



HAL
open science

Caractérisation du transfert liquide/gaz du sulfure d'hydrogène dans les réseaux d'assainissement

Lucie Carrera

► **To cite this version:**

Lucie Carrera. Caractérisation du transfert liquide/gaz du sulfure d'hydrogène dans les réseaux d'assainissement. Ecologie, Environnement. Université de Lyon, 2016. Français. NNT: 2016LY-SEI137. tel-01755138

HAL Id: tel-01755138

<https://theses.hal.science/tel-01755138>

Submitted on 30 Mar 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.



INSA

N°d'ordre NNT : 2016LYSEI137

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
Laboratoire Déchets, Eaux, Environnement et Pollutions

Ecole Doctorale EDA 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon (EDA 206)

Spécialité de doctorat :
Discipline : Chimie, Procédés, Environnement

Soutenue publiquement le 02/12/2016, par :
Lucie CARRERA

Caractérisation du transfert liquide/gaz du sulfure d'hydrogène dans les réseaux d'assainissement

Devant le jury composé de :

Etienne PAUL	Professeur, INSA, LISBP, Toulouse	Rapporteur
Olivier POTIER	Professeur, ENSGSI, CNRS, Nancy	Rapporteur
Sylvie GILLOT	Directrice de recherche, IRSTEA, Lyon	Examinatrice
Julien LAURENT	Maître de Conférences, ENGEES, Strasbourg	Examineur
Pierre BUFFIERE	Professeur, INSA, DEEP, Lyon	Directeur de thèse
Fanny SPRINGER,	Maitre de Conférences, INSA, DEEP, Lyon	Co-directrice de thèse

ECOLES DOCTORALES – SPECIALITES
A REMPLIR LORS DE VOTRE INSCRIPTION

A établir obligatoirement avec votre directeur de thèse

Nom : CARRERA

Prénom : Lucie

Signature :



ECOLES DOCTORALES n° code national	SPECIALITES	Cocher la case correspondante
ED CHIMIE DE LYON (Chimie, Procédés, Environnement) EDA206	Chimie Procédés Environnement	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
HISTOIRE, GEOGRAPHIE, AMENAGEMENT, URBANISME, ARCHEOLOGIE, SCIENCE POLITIQUE, SOCIOLOGIE, ANTHROPOLOGIE (ScSo) EDA483	Géographie – Aménagement - Urbanisme	<input type="checkbox"/>
ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE (E.E.A.) EDA160	Automatique Génie Electrique Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser Ingénierie pour le vivant Traitement du Signal et de l'Image	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
EVOLUTION, ECOSYSTEMES, MICROBIOLOGIE , MODELISATION (E2M2) EDA 341	Paléoenvironnements et évolution Micro-organismes, interactions, infections Biologie Evolutive, Biologie des Populations, écophysiologie Biomath-Bioinfo-Génomique évolutive Ecologie des communautés, fonctionnement des écosystèmes, écotoxicologie	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES DE LYON (InfoMaths) EDA 512	Informatique Informatique et applications Mathématiques et applications	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE (EDISS) EDA205	Biochimie Physiologie Ingénierie biomédicale	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
ED MATERIAUX DE LYON EDA 034	Matériaux	<input type="checkbox"/>
MEGA DE LYON (MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE) (MEGA) EDA162	Mécanique des Fluides Génie Mécanique Biomécanique Thermique Energétique Génie Civil Acoustique	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

Pour le Directeur de l'INSA Lyon
Et par délégation
Marie-Christine BAIETTO
Directrice du Département FEDORA
Formation par la Recherche Et des Etudes Doctorales

RÉSUMÉ

Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un gaz malodorant, dangereux, et responsable de la corrosion du béton dans les canalisations d'eaux usées. Ce dernier phénomène est très coûteux pour les collectivités. Le composé H_2S est généré sous forme soluble dans les zones anaérobies des réseaux d'assainissement (biofilms, sédiments, zones stagnantes ou conduites forcées) et est ensuite émis dans l'atmosphère des canalisations sous forme gazeuse dans les conduites gravitaires. Des modèles sont nécessaires pour améliorer la conception et la gestion des systèmes de collecte des eaux usées. L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes de transfert d' H_2S lors de l'écoulement gravitaire d'un liquide saturé en gaz dissous. Nous avons développé des techniques de mesure du coefficient de transfert à l'interface liquide-gaz pour le sulfure d'hydrogène et pour l'oxygène. L'influence des conditions hydrodynamiques (vitesse d'eau), aérauliques (vitesse d'air) et de la surface d'échange a été étudiée dans différentes géométries : une cuve agitée de 5 L et une canalisation de 10 mètres de longueur. Nous avons ainsi pu établir la forte influence de la vitesse d'eau sur le coefficient de transfert global. Cette approche expérimentale a été complétée par une approche de modélisation. En utilisant la mécanique des fluides numérique, nous avons essayé de comprendre l'évolution du coefficient de transfert à partir des fluctuations hydrodynamiques locales observées à proximité de l'interface liquide gaz. Les paramètres les plus pertinents pour expliquer les observations effectuées semblent être les grandeurs liées à la turbulence. L'application future de ce type de corrélation serait l'estimation et la prévision des zones d'émissions d' H_2S . Ainsi serait-il possible d'identifier les points nécessitant une surveillance et une maintenance particulière.

Mots-clés

Emission d' H_2S , réaération, corrélation, conduite gravitaire, paramètres locaux, simulation numérique.

ABSTRACT

Hydrogen sulfide (H_2S) is a harmful and odorous compound which is also responsible for concrete corrosion in sewers. This phenomenon is costly for the communities. H_2S is generated in anaerobic zones in sewer networks (biofilms, sediments, forced mains or stagnant zones), and released into the atmosphere under the form of $H_2S_{(g)}$ in gravity pipes. Knowledge-based models are needed to improve the design and the management of wastewater collection systems. The objective of this PhD work is to better understand the mass transfer mechanisms of a water flow saturated in H_2S when the flow becomes free. We plan to develop a technique to access the global mass transfer coefficient at the liquid-gas interface for H_2S and O_2 . The effect of hydrodynamic, aerodynamic conditions and the liquid-gas surface area on the transfer coefficient were studied in different geometries: small batch reactor of 5L and 10 meter sewer pipe device. A strong influence of the flow velocity on the global transfer coefficient was observed. This experimental approach was completed with a numerical approach. The use of computational fluid dynamics permitted to understand the behavior of transfer coefficient from local hydrodynamics fluctuations observed near the liquid/gas interface. The direct application of this kind of correlation would be the estimation of the transfer fluxes and the localization of hazardous areas for H_2S concentration. Consequently it could be possible to identify the sensitive zones requiring a follow-up of the system or a strengthening of the structures.

Keywords

H_2S emission, reaeration, correlation, gravity pipe, local parameter, numerical simulation.

REMERCIEMENTS

Après 3 ans, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. Je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche et de moi-même m'ont permis d'arriver à ce moment mémorable. Je souhaite remercier les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail et qui ont cru en moi.

Dans un premier temps, je tiens à remercier mes chers encadrants, mon directeur de thèse Pierre BUFFIERE et ma co-directrice Fanny SPRINGER, pour leur confiance, pour leurs multiples conseils et pour toutes les heures qu'ils m'ont consacré pour faire aboutir ce travail. Grâce à eux, de multiples articles ont pu être soumis voire accepté. J'aimerais leur dire à quel point j'ai apprécié leur grande disponibilité et leur compréhension tout au long de ce travail doctoral. Mais également, pendant ces 3 ans ils m'ont également soutenu, reboosté pendant les moments de doute et m'ont porté jusqu'au bout. Les mots peuvent paraître pauvres comparés à ma vraie reconnaissance envers eux.

Je souhaite également remercier l'équipe DEEP dans son ensemble. Je remercie tous les membres de ce merveilleux laboratoire qui étaient là à mon arrivée et qui m'ont accueilli à bras ouverts. Toujours présents, ils ont été un pilier lors de ces 3 ans. Je remercie tout particulièrement Richard PONCET et Hervé PERIER- CAMBY pour leur aide lors de l'élaboration des pilotes et Nathalie DUMONT et David LÉBOUIL pour leur expertise dans l'analyse chimique et leur gentillesse.

