequence

In the collision strategy proposed by Hoomans et al. (1996), the search for bubble-bubble or bubble-wall collisions requires the definition of two different time steps: a main constant time step used for time advancement of the Navier–Stokes equations, and a smaller variable time step used to displace the particles progressively in order to proceed to only one collision at a time.

The procedure set up in the present work is different: all bubbles are moved simultaneously after calculation of the continuous phase motion. The distance $\|D_{ij}\|$ between two bubbles is calculated and collision occurs if this distance is smaller than the defined collision distance $D_{col}=r_i+r_j+h_l$ equal to the sum of bubbles radii and the lubrication distance $h_l=0.1r_r$. The position of interacting bubbles is corrected afterward considering that the collision occurred at a time t_{col} comprised between the beginning and the end of the time-step. This strategy does not require substeps for the advancement of the dispersed phase but necessitates small displacements of the dispersed phase to avoid bubbles crossing each other. This hypothesis is justified by the use of relatively small time-steps. Indeed, the order of magnitude of bubble displacement can be estimated by $\Delta X^*=V^*\Delta t^*$, where the bubble velocity scale is $V^*\sim 1$. Hence, time-steps comprised between 0.001 and 0.01 should be sufficient to insure displacements smaller than bubbles radii, given that $r^*\sim 0.01-0.033$ in this work. Fig. 3 represents schematically the collision process between two bubbles.

At time $(t+\Delta t)'$, the approximated positions \mathbf{x}_i' and \mathbf{x}_j' , and velocities \mathbf{v}_i' and \mathbf{v}_j' are calculated respectively for bubble i and j based on hydrodynamic interactions only. The vector that links the centers of mass of the two bubbles is D_{ij} , the approach velocity is $\mathbf{v}_{app} = (\mathbf{v}_i' \cdot D_{ij} - \mathbf{v}_j' \cdot D_{ij}) \frac{D_{ij}}{\|D_{ij}\|}$ and the overlap is computed from $D_{ovlp} = D_{col} - \|D_{ij}\|$. The collision occurs actually at $t+\Delta t-t_{col}$, where $t_{col} = \frac{D_{ovlp}}{\|\mathbf{v}_{app}\|}$, and the post-collision velocities are $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i' - (1+\varepsilon_r)\frac{\mathbf{v}_{app}}{2}$ and $\mathbf{v}_j = \mathbf{v}_j' + (1+\varepsilon_r)\frac{\mathbf{v}_{app}}{2}$, where ε_r is the restitution coefficient. Thus, the actualized positions at $t+\Delta t$ are $\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_i' - (1+\varepsilon_r)t_{col}\frac{\mathbf{v}_{app}}{2}$ and $\mathbf{x}_j = \mathbf{x}_j' + (1+\varepsilon_r)t_{col}\frac{\mathbf{v}_{app}}{2}$.

Computational runs show a good agreement between results calculated with $\Delta t^*=0.01$ and $\Delta t^*=0.001$ for approximately 12,000 bubbles of size $r^*=0.03$. The averaged velocity profiles are almost identical while the averaged bubbles number and the averaged void fraction differences are of 3% only. The mean bubble displacements were also calculated and are respectively $\Delta X^*=0.007$ and $\Delta X^*=0.0007$, significantly lower than bubble size. Finally, the computation underdone with $\Delta t^*=0.01$ was almost 9 times faster for the same configuration.

3.3. Coupling methodology

3.3.1. Four-way coupling algorithm

The global advancement of the calculation is done at successive times numbered with the letter n , separated by a constant time

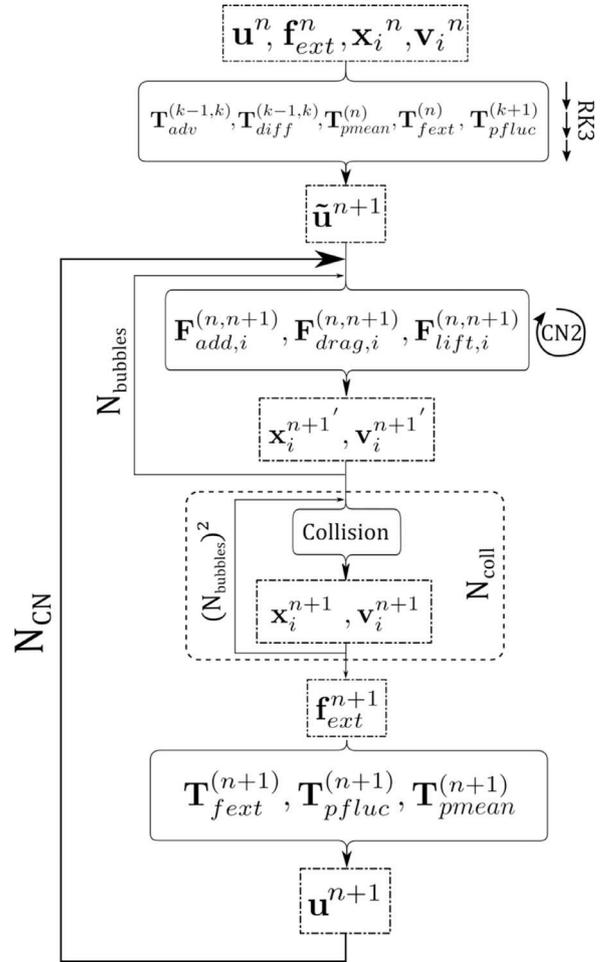


Fig. 4. Scheme of the numerical sequence for time advancement.

step Δt . The exponent k denotes the sub-steps used in the third order Runge–Kutta (RK3) scheme that concerns only the calculation of the advection, diffusion and fluctuating terms. In the coupling strategy, the advancement of the mean pressure and external force terms from time n to $n+1$ is underdone through a second order Crank–Nicolson iterative scheme such that $T_{pmean} = \frac{T_{pmean}^{(n)} + T_{pmean}^{(n+1)}}{2}$ and $T_{fext} = \frac{T_{fext}^{(n)} + T_{fext}^{(n+1)}}{2}$. Fig. 4 details the numerical procedure for the time advancement procedure with the coupling strategy.

At time n the velocity and the external force field of the continuous phase are known as well as the position and velocities of each bubble i of the total $N_{bubbles}$. First, an intermediate velocity $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1}$ is calculated by resolving the fluctuating pressure, the advection and the diffusion terms (Eq. (12)) with the explicit RK3 scheme. The mean pressure term (Eq. (12)) and the force

(Eq. (12)) exerted by the bubbles are estimated from time step n at this stage.

The equation of motion is then resolved for each bubble based on the liquid velocities, \mathbf{u}^n and $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1}$, estimated at the center of the spheres by a trilinear interpolation method. The calculation of the velocities \mathbf{v}_i^{n+1} is done by resolving the added-mass, drag and lift forces with a second order Crank–Nicolson (CN2) implicit scheme. Each dispersed element applies a reaction force on the liquid which can be expressed by a combination of Eqs. (3) and (4):

$$\mathbf{F}_{D-C_i}^{n+1} = -\mathbf{F}_{C-D_i}^{n+1} = -\left(\rho_D \frac{d\mathbf{v}}{dt}\bigg|_i^{n+1/2} + (\rho_C - \rho_D)\mathbf{g} - \rho_C \frac{D\mathbf{u}}{Dt}\bigg|_i^{n+1/2}\right).$$

Once all bubbles are moved, the collision sequence is performed. This step requires $(N_{bubbles})^2$ operations in our algorithm and could be very expensive in term of CPU time. In order to spare computing resources, one can decide not to compute the collision sequence at every iteration (see Section 3.3.2). In that case, bubbles are displaced without interacting with each other during the first iterations and collisions are computed in the last N_{coll} iterations. The external force field \mathbf{f}_{ext}^{n+1} is evaluated taking into account the new bubbles positions and the velocity $\tilde{\mathbf{u}}^{n+1}$ is corrected by $\frac{-\mathbf{T}_{f_{ext}}^{(n)} + \mathbf{T}_{f_{ext}}^{(n+1)}}{2}$.

The last step is to apply the continuity equation in order to calculate the fluctuating pressure terms and to evaluate the mean pressure term by resolving the volume conservation on the whole domain. The final velocity \mathbf{u}^{n+1} is finally corrected by adding the terms $\mathbf{T}_{pfluc}^{(n+1)} + \frac{-\mathbf{T}_{pmean}^{(n)} + \mathbf{T}_{pmean}^{(n+1)}}{2}$. The procedure is iterated N_{CN} times and starts again at the stage of bubbles motion calculation, i.e. the coupling force, which is each time based on the last value of \mathbf{u}^{n+1} .

3.3.2. N_{CN} and N_{coll}

As stated before, two important iteration numbers can be tuned in the simulation: N_{CN} and N_{coll} . The sensitivity to these numbers is studied in the range $2 \leq N_{CN} \leq 10$ and $1 \leq N_{coll} \leq N_{CN}$, considering the reference case to be $(N_{CN}=10, N_{coll}=10)$. A very good precision is obtained for $N_{coll} \geq 2$, regardless of N_{CN} . The CPU time for simulation parameters $(N_{CN}=2, N_{coll}=2)$ and $(N_{CN}=2, N_{coll}=1)$ is respectively 6 and 10 times smaller than for the reference case because of the collision sequence numerical cost for high bubbles number. The configuration set in the rest of the paper is $(N_{CN}=2, N_{coll}=2)$.