Ce projet de recherche n'aurait jamais pu aboutir sans l'aide incontestable et la grande patience de Gislain LIPEME-KOUYI et Alejandro CLARO-BARRETO, qui m'ont initié et fait découvrir la simulation numérique.

Je remercie également mes deux stagiaires Juliana MARCAL et Karolina WEISS qui ont participé au projet avec enthousiasme et professionnalisme.

Outre les collaborateurs directs, un travail de recherche ne peut exister sans l'apport quasi invisible et pourtant si essentiel des collègues de bureau. Rien n'aurait été pareil sans eux. Leur présence, leurs conseils, leurs engagements, leur simplicité, leurs qualités humaines et professionnelles ont permis la réalisation de ce projet.

Mon travail de recherche sur le terrain a été particulièrement facilité par la société des eaux d'Arles-VEOLIA et je tiens à exprimer tout particulièrement ma reconnaissance à Vincent

POUJOL pour m'avoir très tôt encouragé à choisir cette thématique d'étude et ce goût pour la recherche.

J'aimerais également remercier Anne JAFFREZIC de l'INRA de Rennes pour m'avoir encouragé à réaliser une thèse.

Mes remerciements vont bien évidemment aussi à ma famille et mes amis qui m'ont permis à ne jamais dévier de mon objectif final. Leurs présences et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais. Merci donc à ma mère, mon père, mon frère, ma petite mamie et mon beau-père, mais également à Virginie, Anne-Cerise, Laura, Jonathan, Salma et Ola pour leur énorme soutien. Je dédie aussi cette thèse à mon grand-père Pierre qui, je sais, aurait été très fier de moi.

J'exprime également tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mes comités de pilotage et de mon jury de thèse.

D'un point de vue personnel, la thèse a été un grand tournant de ma vie. En effet, elle fut accompagnée d'une mission d'enseignement à l'INSA de Lyon en chimie pendant 2 ans. Mission au cours de laquelle, je me suis épanouie à donner « un peu de mes connaissances » aux étudiants et à être au contact de maitres de conférences et professeurs adorables qui m'ont donné goût à l'enseignement. Je n'oublierai jamais toutes ces heures dans ce laboratoire riche en qualité humaine et scientifique.

MERCI À TOUS!!

Et ceci n'est que le début d'une nouvelle aventure ...

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Articles publiés ou soumis

CARRERA, L., SPRINGER, F., LIPEME-KOUYI, G., and BUFFIERE, P. (2016). A review of sulfide emissions in sewer networks: overall approach and systemic modelling. *Water Science and Technology*, 73 (6) 1231-1242. DOI: 10.2166/wst.2015.622.

CARRERA, L., SPRINGER, F., LIPEME-KOUYI, G., and BUFFIERE, P. (2016). Influence of relative air/water flow velocity on oxygen mass transfer in gravity sewers. (soumis à *Water Science and Technology*).

Articles en préparation / en cours de soumission

CARRERA, L., SPRINGER, F., LIPEME-KOUYI, G., and BUFFIERE, P. (2016). Assessment of a liquid-to-gas mass transfer coefficient for hydrogen sulfide: comparison to oxygen mass transfer coefficients.

CARRERA, L., SPRINGER, F., LIPEME-KOUYI, G., and BUFFIERE, P. (2016). Coupling experiments and CFD simulations to characterize gas – liquid oxygen mass transfer in a stirred tank.

CARRERA, L., SPRINGER, F., LIPEME-KOUYI, G., and BUFFIERE, P. (2016). Mean flow velocity effect on reaeration and hydrogen sulfite transfer estimation in gravity sewers.

Conférences

Conférences Internationales

Présentation orale

CARRERA, L., SPRINGER, F., LIPEME-KOUYI, G., and BUFFIERE, P. (2015). Influence of relative air/water flow velocity on oxygen mass transfer in gravity sewers. 6th IWA Odours and Air Emissions Congress. 16-18 Novembre 2015. Paris, France (annulé).

CARRERA, L., SPRINGER, F., LIPEME-KOUYI, G., and BUFFIERE, P. (2016). Sulfide emissions in sewer networks: Empirical and numerical modelling. 8th International Conference on Sewer Processes & Networks. 31th august- 2nd September 2016. Rotterdam – Netherlands.

⇒ Soumission à Water Science and Technology.2016. WST-EM161346

Poster

CARRERA, L., SPRINGER, F., LIPEME-KOUYI, G., and BUFFIERE, P. (2015) Characterization of hydrogen sulfide liquid – gas mass transfer via a coupling between experiment and numerical simulation (Poster). 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE10). 27th September 1st October. Nice, France.

Conférences en France

CARRERA, L., SPRINGER, F., and BUFFIERE, P. (2014) Caractérisation du transfert liquide/gaz du H₂S dans les réseaux d'assainissement (Poster). 6^{ème} Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine (JDHU). 18-22 mai 2015. Lyon, France.

CARRERA, L., SPRINGER, F., and BUFFIERE, P. (2014) Caractérisation du transfert liquide/gaz du H₂S dans les réseaux d'assainissement (Poster). Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes (Codegepra). 2 octobre 2014. Lyon, France.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	5
ABSTRACT	6
REMERCIEMENTS	7
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	9
NOTATIONS	13
GLOSSAIRE	16
LISTE DES FIGURES	17
LISTE DES TABLEAUX	19
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	20
1. Contexte général.....	20
2. Réseau d’assainissement et sulfure d’hydrogène	23
3. Objectifs généraux de la thèse.....	24
CHAPITRE 1. ÉTAT DE L’ART	27
1. Préambule	27
2. A review of sulfide emissions in sewer networks: overall approach and systemic modelling.....	29
3. Bilan.....	54
CHAPITRE 2. DÉMARCHE	57
1. Etude expérimentale du transfert liquide/gaz du sulfure d’hydrogène et de l’oxygène.....	58
1.1. Etude du transfert de l’oxygène et du sulfure d’hydrogène dans un réacteur	58
1.2. Etude du transfert de l’oxygène sur un pilote de conduite gravitaire.....	59
2. Etude numérique du transfert	59
2.1. Intérêt de la simulation numérique.....	60
1.2. Objectifs de la simulation numérique.....	60
CHAPITRE 3. ÉTUDE DU TRANSFERT DU SULFURE D’HYDROGÈNE ET DE L’OXYGÈNE DANS UN RÉACTEUR	63
1. Avant - propos	63
2. Assessment of liquid-to-gas mass transfer coefficient for hydrogen sulfide: comparison to oxygen mass transfer coefficients.....	64
3. Coupling experiments and CFD simulations to characterize gas – liquid oxygen mass transfer in a stirred tank	82

4. Conclusion générale sur le Chapitre 3.....	102
CHAPITRE 4. INFLUENCE DE LA VITESSE DE L’AIR ET DE L’EAU SUR LA RÉOXYGÉNATION EN CONDUITE GRAVITAIRE	105
1. Introduction	105
2. Caractérisation hydraulique d’un écoulement gravitaire	106
2.1. Notions de base des écoulements à surface libre	106
2.2. Caractérisation des conditions hydrauliques sur le pilote	113
2.3. Caractérisation de l’écoulement via l’approche numérique.....	117
2. Effet de la vitesse d’eau sur le transfert liquide/gaz de l’oxygène dans une conduite gravitaire.....	130
3.1. Préambule.....	130
3.2. Mean flow velocity effect on liquid-gas mass transfer in gravity sewers	131
4. Effet de la vitesse d’air sur le transfert liquide/gaz dans une conduite gravitaire	148
4.1. Préambule	148
4.2. Influence of relative air/water flow velocity on oxygen mass transfer in gravity sewers.....	149
4.3. Bilan.....	167
5. Bilan sur les investigations réalisées sur la canalisation	168
CHAPITRE 5. COEFFICIENT DE TRANSFERT ET CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES.....	173
1. Avant Propos	173
2. La vitesse à l’interface : paramètre d’extrapolation ?.....	173
3. Autres paramètres hydrodynamiques locaux.....	175
CHAPITRE 6. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	181
ANNEXES	185
Stratégie de simulation	185