4. Two-phase flow simulations

4.1. One-way coupling approach with homogeneous modeling of the collective effects

One major difficulty of multiphase flows modeling resides in the description of the dispersed phase motion. Many strategies, going from the use of averaged empirical laws to direct simulation of the interfacial momentum exchange, were developed to this end. We propose to study here the Lagrangian tracking of a single bubble inside a virtual plume with an empirical modeling of the collective effects. A 2D-mapping of the void fraction is derived from the simulations of one gas-evolving wall by the mixture model (Schillings et al., 2015) and applied to the DNS as a scalar function depending on both x and y directions. A Poiseuille flow is imposed at the entrance of the channel and the motion of a single bubble is calculated by means of Eq. (3). The collective effects due to bubble-bubble collisions are modeled by evaluating a drift velocity in the wall normal direction:

$$v_{drift} = -rv_{Stokes}f(\alpha)D\bar{\nabla}\alpha - r^2|\dot{\gamma}|\beta(\alpha)\bar{\nabla}\alpha - r^2|\dot{\gamma}|\frac{\omega(\alpha)}{\tau}\bar{\nabla}\tau \quad (15)$$

where $v_{Stokes} = \frac{2gr^2}{9\nu_c}$ is the settling velocity of a sphere in a quiescent liquid, $f(\alpha) = (1-\alpha)^5$ is a hindering function depending on

Table 1

Numerical set-up of the DNS code for the Lagrangian tracking in a virtual plume.

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	r^*	Re_h
0.001	$83 \times 65 \times 33$	$40 \times 2 \times 1$	0.025	50, 108, 200

$Re_h = 200, j = 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$: \square DNS, - - - Homogeneous
 $Re_h = 108, j = 0.008 \text{ mm.s}^{-1}$: \triangleleft DNS, - - - Homogeneous
 $Re_h = 50, j = 0.03 \text{ mm.s}^{-1}$: \circ DNS, ····· Homogeneous

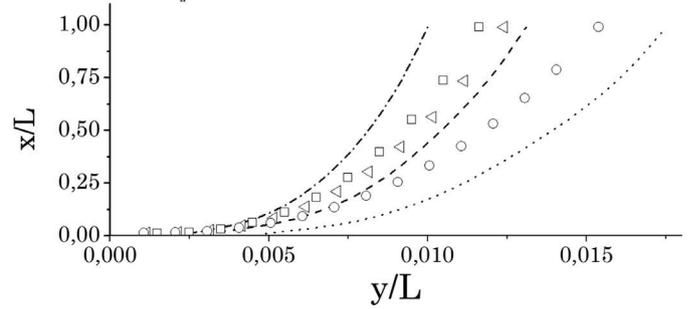


Fig. 5. Comparison of bubble trajectory and plume thickness, at different values of bubble production rates and Reynolds number. The squares, circles, cross and triangles correspond to boundary layer thickness, and the different lines are bubble trajectories. Distances are exceptionally scaled with the electrode length L . $j = 0.008 \text{ mm s}^{-1}$, $Re_h = 108$ (dash line & triangles), $j = 0.03 \text{ mm s}^{-1}$, $Re_h = 50$ (dot line & circles), and $j = 0.03 \text{ mm s}^{-1}$, $Re_h = 200$ (dash-dot line & squares).

the void fraction, D is the hydrodynamic diffusion coefficient (~ 1 in the wall-normal direction), $\dot{\gamma} = \frac{\partial u_x}{\partial y}$ and $\tau = \mu_c \frac{\partial u_x}{\partial y}$ are the main shear-rate and shear-stress, and $\beta(\alpha) = \frac{1}{3}\alpha^2(1 + 0.5e^{8.8\alpha})$ and $\omega(\alpha) = 0.6\alpha^2$ are non-dimensional empirical coefficients depending on the void fraction.

Eq. (15) is based on the relative flux as defined in the previous work of Schillings et al. (2015) and is composed of the hydrodynamic self-diffusion, the shear-induced diffusion and the shear-induced migration. Hence, the drift velocity is a function of the continuous phase flow solved through DNS and the void fraction map obtained from the homogeneous model. The approximated velocity is thus $v_y + v_{drift}$ in \mathbf{y} direction. The bubble is generated at $x=0$ and $y=0$ and is then supposedly representative of the external bubble population of the plume. The bubble trajectory is thus compared to the evolution of the bubble plume thickness δ_α computed with the homogeneous model along the direction \mathbf{x} . δ_α is defined as a boundary layer thickness, i.e. the distance from the wall at which the void fraction recovers asymptotically (in our case 1% of the maximum value) its bulk value.

The numerical parameters of the DNS are listed in Table 1.

Fig. 5 shows the evolutions of plume thickness and bubble position in a channel with one gas-evolving wall for different values of bubble production rates and Reynolds numbers of the liquid phase. Symbols represent plume thicknesses obtained from the mixture model while the lines describe the outer bubble trajectories computed by DNS. Three cases are represented: $j = 0.008 \text{ mm s}^{-1}$, $Re_h = 108$ (dash line & triangles), $j = 0.03 \text{ mm s}^{-1}$, $Re_h = 50$ (dot line & circles), and $j = 0.03 \text{ mm s}^{-1}$, $Re_h = 200$ (dash-dot line & squares) where j stands for the volumetric gas flux. The main objective of this study is to determine the sensitivity of the bubble plume thickness to the flow parameters. It can be observed in Fig. 5 that the bubble trajectory (DNS) is consistent with the boundary layer thickness evolution (homogeneous model). Both decrease with the Reynolds number in agreement with Schillings et al. (2015).

This hybrid approach using DNS to resolve the base flow and a closure term to model collective effects based on a void fraction is presented as a first application. It shows that the dispersion of bubbles can be evaluated qualitatively without taking into

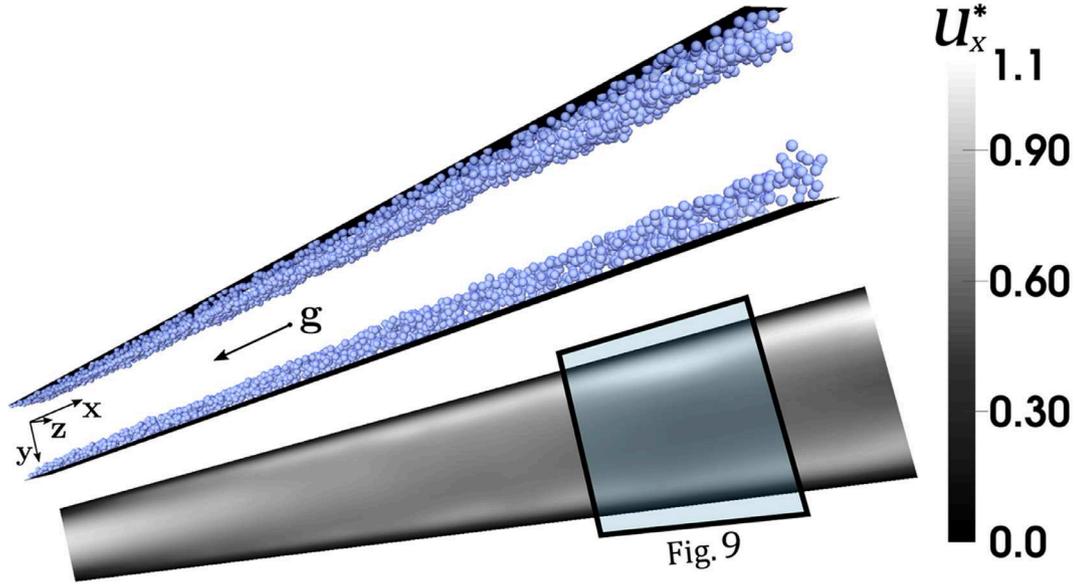


Fig. 6. Representation of the DNS results at time $t^* = 80$. On top is a view of electrodes and bubbles for a sample of the domain (approx. one third in z direction). The grayscale surface represents the instantaneous streamwise velocity averaged along z .

Table 2
Numerical set-up of the vertical water electrolysis simulation, based on Boissonneau and Byrne (2000).

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	r^*	Re_h	$\dot{N}b_{y^*=0}$	$\dot{N}b_{y^*=2}$
0.01	$65 \times 33 \times 17$	$26.7 \times 2 \times 0.93$	0.023	180	10	5

account collisions and that the general trend is respected between the DNS and the homogeneous model. This approach is still unideal because of its lack of genericity due to the empirical closure term and because it does not provide predictive results. Hence, complete resolutions of two-phase flows through DNS of the Eulerian–Lagrangian model and the wall-particles and inter-particles interactions are presented hereafter.

4.2. Four-way coupled simulation of a practical case: the vertical electrolysis cell

Results obtained by a DNS of the two-phase flow evolving between vertical plates are presented in this section. The former are confronted to the homogeneous model (Schillings et al., 2015) and experiments (Boissonneau and Byrne, 2000). The reference case is a water electrolysis operated at a current density $i = 2000 \text{ A m}^{-2}$. Hydrogen and oxygen bubbles production rates on the electrodes, respectively $j_{H_2} = \frac{1}{2} \frac{RTi}{pF}$ at $y^* = 0$ and $j_{O_2} = \frac{1}{4} \frac{RTi}{pF}$ at $y^* = 2$, are directly proportional to the electrolysis current density and expressed by Faraday’s law and the ideal gas assumption (Schillings et al., 2015). $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ is the ideal gas constant, $T = 300 \text{ K}$ is the temperature, $p = 1 \text{ atm}$ is the operating pressure and $F = 96,500 \text{ C mol}^{-1}$ is the Faraday constant. Boissonneau and Byrne (2000) reported an evolution of the hydrogen bubble diameters along the electrode varying between $60 \mu\text{m}$ and $80 \mu\text{m}$. Even though oxygen bubbles are typically larger than the hydrogen ones (Janssen et al., 1984), all the bubbles are simulated with an average diameter of $70 \mu\text{m}$ due the lack of data on the oxygen side in the present case. The simulation parameters are given in Table 2.

4.2.1. Instantaneous flow

Fig. 6 is a snapshot of the flow state and bubble organization at time $t^* = 80$ (corresponding to 1 s from the beginning of the simulation) for which the averaged statistics of the two-phase

flow are stationary. The sample is shown on the whole x and y directions while its depth is $z = 0.35$. A 3D view of the electrodes and the bubble plume can be seen at the top of Fig. 6. The corresponding z -averaged streamwise velocity of the continuous phase is presented at the bottom of Fig. 6 where it can be seen roughly how the velocity magnitude is modified along the channel by the bubble presence. Velocity profiles are also presented in Fig. 7 for three sections of the channel.

Online version: [The reader might refer to the video in Appendix C for a 3D time evolving visualization of the computed flow].

The flow enters the channel at the inlet (Fig. 7a) with a standard Poiseuille profile. It accelerates progressively near the walls (Fig. 7b) due to the buoyancy forces until reaching a maximum velocity at the outlet (Fig. 7c) of $u_x^* = 1.0$ on the hydrogen side ($y^* \approx 0.3$) and $u_x^* = 0.64$ on the oxygen side ($y^* \approx 1.8$). The dissymmetry of the profiles is caused by the differences in bubbles production rates. Since the flow rate is conserved in the computational domain, the velocity decreases at the center until a minimum of $u_x^* = 0.60$ at the outlet of the channel.

Slight velocity oscillations along the y -axis are observed in the 3D time-evolving visualizations and they are found to coincide with the apparition of wavelets in the bubble plumes. This phenomenon can be explained by the non-uniformity of the collision effects due to local variations of bubbles population. As a consequence the bubble curtain thickness doesn’t grow homogeneously along the x -direction.

Fig. 8 shows the total number of bubbles contained in the computational box versus the non-dimensional time.

It can be seen that the number of bubble increases until reaching a stationary state at $t_{stat}^* = 40$. The flow is considered steady beyond that point and the number of bubbles oscillates slightly around 44.884 bubbles with a maximum variation of about $\pm 2\%$. The data is space- and time-averaged in z direction for a period T_{stat}^* , starting from $t_{stat}^* + 10$ and sampling every Δt_{stat}^* . Here the minimum values are set to $T_{stat}^* = 50$ and $\Delta t_{stat}^* = 2$ but it can vary depending on the oscillations. The Root Mean Square (RMS) deviation is also calculated in order to quantify temporal variations of the flow fields, i.e. the effects of the inclusions on the continuous phase. The notations for the average and RMS of a variable are respectively $\overline{\text{var}}^{t,z} = \frac{\sum_t (\frac{\sum_z \text{var}^* \Delta z }{L_z}) \Delta t_{stat}}{T_{stat}}$ and

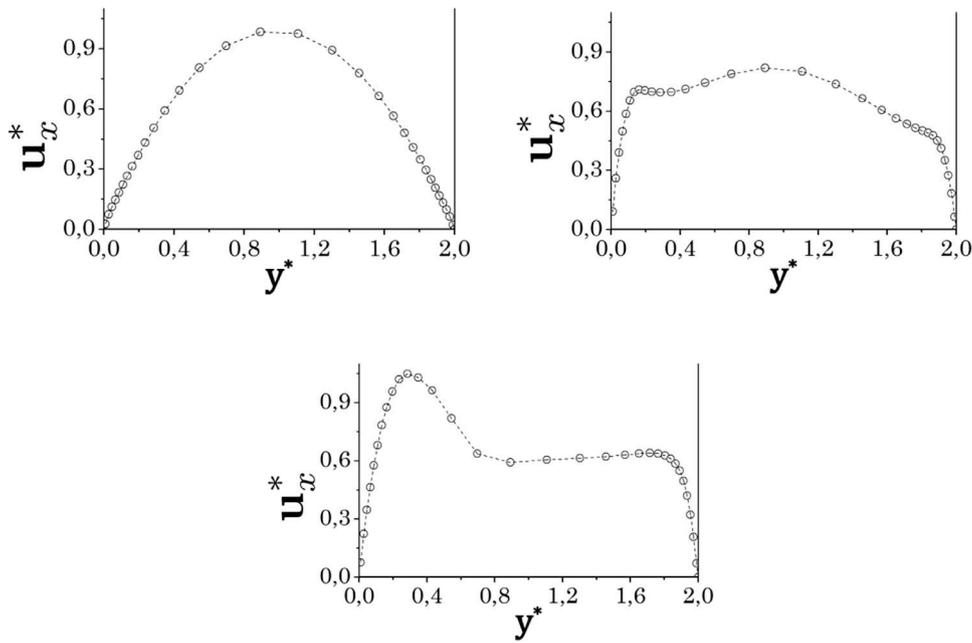


Fig. 7. Evolution of the instantaneous velocity field at three channel positions. (a) top-left: inlet, (b) top-right: half-height, (c) bottom: outlet.

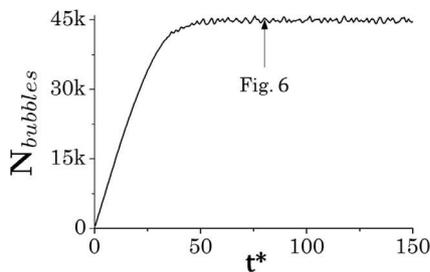


Fig. 8. Evolution of the bubble number versus the non-dimensional time.

indicate each bubble center in the (x, y) plane. Fig. 9a displays $\frac{f_{ext,x}}{\rho_c u_{CP}^2 \frac{1}{h}}$ while Fig. 9b reports the corresponding u_x^* evolution. It is obvious that the force exerted by the bubbles is proportional to the bubble concentration. However the maximum velocity is found at an intermediate location (between the wall and the core flow) in a way similar to classical free convection.

4.2.2. Time-averaged profiles

The streamwise velocity profile of the continuous phase obtained by DNS at the outlet of the electrodes are compared to the 2D homogeneous model simulation of the mixture velocity (Schillings et al., 2015) and to the Laser Doppler Velocimetry measurements of Boissonneau and Byrne (2000) in Fig. 10. The inlet Poiseuille profile common to the three cases is also depicted in complement.

Even if the collision resolution is simple compared to Hoomans et al. (1996), we observe a good agreement between the veloc-

$$var^{RMS} = \frac{\sum_t | \frac{\sum_z | var^* - \overline{var^*} \Delta z | \Delta t_{stat}}{L_z} |}{I_{stat}}$$

The exponent * is now suppressed in the averaged and RMS notations for simplicity.

Fig. 9 shows a magnified view part of the channel, corresponding to the window region depicted in Fig. 6. The small dark points

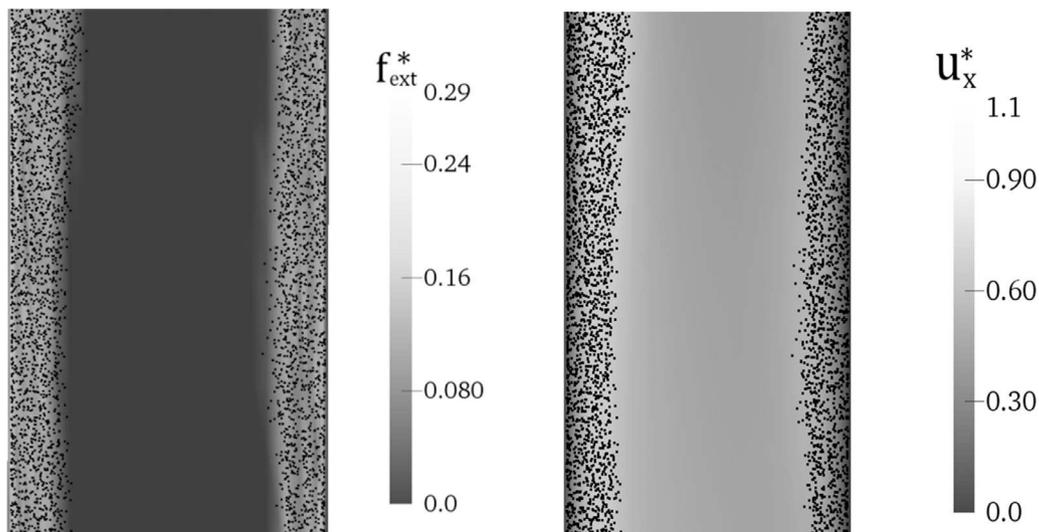


Fig. 9. Front visualization of the channel at the height defined by the window drawn of Fig. 6. The centers of bubbles are represented by points. The grayscale displays (a) left: the non-dimensional force exerted on the liquid by the bubbles and (b) right: the non-dimensional streamwise liquid velocity.