NOTATIONS

a = ratio entre la surface et le volume d'eau (m^{-1})	f = ratio entre H_2S dissous et les sulfures totaux (-)
a' = ratio entre la surface du biofilm et le volume d'eau (m^{-1})	$Fr = Fr_2$ = nombre de Froude, $Fr = u / (g \cdot D_m)^{0.5}$
b = largeur de la conduite (m)	Fr_1 = nombre de Froude sous agitation (-)
B = la largeur superficielle ou largeur au miroir	F_{sp} = flux surfacique de production en sulfures ($gS \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
$C(x)$ = concentration en oxygène ($mol \cdot L^{-1}$)	F_{st} = flux en H_2S ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
$C_{A,L}$ = concentration dans la phase liquide de l'espèce A ($mol \cdot L^{-1}$)	g = constante gravitationnelle ($9.81 m \cdot s^{-2}$)
$C_{A,G}$ = concentration dans la phase gazeuse de l'espèce A ($mol \cdot L^{-1}$)	G = gradient de vitesse (s^{-1})
$C_{A,L,i}$ = concentration dans la phase liquide à l'interface de l'espèce A ($mol \cdot L^{-1}$)	H = constante de la loi de Henry ($atm \cdot mol \cdot fraction^{-1}$ ou $Pa \cdot L \cdot mol^{-1}$ ou $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$)
$C_{A,G,i}$ = concentration dans la phase gazeuse à l'interface de l'espèce A ($mol \cdot L^{-1}$)	H' = constante de Henry (-)
$C^*_{A,L}$ = concentration dans la phase liquide à saturation de l'espèce A ($mol \cdot L^{-1}$)	h = hauteur d'eau (m)
C_s = concentration des sulfures totaux ($gS \cdot m^{-3}$)	$h' = h_{max}, h_{min}$ = profondeur du vortex (m)
d_m = profondeur hydraulique (m^{-1})	I = intensité de turbulence (%)
D_m = diamètre hydraulique (m)	$\bar{I}t$ = intensité de turbulence moyenne pondérée (%)
$D_{m,A}$ = coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce A ($m^2 \cdot s^{-1}$)	K_s = constante de Strickler (-)
D' = coefficient de diffusivité ($m^2 \cdot s^{-1}$)	K_H = coefficient de réoxygénation (m^{-1})
D = diamètre de la canalisation (m)	K_L = coefficient de transfert global du côté liquide ($m \cdot h^{-1}$)
d = diamètre de l'agitateur (m)	k_L = coefficient de transfert du côté liquide ($m \cdot h^{-1}$)
d' = diamètre du réacteur (m)	k_G = coefficient de transfert du côté gazeux ($m \cdot h^{-1}$)
E_z = coefficient de dispersion axiale ($m^2 \cdot s^{-1}$)	k = énergie cinétique de la turbulence ($m^2 \cdot s^{-2}$)
	k_i = énergie cinétique de la turbulence à l'interface ($m^2 \cdot s^{-2}$)

\bar{k}_l = énergie cinétique de la turbulence à l'interface moyenne pondérée ($m^2.s^{-2}$)	R = rayon de la conduite (m)
k' = pente expérimentale pour déterminer le coefficient de transfert (-)	Re = nombre de Reynolds (-)
$k_{ox, c}$ = constante de vitesse d'oxydation chimique ($m^3.gO_2^{-1}.d^{-1}$)	Re _{dh} = nombre de Reynolds dont la longueur caractéristique est le diamètre hydraulique (-)
$k_{ox, b}$ = constante de vitesse d'oxydation biologique ($gS^{0.5}.m.(gO_2)^{-0.5}.d^{-1}$)	R _{ox, c} = oxydation chimique des sulfures ($gS.m^{-2}.d^{-1}$)
L = longueur de la conduite (m)	R _{ox, b} = vitesse d'oxydation biologique spécifique surfacique ($gS.m^{-2}.d^{-1}$)
L' = position de la dernière sonde d'enregistrement (m)	R _{st} = vitesse d'élimination des sulfures ($mg.L^{-1}.s^{-1}$)
lc = longueur caractéristique (m)	R _{sp} = vitesse de formation des sulfures ($gS.m^{-3}.h^{-1}$)
m = forme de la constante de Henry = x'/P_{H_2S} (-)	s = pente ($m.m^{-1}$)
M' = coefficient ($gS.gO_2^{-1}.m.h^{-1}$)	S = surface mouillée (m^2)
N = vitesse de rotation (s^{-1} ou trs/s)	S _L = surface de l'eau (m^2)
N' = coefficient (-)	SL = pente expérimentale (-)
n = exposant (-)	t = temps (s)
n' = coefficient de Manning	t _R = temps de rétention (s)
N _A = flux massique ($g.h^{-1}.m^{-2}$)	T = température (K or °C)
N' _A = flux massique volumique ($g.h^{-1}.m^{-3}$ ou $mg.h^{-1}.m^{-3}$)	u = vitesse d'écoulement ($m.s^{-1}$)
P' = périmètre mouillé (m)	\bar{u}_i = vitesse moyenne pondérée à la surface de à l'interface ($m.s^{-1}$)
P _{H₂S} = pression partielle en H ₂ S dans la phase gazeuse du réseau (atm)	u _i = vitesse à l'interface ($m.s^{-1}$)
P = puissance d'agitation (W)	u _{x, t} = vitesse moyenne sur l'axe x à un instant t ($m.s^{-1}$)
Pe = nombre de Péclet (-)	u' _{x, t} = fluctuation de la vitesse ($m.s^{-1}$)
Q = débit ($m^3.h^{-1}$ ou $L.s^{-1}$)	\bar{u}' = fluctuation moyenne de la vitesse ($m.s^{-1}$)
R _h = rayon hydraulique (m)	$\overline{u_{i, simulée à 5 cm de la sortie}}$ = vitesse à l'interface moyennée et pondérée à surface simulée à 5 cm de la sortie ($m.s^{-1}$)
	u estimée à 5 cm de la sortie. = vitesse moyenne estimée à 5 cm de la sortie via des mesures ($m.s^{-1}$)

u_x, u_y, u_z = vitesse sur l'axe x, y et z respectivement (m.s⁻¹)

u^* = vitesse de friction proche de la paroi (m.s⁻¹)

V_L = volume d'eau (m³)

W = fonction de dissipation (N.s⁻¹.m²)

x = distance axiale le long de la canalisation (m)

x' = fraction molaire du sulfure d'hydrogène dans la phase liquide (-)

y = distance proche de la paroi (m)

y^+ = distance adimensionnelle à la paroi (-)

Z = profondeur d'eau (mm)

Symboles grecs

α = ratio du K_L dans l'eau usée et de celui dans l'eau claire (-)

β = ratio de la solubilité dans l'eau usée et de celui dans l'eau claire (-)

γ = poids spécifique (pour l'eau claire 104 N.m⁻³)

δ = angle (rad)

ϵ = énergie de dissipation turbulente (m².s⁻³)

$\bar{\epsilon}_l$ = énergie de dissipation turbulente à l'interface moyenne pondérée (m².s⁻³)

$\epsilon'1, \epsilon'2$ = constante (-)

ΔH_x = la perte de charge sur l'axe x (m)

Θ, Θ_c = coefficient de correction pour la température (-)

λ = constante dans l'équation de Colebrook-White (-)

$\mu = \mu_L$ = viscosité dynamique (pour l'eau claire =10⁻³ N.s.m⁻² at 20°C)

ν = viscosité cinématique (pour de l'eau pure =10⁻⁶ m².s⁻¹ at 20°C)

$\rho_L = \rho$ = masse volumique de la phase liquide (kg.m⁻³)

σ^2 = variance de la distribution (s²)

ω = dissipation turbulente spécifique (s⁻¹)

GLOSSAIRE

BOD = biochemical oxygen demand ($\text{gO}_2\cdot\text{m}^{-3}$)

CaCO_3 = carbonate calcique

CFD = Computational Fluid Dynamics

COD = chemical oxygen demand ($\text{gO}_2\cdot\text{m}^{-3}$)

COD_f = filtered COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

cw = clean water

DNS = Direct Numerical Simulation

DO = dissolved oxygen ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fe^{3+} = ion ferrique