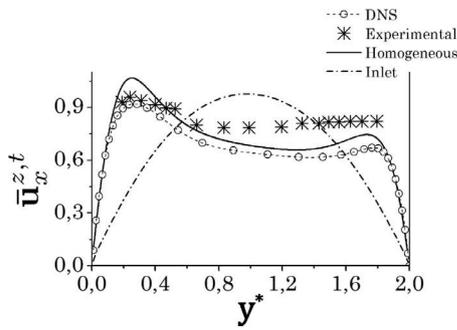


Fig. 10. Experimentally measured and simulated liquid velocity profiles. Measurements (crosses), stationary simulation from the homogeneous model (full line) and time- and z-averaged data from DNS (circles) are plotted at electrode outlet. The inlet Poiseuille profile is represented by the dash-dot line.

ity distributions simulated by the mixture model and the DNS. However, it can be noticed that the mean flow leaving the electrode is found to be slightly higher (approx. 6%) in the case of the mixture model compared to that of the DNS. The increase of the mixture flow is due to the incremental presence of the gaseous phase through the channel in the former case while the continuous phase flow is unconditionally conserved in the Eulerian–Lagrangian simulation. Although they can be used only for qualitative comparisons (Schillings et al., 2015) experimental results of Boissonneau and Byrne (2000) show a very good agreement with the DNS result on the hydrogen side, especially in the vicinity of the velocity peak at $y^* = 0.2$. This DNS simulation has been carried out on a standard workstation (Intel® Xeon E5520

processor with 4 cores at 2.27 GHz) and requires approximately 7.5 h (i.e. 30 h of total CPU time).

4.3. Bubble dispersion

Dispersion of the bubble plumes is of prime interest because it compels the modifications of the carrier flow. To the best authors’ knowledge, there is no experimental data combining both velocity and void fraction measurements in such configuration in the literature. Consequently, the following results compare the void fraction and velocity distributions stemming from DNS to the data from the mixture model.

4.3.1. Comparison with the mixture model

The evolution of bubble curtains is compared between the mixture model simulations (Schillings et al., 2015) and the DNS. Two simulations of one gas-evolving wall referred to as the high gas flux (HGF) and the low gas flux (LGF) cases are presented. There is actually no absolute “high” or “low” value of bubble production rate because of many parameters (bubble size, liquid flow, wall length and interspace) that enter in the two-phase flow development process. However, Schillings et al. (2015) noticed by means of their homogeneous model two characteristic void fraction evolutions, that we name the “flat” and “diffusive” shapes. The different terms involved in the relative void fraction flux (hydrodynamic diffusion, shear-induced diffusion and shear-induced migration) do not have the same magnitude depending on the two-phase flow conditions, and the resulting shape of the void fraction is linked to the dominating term. The first case presented in Fig. 11 coincides principally with relatively high production rates and small bubbles and is representative of a dominating shear-induced migration

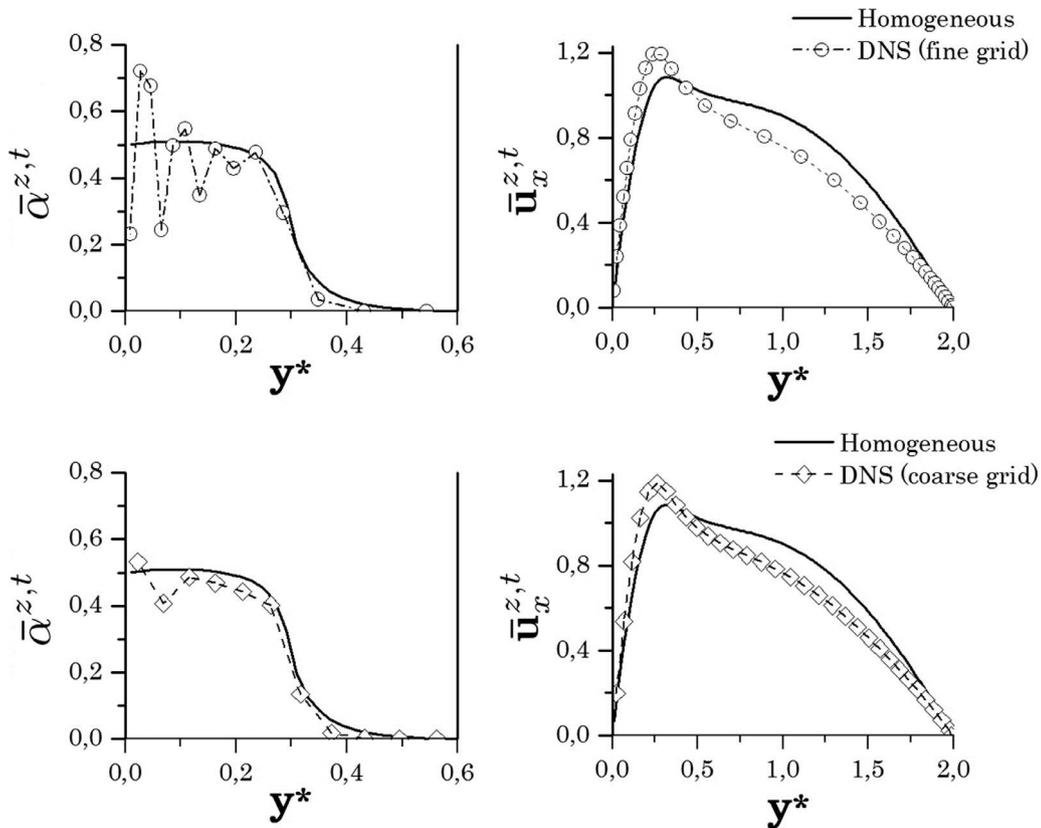


Fig. 11. Simulations of the HGF gas-evolving electrode. Results from DNS computed with a fine grid (circles) are shown in the top figures and those computed with a coarse grid (diamonds) are in the bottom ones. They are compared to the same homogeneous model simulation (full line). (a) top-left: mean void fraction, fine grid; (b) top-right: mean streamwise velocity, fine grid; (c) bottom-left: mean void fraction, coarse grid; (d) bottom-right: mean streamwise velocity, coarse grid. Results are plotted at the electrode outlet.

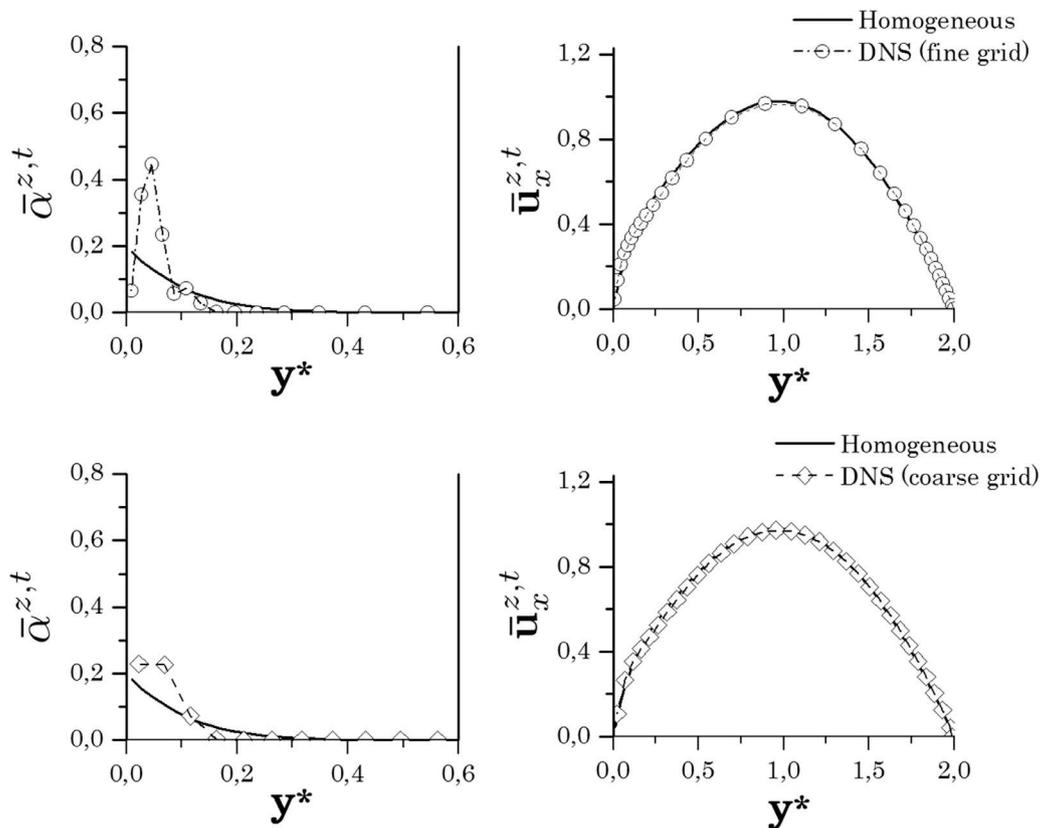


Fig. 12. Simulations of the LGF gas-evolving electrode. Results from DNS computed with a fine grid (circles) are shown in the top figures and those computed with a coarse grid (diamonds) are in the bottom ones. They are compared to the same homogeneous model simulation (full line). (a) *top-left*: mean void fraction, fine grid; (b) *top-right*: mean streamwise velocity, fine grid; (c) *bottom-left*: mean void fraction, coarse grid; (d) *bottom-right*: mean streamwise velocity, coarse grid. Results are plotted at the electrode outlet.

term. The second case presented in Fig. 12 corresponds to relatively low gas fluxes with large bubbles and holds for a void fraction diffusion led by the hydrodynamic self-diffusion term. The numerical set-up of the DNS for both cases is presented in Table 3.

Two different meshing strategies are also compared for both cases, with the same number of nodes. The “fine grid” is refined on the y direction near the wall and the smallest cell size is $0.5r$. The “coarse grid” has a constant size approximately equal to $1.5r$.