H_2S = sulfure d'hydrogène

H_2SO_4 = acide sulfurique

LES = Large Eddy Simulation

NO_3^- = nitrate

PIV = Particle Image Velocimetry

QUICK = Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinematics

RANS = Reynolds Average Navier-Stokes

RNG = Re-Normalisation Group

RSM = Reynolds Stress Model

SIMPLE = Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations

SRB = sulfate-reducing bacteria

VOF = Volume Of Fluid

ww = wastewater

LISTE DES FIGURES

Figure 0-1. Cycle de l'eau dans un contexte urbain (Eau France, 2012).....	20
Figure 0-2. Schéma représentatif de la corrosion des tuyaux en béton (Hvitved-Jacobsen, 2002)	24
Figure 1-1. Panorama des phénomènes de dissociation et émission de H ₂ S (Yongsiri et al., 2004a)	27
Figure 1-2. Cycle du soufre dans les réseaux d'assainissement (d'après Hvitved-Jacobsen, 2002)	32
Figure 2-1. Démarche.....	57
Figure 3-1. Cycle du sulfure d'hydrogène dans les réseaux d'assainissement (Peyre-Lavigne, 2014).	66
Figure 3-2. Pilote expérimental pour la détermination du coefficient de transfert du H ₂ S	70
Figure 3-3. Exemple de l'évolution de la concentration en H ₂ S après ajout de HCl, représentation de la concentration mesurée et estimée avec l'Equation 9.	72
Figure 3-4. Influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert du H ₂ S (la courbe pleine est la corrélation donnée par l'Equation 12).	74
Figure 3-5. Comparaison des coefficients de transfert volumiques obtenus avec ceux des recherches précédentes (Yongsiri et al., 2004b).....	77
Figure 3-6. Rapport $K_{L,H_2S}/K_{L,O_2}$ en fonction de la vitesse d'agitation	78
Figure 3-7. Pilote expérimental pour l'oxygène.	87
Figure 3-8. Géométrie du réacteur simulée	89
Figure 3-9. Maillage réalisé pour les simulations numériques (vue du dessus à gauche et vue latérale à droite).	91
Figure 3-10. Visualisation de la déformation de l'interface (a) et validation de la simulation en utilisation la profondeur du vortex (b).....	92
Figure 3-11. Vecteurs vitesses à 50 et 140 tours / min (section transversale médiane).....	93
Figure 3-12. Vecteurs vitesses à l'interface.....	94
Figure 3-13. Vitesses interfaciales locales uien fonction des coordonnées de x (sur le plan z =0m) pour une vitesse de rotation de 50 tours /min.	95
Figure 3-14. Vitesse à l'interface moyennée et pondérée à la surface en fonction de la vitesse d'agitation (tours en heure).	96
Figure 3-15. Evolution du coefficient de transfert de l'oxygène avec la vitesse de rotation.	96
Figure 3-16. Schéma récapitulatif de la démarche et corrélations obtenues.....	102
Figure 4-1. Dessin de Leonard de Vinci des tourbillons dans l'eau (Bingham, 2007)	108
Figure 4-2. Nombre de Reynolds en fonction de la hauteur d'eau (m) au niveau du pilote expérimental (L=10m, $\phi=0,20$ m, $Q= [0,18 ; 1,85]$ L/s).....	115
Figure 4-3. Vitesse d'écoulement (m/s) en fonction de la hauteur d'eau (m) pour le pilote expérimental (L=10m, $\phi=0,20$ m, $Q= [0,18 ; 1,85]$ L/s).....	115
Figure 4-4. Vitesse d'écoulement (m.s ⁻¹) en fonction du rapport d'aspect (-) pour le pilote expérimental (L=10m, $\phi=0,20$ m, $Q= [0,18 ; 1,85]$ L/s).....	116
Figure 4-5. Profil de vitesse à l'interface pour un débit d'entrée de $Q =1,85$ L.s ⁻¹ (L=10m, $\phi=0,20$ m, $x=1,95$ m)	121
Figure 4-6. Etude de vérification des résultats de simulation face aux données expérimentales : pour la hauteur d'eau h (en haut) et la largeur au miroir (en bas)	122
Figure 4-7. Comparaison entre la vitesse simulée u _i et la vitesse mesurée à 5 cm de la sortie de la conduite..	124
Figure 4-8. Profil vitesse à l'interface pour y fixé à la surface libre et $x = 1,95$ m.....	125
Figure 4-9. Visualisation de la côte de la surface libre pour le débit minimal et maximal testé (0,08 et 1,85 L.s ⁻¹)	126
Figure 4-10. Rapports d'aspect simulés et estimés en fonction du débit volumique dans la conduite gravitaire	127
Figure 4-11. Profils de vitesse en fonction de la hauteur d'eau, à débit volumique croissant, dans la conduite gravitaire.....	128
Figure 4-12. Cycle simplifié des sulfures dans les réseaux d'assainissement.....	134

Figure 4-13. Schéma de la conduite gravitaire.....	137
Figure 4-14. Concentration en oxygène à différents points de mesure en fonction du temps(a) et le courbe logarithmique en fonction de la distance dans la canalisation (b) pour une vitesse d'écoulement à 0,37 m.s ⁻¹ et une pente à 1%.....	139
Figure 4-15. Effet de la vitesse d'écoulement (m.h ⁻¹) sur le coefficient de transfert de l'oxygène (m.h ⁻¹) dans la conduite gravitaire (L=10m, φ=0,20 m).....	142
Figure 4-16. Comparaison entre notre modèle et ceux pré-existants	143
Figure 4-17. Schéma de la conduite gravitaire en laboratoire.....	153
Figure 4-18. Concentrations en oxygène mesurées par les sondes le long de la canalisation en fonction du temps 'a) et la corrélation logarithmique obtenu en fonction de la distance dans la canalisation pour mesurer le coefficient de transfert (b) (vitesse de l'eau 0,55 m/s, vitesse de l'air 0,55 m/s et pente 0,3%).....	157
Figure 4-19. Nombre de Péclet en fonction de la vitesse d'écoulement	159
Figure 4-20. Profils d'air pour une vitesse d'eau de 0,55 m/s.....	160
Figure 4-21. Coefficient de transfert de l'oxygène en fonction de la vitesse relative (vitesse d'eau de 0,55 m/s)	161
Figure 4-22. Profils d'air à l'entrée et à la sortie de la canalisation pour plusieurs débits	163
Figure 4-23. Schéma récapitulatif de la démarche et corrélations obtenues dans la canalisation	168
Figure 5-1. Coefficient de transfert de l'oxygène moyen mesuré à 20°C (m.h ⁻¹) et estimé avec les Equations 5.1 et 5.2 selon le système en fonction de la vitesse à l'interface (m.s ⁻¹)	174
Figure 5-2. Coefficient de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} mesuré à 20°C (m.h ⁻¹) en fonction de l'énergie cinétique turbulente à l'interface k_i (m ² .s ⁻²)	177
Figure 5-3. Comparaison des coefficients de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} estimés (m.h ⁻¹) en fonction des coefficients de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} mesurés à 20°C (m.h ⁻¹) via l'Equation 5.10.....	177
Figure 5-4. Coefficient de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} mesuré à 20°C (m.h ⁻¹) en fonction de l'intensité de turbulence à l'interface I_i (%)	178
Figure 5-5. Coefficient de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} à 20°C (m.h ⁻¹) en fonction du taux de dissipation turbulente à l'interface ϵ_i (m ² /s ³)	179
Figure 7-1. Démarche de modélisation numérique à l'aide des outils CFD	185
Figure 7-2. Maillages des pilotes étudiés : réacteur (en haut) et la canalisation (en bas).....	187
Figure 7-3. Représentation schématique du profil de vitesse longitudinale dans un canal étroit (Bonakdari et al., 2008)	190

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 0-1. Dégradations et dysfonctionnements possibles observés (CSTB et AGHTM, 1989)	22
Tableau 1-1. Equations empiriques de la production des sulfures dans les conduites forcées.....	34
Tableau 1-2. Modèles empiriques du coefficient de transfert volumétrique liquide / gaz de l'oxygène.....	43
Tableau 3-1. Conditions expérimentales.....	70
Tableau 3-2. Influence du pH et de la concentration initiale en H ₂ S sur le coefficient de transfert en H ₂ S (en m. ^{h-1}).....	75
Tableau 3-3. Modèles empiriques du coefficient volumique de transfert de l'oxygène.....	85
Tableau 3-4. Conditions expérimentales (la vitesse d'agitation, le nombre de Froude et de Reynolds et l'aire interfaciale).....	88
Tableau 4-1. Caractéristiques géométriques (VAZQUEZ, 2003)	107
Tableau 4-2. Paramètres géométriques choisis et nombres adimensionnels.....	114
Tableau 4-3. Valeurs des critères de qualité des maillages construits	119
Tableau 4-4. Comparaison des données de vitesse fournies par les 3 maillages.....	120
Tableau 4-5. Résumé des données de vitesses moyennées à l'interface à 5 cm de la sortie	123
Tableau 4-6. Modèles empiriques du coefficient de transfert liquide –gaz de l'oxygène.....	135
Tableau 4-7. Conditions hydrodynamiques testées.....	141
Tableau 4-8. Paramètres hydrauliques.....	147
Tableau 4-9. Conditions hydrauliques testées	155

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Contexte général

La création des réseaux d'assainissement modernes à partir du XIX^{ème} siècle répond à deux objectifs : i) évacuer les eaux usées le plus rapidement possible des centres villes pour des raisons sanitaires et ; ii) diminuer la fréquence des inondations. L'assainissement comprend l'évacuation et le traitement des eaux et des solides usagés (**Figure 0-1**). Toutes les activités humaines, qu'elles soient domestiques, industrielles, artisanales, agricoles, produisent des eaux usées, essentiellement porteuses de pollution organique ou inorganique.