Figs. 11 and 12 compare the void fraction and velocities computed by DNS to the homogeneous model simulations. In the HGF case (Fig. 11), there is a very good matching between the homogeneous model simulation results and the DNS results, both in terms of the magnitude of the void fraction and the plume thickness (Fig. 11a). The common trend observed in the DNS and in the homogeneous model simulation is that the void fraction is elevated for $y^* < 0.3$ and decreases sharply at the outer limit of the bubble curtain. We call that a “flat” profile. The noticeable dissimilarity though is the void fraction peak values, which arise from the difference of bubbles representation between the homogeneous model and the Lagrangian formulation. In the former case the dispersed phase is seen as a scalar generated by a flux at the wall and transported in the continuous phase. The void fraction is maximum (or close to the maximum) at the wall and evolves smoothly away from it. In the latter case however, bubbles are spherical objects which implies a non-regular repartition of their volume. Because the attachment of bubbles to the wall during their growth is not modeled, the void fraction at $y=0$ is necessarily zero. Additionally, the hypothesis of non-coalescing bubbles leads to a decrease of the void fraction in the interspace between them. The volume distribution procedure described in Section 3.2.1 allows the use of numerical cells smaller than the bubbles

and thus provides an opportunity for envisioning the non-regular repartition of bubble volumes, as seen in Fig. 11a. Those results are obtained with cells size of half the bubble radius near the wall and are also confirmed by finer meshes. The void fraction peaks situated at intervals of approximately one bubble diameter can be leveled by computing the DNS with a coarser grid ($1.5r$) as presented in Fig. 11c. This has the effect of averaging the void fraction which is then very close to the homogeneous profile.

The velocity profiles however are identical for both “fine grid” (Fig. 11b) and “coarse grid” (Fig. 11d) cases and thus validate the two different void fraction profiles. The acceleration of the liquid near the wall matches well with the homogeneous model. The wall shear stresses (not shown here) are very similar and the maximum velocities calculated by the DNS and the homogeneous model show a difference of 9%.

The LGF case presents a higher discrepancy between the DNS and the homogeneous model simulation, as shown in Fig. 12. Although the matching in terms of velocity (Fig. 12b and d) is excellent, the evolution of void fraction (Fig. 12a and c) is quite different. The void fraction computed by the homogeneous model is maximal at the wall and decreases progressively along y axis. We call that a “diffusive” behavior due to the similarity with the temperature profile in thermal boundary layers. The maximum void fraction computed by the DNS with a fine grid (Fig. 12a) is more than twice that of the homogeneous simulation and the plume thickness is almost 2 times smaller. The void fraction peak is leveled by use of the “coarse grid” (Fig. 12a and c) and is much closer to the homogeneous model value. We do not clearly retrieve the diffusive behavior observed in the homogeneous model by DNS which is probably explained by the very different dispersed phase models.

Globally, the DNS results are encouraging in that they corroborate those computed in previous works (Schillings et al., 2015). Additionally, it is seen that it allows a local description of the dispersed phase that is, by definition, impossible to catch with the homogeneous model. As a consequence, the question arises as to whether the representation by the homogeneous model of bubble dispersion as a diffusive process in the LGF case is correct or not. The DNS reveals a dispersion process caused only by collisions and the observed void fraction peaks at regular intervals, corresponding to bubble diameters, seem to reflect a growth of the bubble plume in the form of piling layers. However, comparison with fine measurements of the void fraction and a close observation of the plumes are still necessary to confirm these results.

4.3.2. Effect of the restitution coefficient

It is evident so far that the growth of plume thickness is driven by inter-particle collisions, but the results shown in Fig. 11 and Fig. 12 suggest that those collisions do not have a strong dispersive effect and lead instead to the superposition of bubbles layers. Recalling the assumption of inelastic collisions that hold for the considered bubbly flows, we aim here to evaluate if the effect of the dissipation of collisions kinetic energy has a strong impact on the void fraction profile. A comparison of the reference case ($\epsilon_r=0$) to the opposite fully elastic collisions assumption ($\epsilon_r=1$) is presented hereafter. The set of parameters previously indicated for the HGF case is kept here (see Table 3) and the uniform “coarse grid” is used. Fig. 13 shows the void fraction profiles computed at the outlet of the electrode. Circles and stars correspond to $\epsilon_r=0$ and $\epsilon_r=1$ respectively.

Surprisingly, there is no major disparity in terms of dispersion along y axis between the elastic and non-elastic collisions assumptions. This could be explained by the fact that collisions occur at low velocities in that direction and the observed dispersion is more representative of an obstruction phenomenon than on literally colliding spheres. Still, the void fraction magnitude is

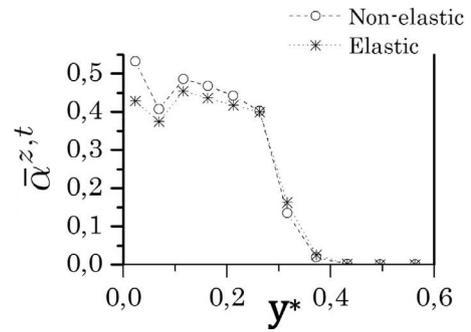


Fig. 13. Mean void fraction in the HGF case with non-elastic (circles) and fully elastic (stars) collisions. Results are plotted at the electrode outlet.

Table 3

DNS parameters for the HGF case (second line) and the LGF case (third line).

	Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	r^*	Re_h	$\dot{N}_{b_{y=0}}$
Fig. 11	0.01	$65 \times 33 \times 17$	$16 \times 2 \times 0.94$	0.03	100	10
Fig. 12	0.01	$65 \times 33 \times 17$	$5.4 \times 2 \times 6.3$	0.033	165	2.5

slightly lower when considering fully elastic collisions. Bubbles streamwise velocity is indeed largely higher than the wall normal velocity and elastic collisions along x axis are probably much more intense. Elastic collisions would thus enhance bubble evacuation and lead to a slight reduction of the averaged void fraction.

4.4. Mesh sensitivity

From a numerical point of view, the question of dependency to the grid size naturally arises and requires a detailed investigation. The point force approximation necessary to the Lagrangian description of the dispersed phase classically requires bubbles being much

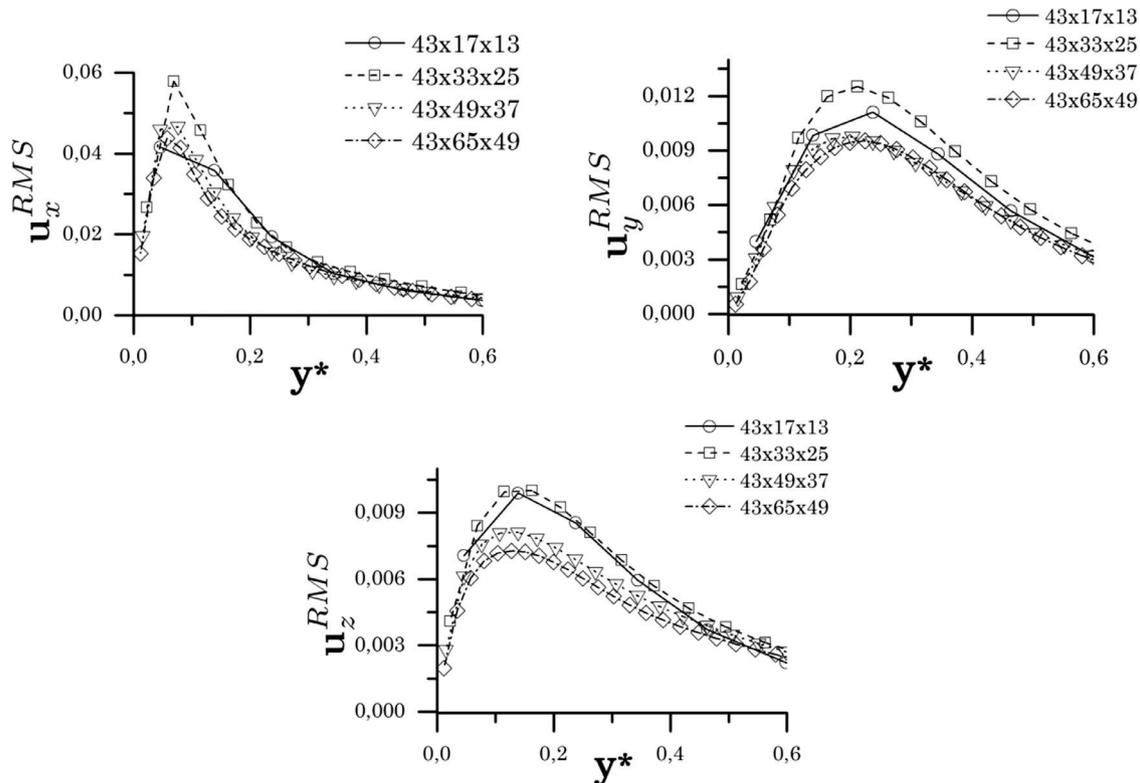


Fig. 14. Mesh sensitivity of the RMS of velocity components versus y-axis, at the outlet of the electrodes. (a) top-left: u_x^{RMS} , (b) top-right: u_y^{RMS} , (c) bottom: u_z^{RMS} . Computations are run using four different meshes: (circles) $42 \times 17 \times 13$, (squares) $42 \times 33 \times 25$, (triangles) $42 \times 49 \times 37$ and (diamonds) $42 \times 65 \times 49$.

Table 4
Numerical set-up of the mesh sensitivity study.

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	r^*	Re_h	$\dot{N}b_{y^*=0}$
0.001	$43 \times 17 \times 13$, $43 \times 33 \times 25$, $43 \times 49 \times 37$ and $43 \times 65 \times 49$	$16 \times 2 \times 1.6$	0.01	100	0.5

Table 5
Numerical set-up for the study of wall shear rate.