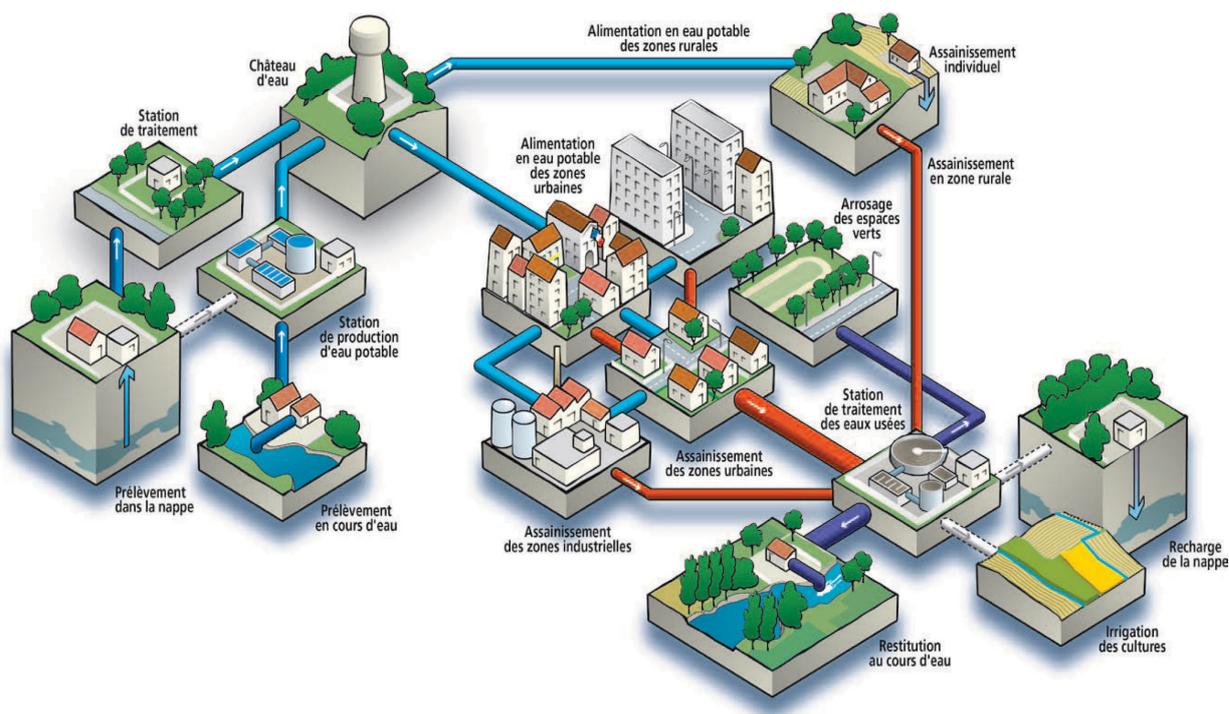


Figure 0-1. Cycle de l'eau dans un contexte urbain (Eau France, 2012)

Depuis une vingtaine d'années, les ouvrages d'assainissement ont commencé à être considérés comme un véritable patrimoine. La dépollution des eaux usées est devenue un impératif pour nos sociétés. Depuis le début des années 1960, la France a connu un afflux de

population vers les villes. Aujourd'hui, 77 % des Français vivent en ville. Ainsi, la majeure partie des pollutions industrielles et domestiques se concentre dans les égouts urbains. Cette tendance s'accroîtra dans le futur. De plus, les investissements liés à la maîtrise du vieillissement des infrastructures urbaines sont maintenant primordiaux et sont au centre des dépenses des collectivités. La gestion des eaux usées est la 2^{ème} plus grande dépense pour la protection de l'environnement pour les communes (IFEN, 2015). En France, les réseaux de canalisations sont très étendus (Canalisateurs de France, 2014), 1 050 000 km de réseaux d'eau potable et 370 000 km de réseaux d'assainissement. Les réseaux d'assainissement collectif, non collectif et autonome représentent un patrimoine d'une valeur estimée à 12,6 milliards d'euros au niveau national en 2013. Pour assurer le maintien de la qualité des réseaux d'eau potable et d'eaux usées, 2 milliards d'euros doivent être consacrés à leur renouvellement chaque année.

La volonté des collectivités de veiller sur le patrimoine est renforcée par de récentes normes et recommandations gouvernementales. Dans un premier temps, les lois nationales et européennes ont mis l'accent sur la préservation des ressources en eau (janvier 1992, octobre 2000 et décembre 2006) puis sur le renforcement de l'efficacité des réseaux d'assainissement afin de protéger l'environnement (Grenelle de l'environnement de 2007). Dans le projet de loi Grenelle II, l'article 65 propose que des recherches de nouvelles technologies pour l'alimentation en eau ou l'assainissement puissent être financées par les services d'assainissement eux-mêmes. Ce présent article renforce la nécessité de la recherche sur les réseaux d'assainissement.

En raison de leur rôle dans la protection de l'environnement, la collecte et le traitement des eaux usées se doivent d'être efficaces. Il en va de même pour l'installation, l'entretien et la rénovation des réseaux de collecte. En clair, afin d'optimiser au mieux ce réseau, il est primordial : i) d'éviter toute perte en eaux usées dans l'environnement en surveillant l'état de dégradation des infrastructures et équipements. Le **Tableau 0-1** présente certaines causes possibles et conséquences de la dégradation ; ii) d'éviter de grandes modifications de la qualité des eaux et ; iii) de s'assurer de l'efficacité des stations d'épuration.

Une enquête réalisée en France par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) en 1989 auprès de 1 106 gestionnaires pour un test linéaire de 49 281 km recense les différents types d'anomalies rencontrées sur le terrain.

Tableau 0-1. Dégradations et dysfonctionnements possibles observés (CSTB et AGHTM, 1989)

Causes possibles		Conséquences de la corrosion	
Défaut	Pourcentage (en %)	Défaut	Pourcentage (en %)
Mauvais choix de matériaux	23,6	Eaux parasites	29,3
Contre-pente	5,4	Exfiltration	10
		Affaissement	6,4
		Ecrasement	4,4

Il est précisé que 65% des matériaux étaient fissurés et 26% étaient impactés par des problèmes de corrosion (soit $\frac{1}{4}$ du réseau).

Les collectivités s'orientent donc vers une lutte pour une durabilité des réseaux d'assainissement, en les réhabilitant et en les protégeant de façon à permettre le bon développement de l'urbanisation. Aujourd'hui en France, le taux de remplacement des canalisations usées est en moyenne de 0,6% par an. À ce rythme, on considère qu'il faudrait environ 160 ans pour renouveler les réseaux d'assainissement.

Face à cette problématique, il est désormais nécessaire de mener une réflexion préliminaire à la conception des réseaux. Ceci passe par : i) le diagnostic ; ii) la recherche et ; iii) le développement. Le diagnostic des systèmes actuellement en place permet d'identifier les sources possibles de détérioration. La recherche, quant à elle, est essentielle pour enrichir nos connaissances sur les systèmes étudiés, extraire les phénomènes causant réellement la détérioration. Enfin, le développement servira à la mise en place d'outils, de capteurs et de modèles capables d'identifier les zones sensibles ou d'estimer le potentiel de corrosion. De cette manière il serait alors possible d'aménager ces zones sensibles pour limiter la dégradation des infrastructures (renforcement des conduites en béton armé, etc...), et ainsi aider le gestionnaire à mieux organiser son réseau.