Δt^*	$N_x \times N_y \times N_z$	$L_x^* \times L_y^* \times L_z^*$	r^*	Re_h	$\dot{N}b_{y^*=0}$
0.01	$65 \times 33 \times 17$	$16 \times 2 \times 0.94$	0.03	100	$\dot{N}b_{y^*=0} = 10$, $\dot{N}b_{y^*=0} = 5$ and $\dot{N}b_{y^*=0} = 3.3$

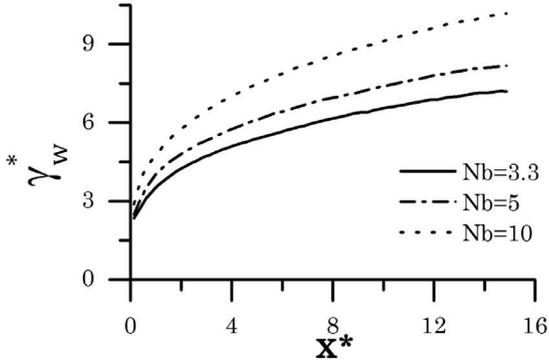


Fig. 15. Evolution of the non-dimensional wall shear-rate versus the non-dimensional electrode height. Results are presented for (dot line) $\dot{N}b_{y^*=0} = 10$, (dash-dot line) $\dot{N}b_{y^*=0} = 5$ and (full line) $\dot{N}b_{y^*=0} = 3.3$.

smaller than the numerical cells. However, this restriction should be overcome by means of the volume distribution algorithm discussed in Section 3.2.1. Sensitivity of $\bar{u}_x^{t,z}$, $\bar{\alpha}^{t,z}$ and u_x^{RMS} to the mesh refinement in the y and z directions is studied for uniform grids in the range $43 \times 17 \times 13$ to $43 \times 65 \times 49$. The bubble size is chosen so that the bubble radius to cell size ratio varies from 12 to 3 for the coarser and finer meshes, respectively. Because of the small bubble radius studied here and in order to visualize a substantial back force effect on the base flow with a limited population of inclusions, the gravitational acceleration is artificially set to $g = 800 \text{ m s}^{-2}$. The global numerical parameters are listed in Table 4.

The first important result of this study is that the averaged velocities and void fraction are not dependent on the mesh refinement (not shown here). It confirms thus the efficiency of the bubble volume distribution strategy in extending the genericity of the point force approximation and suppressing the restriction on the bubble-to-mesh sizes ratio. The choice of a particular mesh is thus guided by two-phase flow considerations only. Refinement of the grid in the vicinity of the walls might turn out to be necessary, e.g. due to elevated velocity gradients induced by the buoyancy effects or in order to visualize the void fraction peaks (as evoked in Section 4.3.1).

The second aspect evaluated here concerns time depending statistics which are valuable because they result from the bubble-induced fluctuations of the velocity field in a normally laminar flow. The RMS of the velocity is an interesting data in mixing problematics for instance and has applications by extension to the study of turbulence modulation. The profiles of u_x^{RMS} , u_y^{RMS} and u_z^{RMS} at the outlet of the electrodes are plotted in Fig. 14.

The orders of magnitude and the evolution of velocity fluctuations calculated with various computational grids agree fairly well, as shown in Fig. 14. Yet local disparities reaching almost 40% are observed. There is no evident trend that describes the evolution of the RMS with cells size. All RMS decrease in the range $43 \times 33 \times 25$ to $43 \times 65 \times 49$ without stabilizing. The highest values are obtained

with the mesh $43 \times 33 \times 25$ and drop for $43 \times 17 \times 13$. Variations of the RMS, not presented here, are also observed in the HGF case with a bubble radius to cell size ratio ranging from 0.7 to 4 with no constant evolution trend neither.

The global characterization of two-phase flows can reliably be conducted by means of averaged quantities, such as the velocity and the void fraction, computed for variables meshes without major modification of the results. We would recommend being precautionous in the analysis of RMS results though due to the difficulty of choosing a numerical grid in multiphase flows with finite size dispersed elements. We sense that computational cells should be at least several times larger than bubble radius in order to cumulate a significant amount of momentum transfer, but not too large in order to avoid the averaging of local effects (e.g. a loss of the spanwise velocity variations).

4.5. Wall shear-stress statistics

One of the major advantages of DNS is the fine resolution of the flow in the wall vicinity, which is a crucial region for various physical phenomena. The hydrodynamic wall-shear stress is one of the interesting statistics in those cases since it can also be related to the Nusselt number through the well-known Reynolds analogy. A short study of the evolution of the velocity gradient on the wall is conducted for the HGF case and two cases with smaller bubble production rate. The set of numerical parameters are summarized in Table 5.

The shear evolution presented in Fig. 15 is an illustration of the variety of information possibly reached by the DNS. It shows the non-dimensional wall shear-rate $\dot{\gamma}_w^* = \frac{\partial u_x^*}{\partial y^*}|_{y=0}$ versus the non-dimensional electrode height, computed for bubble production rates of $\dot{N}b_{y^*=0} = 10$, $\dot{N}b_{y^*=0} = 5$ and $\dot{N}b_{y^*=0} = 3.3$. Predictably, the magnitude of the shear-rate increases with electrode height because of the bubble-induced flow acceleration. All three computed shear-rates start with the Poiseuille value of $\dot{\gamma}_w^* = 2$, rise rapidly at first and then more steadily until reaching the values of 10.2, 8.2 and 7.2 respectively.

5. Conclusion

This work is dedicated to the Eulerian–Lagrangian simulation of a laminar two-phase flow in a vertical channel. Bubbles dynamics and their interactions with the walls and the liquid are fully resolved for the first time through a four-way coupling strategy (i.e. taking into account bubble–fluid and bubble–bubble interactions). Configurations composed of one and two gas-evolving walls are treated and a typical vertical water electrolysis cell is chosen as the reference case. Since void fraction takes significant values in the near wall region, simulations involve a very large amount of bubbles and may require up to 45,000 interacting bubbles in the computational domain for the two gas-evolving electrodes. However, due to the spanwise direction reduction and the bubbles collision algorithm simplification, the computational requirement

is not prohibitive and all runs could be easily performed on a standard workstation via an MPI parallel strategy or even on a single processor in a moderate time.

DNS results are consistent with the existing experimental data and the numerical *mixture* model (Schillings et al., 2015). At this point, more experimental work is necessary to discriminate what kind of numerical model is closer to the reality, but the DNS strategy gives access to a fine evaluation of the flow in the wall vicinity that is inaccessible in mixture models. The mesh sensitivity has been investigated for cell sizes ranging between 0.7 and 12 bubble radii. Results show a negligible impact on the averaged values of the void fraction and the velocity magnitude. On the other side, the mesh quality seems to act on their fluctuating (i.e. RMS) values. This is not obvious under laminar flow condition but need to be clarified for future investigations in turbulent regime. The nature of collisions has also been investigated, and no strong differences have been observed between the purely elastic and the non-elastic rebound cases, in the present flow configurations.

To close the paper, it is worth recalling that the DNS approach is self-consistent and does not rely on empirical collective correlations or closure relations. This is an appropriate choice – and certainly the best at the present time – to perform detailed investigations of complex multiphase flow interactions under laminar or turbulent regime.

Acknowledgments

The authors wish to thank the NEEDS (Nucléaire: Énergie, Environnement, Déchets, Société) French program of the National Centre for Scientific Research (CNRS) and the AGIR program of Grenoble Institute of Technology for their support.

Appendix A. The optimum lift force

In the region closest to the wall such that $l \ll \min(L_\gamma, L_S)$, the formulation from Cherukat and McLaughlin (1994) is expressed as:

$$\frac{\mathbf{F}_{lift}}{\frac{3\rho_c V_{r,x}^2}{4\pi r}} = (1.7716 + 0.2160\kappa - 0.7292\kappa^2 + 0.4854\kappa^3)\mathbf{n} - (3.2397\kappa^{-1} + 1.1450 + 2.0840\kappa - 0.9059\kappa^2)\Lambda\mathbf{e}_y + (2.0069 + 1.0575\kappa - 2.4007\kappa^2 + 1.3174\kappa^3)\Lambda^2\mathbf{n} \tag{16}$$

where $\Lambda = \frac{r\dot{\gamma}}{V_{r,x}}$ is the non-dimensional shear, \mathbf{n} is the inner normal vector of the closest wall and \mathbf{e}_y is the unity vector on \mathbf{y} direction.

Far from the wall, the expression from McLaughlin (1993) is preferred:

$$\mathbf{F}_{lift} = -\frac{27\rho_c}{4\pi^2 r} V_{r,x} \text{sign}(\dot{\gamma}) \sqrt{\nu_c |\dot{\gamma}|} J \mathbf{e}_y \tag{17}$$

where the function J takes into account contributions from the shear-induced lift in an unbounded flow expressed and the presence of the wall. Various authors proposed a formulation of J for a certain range of l^γ and ϵ . For small l^γ and large $|\epsilon|$, the expression from Cox and Hsu (1977) is appropriate:

$$J = \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{11}{6} l^\gamma - \frac{1}{\epsilon} \right) \tag{18}$$

Vasseur and Cox (1977) derived an expression for small $|\epsilon|$:

$$J = \frac{2\pi^2}{3|\epsilon|} I + J^u \tag{19}$$

The term I is an integral that can be found in the work of Vasseur and Cox (1977) and that was evaluated the approximated by Arcen et al. (2006) based on fourth order polynomials:

$$I = -3.1 \cdot 10^{-4} l^S + 3.53 \cdot 10^{-3} l^S + 3.53 \cdot 10^{-3} l^S - 1.088 \cdot 10^{-2} l^S - 9.86 \cdot 10^{-3} l^S + 9.57 \cdot 10^{-2} \tag{20a}$$

when $0 \leq l^S \leq 4.5$,

$$I = 6.78 \cdot 10^{-7} l^S - 4.81 \cdot 10^{-5} l^S + 1.26 \cdot 10^{-3} l^S - 1.485 \cdot 10^{-2} l^S + 7.05 \cdot 10^{-2} \tag{20b}$$

when $4.5 < l^S \leq 25$ and

$$I = 0 \tag{20c}$$

when $25 < l^S$.