2. Réseau d'assainissement et sulfure d'hydrogène

Lors de son transport, l'eau usée est soumise aux transformations biochimiques d'une communauté bactérienne présente dans les réseaux. Ces transformations sont influencées par la qualité des eaux usées, la géométrie du réseau et les conditions d'écoulement. Parmi les produits de ces transformations, le sulfure d'hydrogène (H_2S) est formé dans des conditions anaérobies. Le sulfure d'hydrogène est un "marqueur" et révélateur de la présence d'autres composés indésirables. Ce composé devient toxique lorsqu'il est transféré dans l'atmosphère du réseau, où il occasionne des odeurs inconfortables en milieu urbain et est à l'origine du phénomène de corrosion des canalisations. Le problème lié au sulfure d'hydrogène est fortement corrélé à la température, que ce soit lors de la production des sulfures via l'activité bactérienne, les vitesses de réaction ou lors du processus d'émission de la phase liquide à la phase gazeuse. Il est probable qu'au vu du changement climatique et de l'augmentation des températures attendues, le phénomène ne cessera d'augmenter et poser problème aux collectivités.

Depuis 2010, l' H_2S est considéré comme un gaz toxique par l'Union Européenne. En effet, en plus de son odeur désagréable, le H_2S est irritant et est un poison à large spectre. Etant plus lourd que l'air, il s'accumule au fond des cavités et forme des poches dans les zones stagnantes. Ces dernières libèrent des quantités mortelles de gaz quand le liquide est perturbé. Les égoutiers, puisatiers et vidangeurs travaillant dans de tels milieux sont particulièrement exposés à ce grave danger.

Une fois dans l'atmosphère, le sulfure d'hydrogène peut être oxydé biologiquement par des bactéries à la paroi et être transformé en acide sulfurique H_2SO_4 . L'acide sulfurique diminue le pH à la surface du béton et réagit avec le calcaire du ciment ($CaCO_3$) formant du gypse ($CaSO_4$), qui grâce à une faible résistance mécanique cause la corrosion de la paroi (Parker, 1945). La **Figure 0-2** montre le principe de la corrosion du béton. L' H_2S entraîne ainsi progressivement la dégradation de la canalisation jusqu'à son possible effondrement. La vitesse de la corrosion va dépendre du traitement contre l' H_2S dans le réseau, qui peut être de nature préventive (par exemple en injectant de l'oxygène dans la phase liquide afin de limiter la production de sulfures en mettant en place des conditions en aérobie) ou curative (en ajoutant des ions métalliques tels que l'ion ferrique Fe^{3+} ou des nitrates NO_3^- qui vont précipiter sélectivement des sulfures). Toutefois ces traitements sont très coûteux.

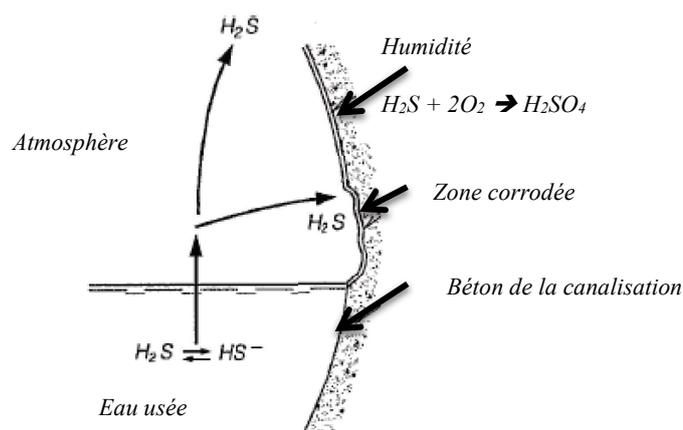


Figure 0-2. Schéma représentatif de la corrosion des tuyaux en béton (Hvitved-Jacobsen, 2002)

Au regard de ces problématiques, il paraît évident de bien comprendre les processus de production et d'émission de H_2S dans les réseaux d'assainissement afin de limiter les risques associés et d'assurer la bonne gestion des réseaux.

3. Objectifs généraux de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre global des processus décisifs liés à la formation, au transfert et à l'émission du sulfure d'hydrogène dans les réseaux d'assainissement, ainsi que des paramètres physico-chimiques et biologiques influençant ces phénomènes. Pour comprendre ces mécanismes, à la lumière de la bibliographie, deux phénomènes semblent primordiaux : la génération et l'émission du sulfure d'hydrogène. L'état de l'art présentera les études et modèles préexistants sur ces mécanismes biologiques et physico-chimiques. La production des sulfures longtemps étudiée a permis d'éditer des modèles pertinents et facilement applicables sur le terrain. Toutefois, en ce qui concerne le processus d'émission, c'est-à-dire le transfert du sulfure d'hydrogène de la phase liquide à la phase gazeuse, la recherche est beaucoup plus récente et incomplète que ce soit en termes de données sur site ou en conditions réalistes en laboratoire, mais également en termes d'applicabilité et de modèles pertinents. De nombreuses limites ont été mises en évidence. Ainsi, le but de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes de transfert d' H_2S de la phase liquide, où il est produit, vers la phase gazeuse, lors de l'écoulement gravitaire d'une phase aqueuse saturée en H_2S

dissous. Pour cela, il est nécessaire de caractériser le coefficient de transfert liquide-gaz et de comprendre sa dépendance aux paramètres définissant l'écoulement hydrodynamique et la géométrie des réseaux. La recherche sur le transfert en sulfure d'hydrogène est très complexe car ce gaz est très volatil, dangereux pour le manipulateur en raison de son caractère toxique et très réactif biologiquement et chimiquement avec son environnement. De plus, des techniques analytiques récentes permettent des mesures plus fiables, moins lourdes, moins coûteuses, et surtout plus fréquentes. Ainsi, une nouvelle méthode de mesure sera présentée dans ce travail (Chapitre 3). Nos travaux ont été développés à deux échelles : laboratoire avec un réacteur (Chapitre 3) et une portion de conduite en conditions contrôlées, représentant au mieux des conditions réelles d'écoulement (Chapitre 4), afin de balayer un maximum de conditions physico-chimiques et hydrauliques. Ces études ont été couplées à une modélisation numérique des systèmes pour approfondir la compréhension du phénomène de transfert, prévoir le comportement de systèmes plus complexes et parvenir à mieux comprendre comment les conditions hydrodynamiques à l'interface liquide-gaz jouent sur le mécanisme de transfert (Chapitres 3 et 4).

Références bibliographiques de l'introduction générale :

Canalisateurs de France (2014). *Rapport d'activité : Canalisateurs de France, les réseaux qui nous rassemblent*. Rapport de Canalisateurs de France. Paris, France.

CSTB et AGHTM (1989). *Réhabilitation des réseaux d'assainissement*. Synthèse des résultats de l'enquête menée en 1989, Marne la Vallée : CSTB, Paris : AGHTM Commission assainissement, 1989, 7 p.

Eau France. (2012). Figure du petit cycle de l'eau. < <http://sispea.brgm-rec.fr/gestion/services/eau-nature-et-domestique/petit-cycle>> (consulté le 29/09/2016)

Hvitved Jacobsen T. (2002). *Sewer Processes- microbial and chemical processes engineering of sewer networks*, 1st ed.; CRC Press; Boca Raton, Florida.

Institut Français de l'Environnement (IFEN), 2015 <<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>> (consulté le 29/09/2016)

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

1. Préambule

Un réseau d'assainissement est un système de transport des eaux usées et une succession d'opérations telles que des jonctions et des stations de relevage et de déstockage. C'est donc un système très complexe qui peut être considéré comme un réacteur de transformation des eaux usées (Hvitved-Jacobsen, 2002). Parmi ces transformations, celles qui se déroulent en conditions anaérobies sont traditionnellement une préoccupation majeure, principalement due au risque de génération et d'émission du sulfure d'hydrogène.