The function J^u was derived by McLaughlin (1991) and approximated in a simpler form by Legendre and Magnaudet (1998):

$$J^u = 2.255(1 + 0.2\epsilon^{-2})^{-1.5} \tag{21}$$

Finally, McLaughlin (1993) obtained a closed form solution which they tabulated for the range $|\epsilon| \geq 0.2$ and $0.1 \leq l^\gamma \leq 5$ and which was approximated by Takemura et al. (2009) for a more convenient use:

$$J = \left[1 - \exp\left(-\frac{11\pi^2 l^\gamma}{96 J^u}\right) \right] J^u - \frac{\pi^2}{\epsilon} I_{L0} \exp(-0.22|\epsilon|^{0.8} l^\gamma)^{2.5} \tag{22}$$

Table 6
Synthesis of the optimum lift force equations.

	$ \epsilon < 0.2$	$0.2 \leq \epsilon \leq 2$	$ \epsilon > 2$
$l^\gamma < \min(1, L_S/L_\gamma)$	(16)	(16)	(16)
$\min(1, L_S/L_\gamma) \leq l^\gamma < 0.1$	(17), (19), (20a, b, c) and (21)	(17) and (18)	(17) and (18)
$\max(0.1, \min(1, L_S/L_\gamma)) \leq l^\gamma \leq 5$	(17), (19), (20a, b, c) and (21)	(17), (21)–(23)	(17), (21)–(23)
$l^\gamma > \max(5, L_S/L_\gamma)$	(17), (24) and (21)	(17), (24) and (21)	(17) (24) and (21)

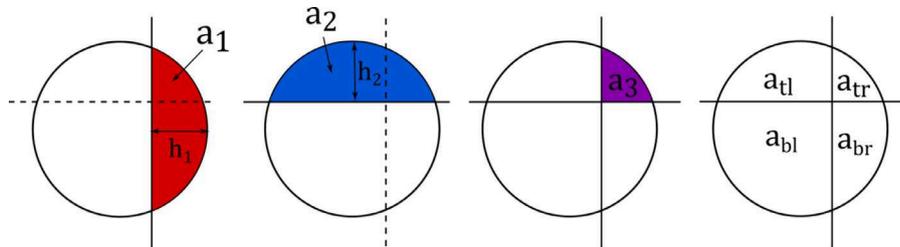


Fig. 16. (From the left to the right) The different steps of the volume distribution method in a 2D case.

where I_{L0} stands for the transverse force coefficient in the un-sheared case:

$$I_{L0} = \left(\frac{1}{16} + 3.21 \cdot 10^{-7} l^5 \right) \exp(-0.292 l^5) \quad (23)$$

For $l^* > 5$, McLaughlin (1993) give the approximate expression of J :

$$J = J^u - \frac{1.879}{l^{*5/3}} \quad (24)$$

The formulation of the optimum lift force is synthesized in Table 6 with the list of equations and their range of applicability:

Appendix B. Calculation of the bubble volume distribution

The computation of bubble volume distribution is performed when a bubble intersects with the mesh wire. The scheme depicted in Fig. 16 illustrates the different steps of the repartition method in a simple 2D case in the case of a bubble intersecting with.

Once a sphere is displaced, distances from its center to the cell borders (straight lines) in all directions are calculated. In this illustration, the bubble is “owned” by the bottom-left corner cell and those distances are h_1 and h_2 . a_1 is the proportion of bubble volume located on the right hand side of the vertical cutting plane and is $a_1 = \frac{1}{4} \left(\frac{h_1}{r} \right)^2 \left(3 - \frac{h_1}{r} \right)$. Similarly, the proportion located on top of the horizontal cutting plane is $a_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{h_2}{r} \right)^2 \left(3 - \frac{h_2}{r} \right)$. The proportion a_3 in the top-right corner cell can then be approximated by $a_3 = a_1 a_2$. Given this approximation, it is then possible to estimate the 4 volume parts as shown in the last frame of Fig. 16: $a_{tr} = a_3$, $a_{bl} = a_1 - a_3$, $a_{tl} = a_2 - a_3$ et $a_{br} = 1 - a_1 - a_{tl}$. This approximation is reasonable is easily extensible to more complex cases (e.g. cutting planes in 3D) and unconditionally respects the condition $\sum^a = 1$.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.10.006.

References

- Akita, K., Yoshida, F., 1974. Bubble size, interfacial area, and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 13, 84–91. doi:10.1021/i260049a016.
- Arcen, B., Tanière, A., Oesterlé, B., 2006. On the influence of near-wall forces in particle-laden channel flows. Int. J. Multiph. Flow 32, 1326–1339. doi:10.1016/j.ijmultiphaseflow.2006.06.009.
- Bauer, F., Tardu, S., Doche, O., 2015. Efficiency of high accuracy DRP schemes in direct numerical simulations of incompressible turbulent flows. Comput. Fluids 107, 123–140. doi:10.1016/j.compfluid.2014.10.009.
- Berg, T.H.V.D., Luther, S., Mazzitelli, I.M., Rensen, J.M., Toschi, F., Lohse, D., 2006. Turbulent bubbly flow. J. Turbul. 7, N14. doi:10.1080/14685240500460782.
- Boissonneau, P., Byrne, P., 2000. An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell. J. Appl. Electrochem. 30, 767–775. doi:10.1023/A:1004034807331.
- Boivin, M., Simonin, O., Squires, K.D., 1998. Direct numerical simulation of turbulence modulation by particles in isotropic turbulence. J. Fluid Mech. 375, 235–263.
- Boussinesq, J., 1885. Sur la résistance qu’oppose un liquide indéfini en repos. CR Acad. Sci. Paris 100, 935–937.
- Brenner, H., 1961. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. Chem. Eng. Sci. 16, 242–251. doi:10.1016/0009-2509(61)80035-3.
- Cherukat, P., McLaughlin, J.B., 1994. The inertial lift on a rigid sphere in a linear shear flow field near a flat wall. J. Fluid Mech. 263, 1–18. doi:10.1017/S0022112094004015.
- Cox, R.G., Hsu, S.K., 1977. The lateral migration of solid particles in a laminar flow near a plane. Int. J. Multiph. Flow 3, 201–222. doi:10.1016/0301-9322(77)90001-5.
- Dahlkild, A.A., 2001. Modelling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode. J. Fluid Mech. 428, 249–272. doi:10.1017/S0022112000002639.
- Davis, R.H., Serayssol, J.-M., Hinch, E.J., 1986. The elasto-hydrodynamic collision of two spheres. J. Fluid Mech. 163, 479–497.
- Delnoij, E., Kuipers, J.A.M., van Swaaij, W.P.M., 1997a. Computational fluid dynamics applied to gas-liquid contactors. Chem. Eng. Sci. 52, 3623–3638. doi:10.1016/S0009-2509(97)00268-6.
- Delnoij, E., Lammers, F.A., Kuipers, J.A.M., van Swaaij, W.P.M., 1997b. Dynamic simulation of dispersed gas-liquid two-phase flow using a discrete bubble model. Chem. Eng. Sci. 52, 1429–1458. doi:10.1016/S0009-2509(96)00515-5.
- Doche, O., Bauer, F., Tardu, S., 2013. Direct numerical simulations of electrochemical reactions in turbulent flow. Electrochim. Acta 88, 365–372. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.098.
- Doche, O., Bauer, F., Tardu, S., 2012. Direct numerical simulation of an electrolyte deposition under a turbulent flow—a first approach. J. Electroanal. Chem. 664, 1–6. doi:10.1016/j.jelechem.2011.10.003.
- Domgjn, J., Huilier, D., Karl, J., Gardin, P., Burnage, H., 1998. Experimental and numerical study of rigid particles, droplets, and bubbles motion in quiescent and turbulent flows—influence of the history force. Third International Conference on Multiphase Flow, ICMF-98, Lyon, France.
- Druzinin, O.A., Elghobashi, S.E., 2001. Direct numerical simulation of a three-dimensional spatially developing bubble-laden mixing layer with two-way coupling. J. Fluid Mech. 429, 23–61. doi:10.1017/S0022112000002603.
- Esmaeili, A., Tryggvason, G., 1999. Direct numerical simulations of bubbly flows part 2. Moderate reynolds number arrays. J. Fluid Mech. 385, 325–358. doi:10.1017/S0022112099004310.
- Faxén, H., 1923. Die bewegung einer starren kugel längs der achse eines mit zäher flüssigkeit gefüllten rohres. Ark. Fys. 17, 1–28.
- Gatignol, R., 1983. The Faxén formulas for a rigid particle in an unsteady non-uniform Stokes-flow. J. Mécanique Théorique Appliquée 2, 143–160.
- Gondret, P., Lance, M., Petit, L., 2002. Bouncing motion of spherical particles in fluids. Phys. Fluids 1994-Present 14, 643–652. doi:10.1063/1.1427920.
- Hocking, L.M., 1973. The effect of slip on the motion of a sphere close to a wall and of two adjacent spheres. J. Eng. Math. 7, 207–221. doi:10.1007/BF01535282.
- Hoomans, B.P.B., Kuipers, J.A.M., Briels, W.J., van Swaaij, W.P.M., 1996. Discrete particle simulation of bubble and slug formation in a two-dimensional gas-fluidised bed: a hard-sphere approach. Chem. Eng. Sci. 51, 99–118. doi:10.1016/0009-2509(95)00271-5.
- Ishii, M., 1987. Interfacial Area Modeling, vol. 3. McGraw-Hill, New York.
- Janssen, L.J.J., Sillen, C.W.M.P., Barendrecht, E., van Stralen, S.J.D., 1984. Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution. Electrochim. Acta 29, 633–642. doi:10.1016/0013-4686(84)87122-4.
- Jiménez, J., 2003. Computing high-Reynolds-number turbulence: will simulations ever replace experiments? J. Turbul. 4, 1–14.
- Lai, S., Bröder, D., Sommerfeld, M., Göz, M.F., 2002. Modelling hydrodynamics and turbulence in a bubble column using the euler-lagrange procedure. Int. J. Multiph. Flow 28, 1381–1407. doi:10.1016/S0301-9322(02)00028-9.
- Lapin, A., Lübbert, A., 1994. Numerical simulation of the dynamics of two-phase gas-liquid flows in bubble columns. Chem. Eng. Sci. 49, 3661–3674. doi:10.1016/0009-2509(94)E0121-6.
- Legendre, D., Magnaudet, J., 1998. The lift force on a spherical bubble in a viscous linear shear flow. J. Fluid Mech. 368, 81–126. doi:10.1017/S0022112098001621.
- Leighton, D., Acrivos, A., 1987. Measurement of shear-induced self-diffusion in concentrated suspensions of spheres. J. Fluid Mech. 177, 109–131. doi:10.1017/S0022112087000880.
- Lu, J., Biswas, S., Tryggvason, G., 2006. A DNS study of laminar bubbly flows in a vertical channel. Int. J. Multiph. Flow 32, 643–660. doi:10.1016/j.ijmultiphaseflow.2006.02.003.
- Maxey, M.R., Riley, J.J., 1983. Equation of motion for a small rigid sphere in a nonuniform flow. Phys. Fluids 1958–1988 26, 883–889. doi:10.1063/1.864230.
- Mazzitelli, I.M., Lohse, D., Toschi, F., 2003. The effect of microbubbles on developed turbulence. Phys. Fluids 1994-Present 15, L5–L8. doi:10.1063/1.1528619.
- McLaughlin, J.B., 1993. The lift on a small sphere in wall-bounded linear shear flows. J. Fluid Mech. 246, 249–265. doi:10.1017/S0022112093000114.
- McLaughlin, J.B., 1991. Inertial migration of a small sphere in linear shear flows. J. Fluid Mech. 224, 261–274.
- Nicolai, H., Herzhaft, B., Hinch, E.J., Oger, L., Guazzelli, E., 1995. Particle velocity fluctuations and hydrodynamic self-diffusion of sedimenting non-Brownian spheres. Phys. Fluids 1994-Present 7, 12–23. doi:10.1063/1.868733.
- Nierhaus, T., Vanden Abeele, D., Deconinck, H., 2007. Direct numerical simulation of bubbly flow in the turbulent boundary layer of a horizontal parallel plate electrochemical reactor. Int. J. Heat Fluid Flow 28, 542–551. doi:10.1016/j.jheatfluidflow.2007.03.005.
- Oseen, C., 1910. Ueber die stokes’ sche formel, und uiber eine verwandte aufgabe in der hydrodynamik. Ark. Math. Astron. Fys. 6.
- Saffman, P.G., 1965. The lift on a small sphere in a slow shear flow. J. Fluid Mech. 22, 385–400. doi:10.1017/S0022112065000824.
- Schiller, L., Naumann, A., 1935. A drag coefficient correlation. Vdi Ztg 77, 51.
- Schillings, J., Doche, O., Deseure, J., 2015. Modeling of electrochemically generated bubbly flow under buoyancy-driven and forced convection. Int. J. Heat Mass Transf. 58, 292–299. doi:10.1016/j.jheatmasstransfer.2015.01.121.
- Squires, K.D., Eaton, J.K., 1990. Particle response and turbulence modification in isotropic turbulence. Phys. Fluids Fluid Dyn. 1989–1993 2, 1191–1203. doi:10.1063/1.857620.

- Takemura, F., Magnaudet, J., Dimitrakopoulos, P., 2009. Migration and deformation of bubbles rising in a wall-bounded shear flow at finite reynolds number. *J. Fluid Mech.* 634, 463–486. doi:[10.1017/S0022112009007605](https://doi.org/10.1017/S0022112009007605).
- Tam, C.K.W., Webb, J.C., 1993. Dispersion-relation-preserving finite difference schemes for computational acoustics. *J. Comput. Phys.* 107, 262–281. doi:[10.1006/jcph.1993.1142](https://doi.org/10.1006/jcph.1993.1142).
- Tryggvason, G., Bunner, B., Esmaeeli, A., Juric, D., Al-Rawahi, N., Tauber, W., Han, J., Nas, S., Jan, Y.-J., 2001. A front-tracking method for the computations of multiphase flow. *J. Comput. Phys.* 169, 708–759. doi:[10.1006/jcph.2001.6726](https://doi.org/10.1006/jcph.2001.6726).
- Vasseur, P., Cox, R.G., 1977. The lateral migration of spherical particles sedimenting in a stagnant bounded fluid. *J. Fluid Mech.* 80, 561–591. doi:[10.1017/S0022112077001840](https://doi.org/10.1017/S0022112077001840).
- Wakiya, S., 1960. *Research report 9. Fac. Eng. Niigata Univ. Jpn.*
- Wang, Q., Squires, K.D., Chen, M., McLaughlin, J.B., 1997. On the role of the lift force in turbulence simulations of particle deposition. *Int. J. Multiph. Flow* 23, 749–763. doi:[10.1016/S0301-9322\(97\)00014-1](https://doi.org/10.1016/S0301-9322(97)00014-1).
- Zhang, D.Z., Prosperetti, A., 1994. Ensemble phase-averaged equations for bubbly flows. *Phys. Fluids* 1994–Present 6, 2956–2970. doi:[10.1063/1.868122](https://doi.org/10.1063/1.868122).

Résumé

Etude numérique et expérimentale d'écoulements diphasiques : application aux écoulements à bulles générées par voie électrochimique

La production pariétale de bulles de gaz et son impact sur la dynamique de la phase liquide en canal vertical est étudiée numériquement et expérimentalement. Dans un premier temps, un modèle de mélange 2D stationnaire est utilisé pour décrire l'évolution moyenne des panaches de gaz. Grâce à cette approche, un modèle de couche limite a pu être développé et a permis l'identification des nombres adimensionnels pertinents (analogues aux nombres de Rayleigh et de Prandtl pour la thermique) afin de caractériser les écoulements à bulles dispersées. Dans un second temps, un modèle Eulerien-Lagrangien 3D instationnaire, prenant en compte le couplage quadrilatéral (interactions bulles \leftrightarrow liquide et bulles \leftrightarrow bulles) est résolu par Simulation Numérique Directe (DNS) et permet ainsi une description plus fine de l'écoulement à l'échelle de la phase dispersée. Enfin, ces approches numériques sont complétées par des mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) lors de la production de dihydrogène et de dioxygène par électrolyse alcaline.

Les modèles d'écoulement proposés ici montrent globalement un très bon accord avec les résultats expérimentaux tirés de la littérature. Les approches homogènes et DNS présentent toutefois quelques disparités sur l'évaluation du taux de vide dans certaines conditions. Parallèlement, les mesures et simulations de SIE ont montré être clairement affectées par les évolutions du panache de bulles, les spectres d'impédance ont notamment mis en évidence une contribution basse fréquence fortement dépendante de la nature de la phase dispersée (taille de bulle et lois de dispersion). Les trois approches (modèle homogène, DNS et SIE) menées conjointement sont donc fortement complémentaires. Elles permettent non seulement une meilleure compréhension de la physique de l'écoulement diphasique, mais offrent aussi une capacité d'analyse de la pertinence des modèles existants tout en ouvrant la voie à leurs futures améliorations.

Mots clés : écoulement diphasique, électrolyse industrielle, modèle homogène, Simulation Numérique Directe, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Abstract

Numerical and experimental study of two-phase flows: application to bubbly flows in the vicinity of gas-evolving electrodes

The wall production of gas bubbles and its impact on the liquid dynamics in a vertical channel is studied by means of numerical simulations and experimentation. First, a 2D stationary mixture model is used to describe the averaged plumes evolutions. Through this approach, a boundary layer model has been developed and identified dimensionless numbers (Raleigh-like and Prandtl-like) characteristic of bubbly flows. Secondly, a 3D non-stationary four-way coupled (with bubbles \leftrightarrow liquid and bubbles \leftrightarrow bubbles interactions) Eulerian-Lagrangian model is solved by Direct Numerical Simulation (DNS) and allows a finer description of the two-phase flows at bubble-scale. Finally, the numerical methods are completed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements during hydrogen and oxygen production by alkaline electrolysis.

The two-phase flow models are in good agreement with experimental results from literature. There are still some disparities between the homogeneous model and the DNS about the void fraction calculation under certain conditions, though. In the meantime, both EIS measurements and simulations were clearly affected by bubbles plume evolutions, the impedance spectra highlighted a low frequency contribution highly sensible to the nature of the dispersed phase (bubble size a dispersion laws). The 3 approaches (homogeneous model, DNS and EIS) used collectively are strongly complementary. They allow not only a better comprehension of the physics of the two-phase flow, but also serve the analysis of existing models while leading the way for further improvements.

Keywords: two-phase flow, electrochemical engineering, homogeneous model, Direct Numerical Simulation, Electrochemical Impedance Spectroscopy