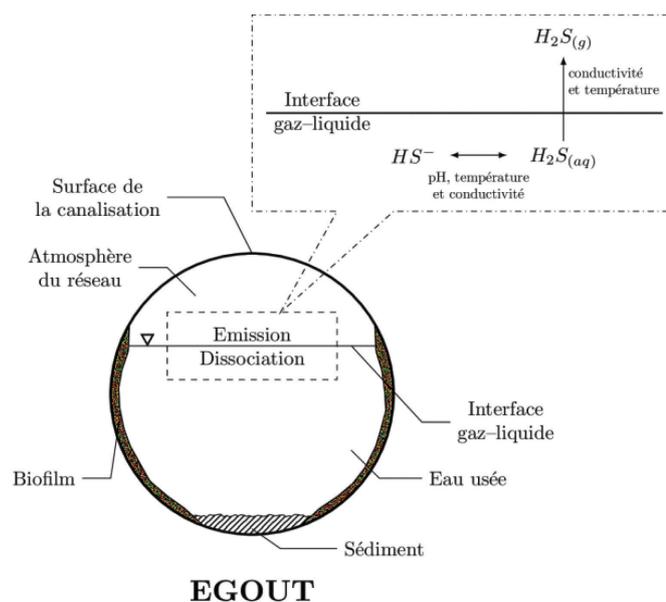


Figure 1-1. Panorama des phénomènes de dissociation et émission de H_2S (Yongsiri et al., 2004a)

A partir des années 1960, plusieurs recherches ont été menées dans le but de mieux comprendre la dynamique et le devenir des sulfures dans les réseaux d'assainissement. Cinq processus principaux interviennent dans les réseaux : la génération des sulfures dissous, l'oxydation et la précipitation de ces derniers, l'émission du H_2S et la corrosion du matériau cimentaire des parois de la conduite (Nielsen *et al.*, 2008) (**Figure 1-1**).

La partie qui suit a constitué une review acceptée dans le journal : *Water Science & Technology* 73(6) en 2015, *DOI: 10.2166/wst.2015.622*. Elle rassemble et synthétise les études et les modélisations empiriques et théoriques sur la production et le devenir des sulfures dans les réseaux d'assainissement et montre la nécessité mais également la difficulté de décrire ces systèmes complexes. Enfin, elle met en évidence les avantages, les inconvénients et les limites des modèles préexistants.

2. A review of sulfide emissions in sewer networks: overall approach and systemic modelling

Water Science and Technology Mars 2016, 73 (6) 1231-1242

**Lucie CARRERA, Fanny SPRINGER, Gislain LIPEME-KOUYI and Pierre
BUFFIERE**

Université de Lyon, INSA-Lyon, Laboratory of Waste, Wastewater, Environment and Pollution Management, France.

ABSTRACT

The problems related to the hydrogen sulfide in terms of deterioration of sewer networks, toxicity and odor nuisance have become very clear to the network stakeholders and the public. The hydraulic and (bio)chemical phenomena and parameters controlling sulfide formation, emission and incidences in sewer networks are very complex. Recent research studies have been developed in gravity and pressure sewers and some transfer models have been published. Nevertheless, the models do not take into account all the physical phenomena influencing the emission process. After summing up the main scientific knowledge concerning the production, oxidation, transfer and emission processes, the present review includes: i) a synthetic analysis of sulfide and hydrogen sulfide emission models in sewer networks, ii) an estimation of their limit, iii) perspectives to improve the modeling approach. It shows that sulfide formation and uptake models still need refinements especially for some phenomena such as liquid to gas mass transfer. Transfer models that have been published so far are purposely simplified and valid for simple systems. More efforts have to be undertaken in order to better understand the mechanisms and the dynamics of hydrogen sulfide production and emission in real conditions.

Keywords: H₂S production, liquid-gas transfer, H₂S oxidation, sewer system modeling.

SYMBOLS

a = ratio of water surface area to water volume (m^{-1})	$k_{ox,c}$ = rate constant for chemical sulfide oxidation ($m^3 \cdot gO_2^{-1} \cdot d^{-1}$)
a' = ratio to biofilm area to bulk water volume (m^{-1})	$k_{ox,b}$ = rate constant for biological sulfide oxidation ($gS^{0.5} \cdot m \cdot (gO_2)^{-0.5} \cdot d^{-1}$)
b = pipe width (m)	L = pipe length (m)
$C_{A,L}$ = A concentration in liquid phase ($mol \cdot L^{-1}$)	M' = coefficient ($gS \cdot gO_2^{-1} \cdot m \cdot h^{-1}$)
$C_{A,G}$ = A concentration in gas phase ($mol \cdot L^{-1}$)	N' = coefficient (-)
$C_{A,L,i}$ = A concentration in liquid phase at interface ($mol \cdot L^{-1}$)	n = exponent (-)
$C_{A,G,i}$ = A concentration in gas phase at interface ($mol \cdot L^{-1}$)	N_A = mass flux ($g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
$C^*_{A,L}$ = A concentration in liquid phase at saturation ($mol \cdot L^{-1}$)	N'_A = volumetric mass flux ($g \cdot h^{-1} \cdot m^{-3}$)
C_s = total sulfide concentration ($gS \cdot m^{-3}$)	P' = wetted wall pipe perimeter (m)
d_m = hydraulic mean depth, defined as the water cross section area divided by the width of the water surface (m^{-1})	P_{H_2S} = H_2S partial pressure in the sewer gas phase (atm)
D_{m_A} = molecular diffusion coefficient of species A	Q = flow rate ($m^3 \cdot h^{-1}$)
D = pipe diameter (m)	R_h = hydraulic radius i.e. the cross sectional area of the water volume divided by the wetted perimeter (m)
f = ratio of H_2S to total sulfide (-)	$R_{ox,c}$ = chemical sulfide oxidation ($gS \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)
F_{sp} = sulfide surface flux ($gS \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	$R_{ox,b}$ = surface specific sulfide oxidation rate ($gS \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)
F_{st} = flux of hydrogen sulfide ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	R_{st} = rate of sulfide elimination ($mg \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
Fr = Froude number, $F = u / (g \cdot d_m)^{0.5}$	R_{sp} = rate of sulfide formation ($gS \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$)
g = gravitational constant ($9.81 \text{ m} \cdot s^{-2}$)	s = slope ($m \cdot m^{-1}$)
G = velocity gradient (s^{-1})	S_L = liquid surface (m^2)
H = Henry's Law constant (atm.mol.fraction $^{-1}$) or Pa.L.mol $^{-1}$ or Pa.m 3 .mol $^{-1}$)	S = wetted surface (m^2)
H' = Henry's law constant (-)	t = time (s)
K_s = Strickler constant (-)	t_R = the retention time corresponding to the mixing period (s)
K_H = water reaeration coefficient (m^{-1})	T = wastewater temperature (K or °C)
K_L = overall liquid transfer rate coefficient ($m \cdot h^{-1}$)	u = mean flow velocity ($m \cdot s^{-1}$)
k_L = mass transfer coefficient in the liquid layer ($m \cdot h^{-1}$)	V_L = liquid volume (m^3)
k_G = mass transfer coefficient in the gas layer ($m \cdot h^{-1}$)	W = dissipation function ($N \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$)

x = length (m)

ν = kinematic viscosity (for pure water = $10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 20°C)

Greek symbols

α = ratio of K_L in polluted water to that in clean water (-)

β = ratio of solubility in polluted water to that in clean water (-)

λ = constant in Colebrook-White equation (-)

ΔH_x = head loss in a straight pipe of length x (m)

ϵ^1, ϵ^2 = constant (-)

Θ, Θ_c = temperature correction constants (-)

γ = unit weight of liquid (for fresh water, $104 \text{N} \cdot \text{m}^{-3}$)

μ = dynamic viscosity (for water = $10^{-3} \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ at 20°C)

LIST OF ABBREVIATION

BOD = biochemical oxygen demand ($\text{gO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$)

COD = chemical oxygen demand ($\text{gO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$)

COD_f = filtered COD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

DO = dissolved oxygen ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

SRB = sulfate-reducing bacteria

cw = clean water

ww = wastewater

1. Introduction

Sewer network is an integral part of the urban wastewater system including the pipes, the wastewater treatment plant and the receiving water bodies. Since progressive transformation of organic and inorganic matter occurs, it is essential to understand the phenomena occurring in these systems to support the water resource quality and the sustainability of urban engineering structures. This implies understanding the physical, chemical and biological processes in sewer networks. Anaerobic microbial processes are known to be responsible for the formation of undesirable, often odorous substances, such as Volatile Organic Compounds and hydrogen sulfide H_2S , which is the target molecule of the present study. The sulfur cycle is complex because of the variety of oxidation states of sulfur and the difficulty of predicting the chemical and biological phenomena (Figure 1).

Sulfide is produced in anaerobic zones (pressure mains or stagnant zones) by sulfate reducing bacteria (SRB). Under anaerobic conditions encountered in gravity sewers, H_2S can be emitted into the atmosphere or precipitated. The major problems related to sulfide buildup in sewers include: i) corrosion of sewer structures ii) odor nuisance and iii) health impacts on sewer workers (U.S.EPA, 1974; Nielsen *et al.*, 1992). Understanding the fate of sulfide is thus a major issue for a better management of sewer systems. The relation between concrete

corrosion and hydrogen sulfide emission was identified more than a century ago. Concrete corrosion is costly for the communities because it requires an accelerated rehabilitation and pipe replacement frequency (Sydney *et al.*, 1996).

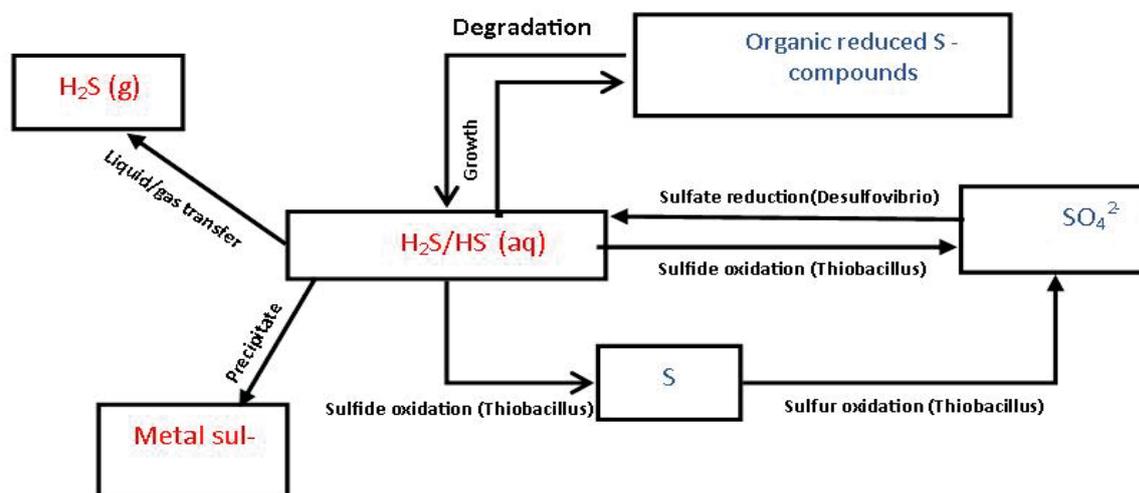


Figure 1. Sulfur cycle in sewer networks (after Hvitved-Jacobsen, 2002)

Hydrogen sulfide is likely to be emitted from the water phase and to contaminate the atmosphere in manholes, gravity sewers and wet-wells of pumping stations. This gas is recognizable in its rotten egg odor and can engender complaints of the local residents, notably in urban areas. In addition, several human health-related problems are potentially associated with the occurrence of H_2S . A simplified estimation of seriousness for sulfide concentration is “minor” below 0.5 mgS.L^{-1} , “medium” and “considerable” for respective concentrations in wastewater ranging between 0.5 and 3 mgS.L^{-1} and higher than 3 mgS.L^{-1} . However, even minor hazard situations should be taken care of properly (Hvitved-Jacobsen, 2002).

Knowledge-based models are needed to improve the design and the management of wastewater collection systems. They are expected to predict sulfide concentrations and should be used as decision support tools for control practices. Existing models include the description of each major process (production, equilibrium in solution, transfer, oxidation, etc.), but still remain limited in terms of applicability. The main problems are: i) the difficulty of quantifying the processes under real conditions; ii) the temporal and spatial variability of the phenomena; iii) the limited possible conditions of experimental observations; iv) the numerical modelling. Major transformation and transport phenomena in sewer systems have been reviewed in the literature (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2002). Our objective here was to

focus on a critical analysis of the existing models for sulfide production and emission in order to identify the key research orientations for a better management of sewer networks.

2. Sulfide formation

2.1. Sulfide formation process

A sewer network is a complex system, variable in time and space (Sharma *et al.*, 2013). Biological sewer processes are dominated by heterotrophic microorganisms that transform wastewater components under favorable conditions (pH, biodegradability of the organic matter and active biomass) (Nielsen *et al.*, 1992). These processes occur in the liquid phase, the biofilms and the sediments (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 1998; Bjerre *et al.*, 1998). The mechanism for sulfide production is sulfate respiration by heterotrophic bacteria (Figure 1). Sulfate reducing species are able to metabolize a wide range of organic compounds using sulfate as final electron acceptor (Nielsen and Hvitved-Jacobsen, 1988). According to Zhang *et al.* (2008), sulfate concentration in domestic wastewaters typically ranges between 40 and 200 mg.L⁻¹, (13.2 to 66 mg.L⁻¹ of S). The global reaction can be summarized as follows:



Sulfate reduction only occurs in anaerobic conditions, in full-flowing gravity sewers, pressure mains and stagnant zones. It primarily takes place in the biofilm and the sediments.

2.2 Parameters impacting the sulfide formation

Anaerobic conditions and nitrate (or other oxidized inorganic compounds) are needed for sulfide formation. Sulfides are usually not present in the bulk water at DO concentrations > 1mg.L⁻¹. Oxygen depletion is usually associated to low redox potential in the wastewater: optimal conditions for sulfate reduction range from -300 to -200 mV (reported to the standard hydrogen electrode).

At *dissolved sulfate concentrations* higher than 5-15 gS.m⁻³ (15–50 mg.L⁻¹sulfate) and a thin biofilm, the sulfide formation is not limited (Nielsen and Hvitved-Jacobsen, 1988).

Biodegradable organic matter is the electron donor for SRB. In domestic wastewaters, readily biodegradable COD (Chemical Oxygen Demand) may be abundant, which generates a high potential for sulfide formation (Nielsen and Hvitved-Jacobsen, 1988).

Temperature is a key parameter since sulfate reduction is a biological process. Sulfide formation rates can be hampered in wastewaters at temperatures between 5 and 12°C (in this situation much higher residence times in anaerobic conditions are required for a significant sulfide buildup) and stimulated above 15°C. Substrate diffusion in the biofilms also depends

on the temperature (Nielsen *et al.*, 1998). Finally, optimal pH for the growth of the SRB mainly lies between 5.5 and 9 (Gutierrez *et al.*, 2009).

Hydrodynamic conditions influence biological activity of the SRB via the biofilm thickness and the anaerobic residence time. At low velocity ($u < 0.8 \text{ m.s}^{-1}$), thick biofilms may grow (100-300 μm) and a greater deposition of sediment occurs (Santry, 1963). At higher velocities, the biofilm is thinner due to the shear forces and the resistance to mass transfer is reduced. In addition, low velocities result in longer residence times, increasing the likelihood of anaerobic conditions. The anaerobic residence time should typically exceed 0.5-2 hours before sulfide build-up is significant (Hvitved-Jacobsen, 2002). Flow variations also cause diurnal fluctuations of the formation of sulfide. Moreover, the area to volume (A/V) ratio in sewer pipes can affect the sulfide concentration.

2.3 Modelling sulfide formation

Considerable attention was paid to the modelling of sulfide formation in the last decades since it provided strong support to water utilities for a cost-effective sulfide management (Boon and Lister, 1975; Thistlethwayte, 1972; Hvitved-Jacobsen *et al.*, 1988). The flux of sulfide produced F_{sp} is given in $\text{gS.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (Table 1), linked to the biofilm surface and the liquid volume.

The equation for the expression of the produced sulfide is:

$$C_{S_{2-},L,inlet} - C_{S_{2-},L,outlet} = F_{sp} \times a \times t_R \quad \text{(2)} \quad \text{(Hvitved-Jacobsen, 2002)}$$

Table 1. Empirical equations for sulfide production in pressure mains

Flux at 20°C ($F_{sp}(20^\circ\text{C})$) ($\text{gS.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)		Reference
$0.5.10^{-3} u.BOD^{0.8} C_{SO_4^{2-},L}^{0.4} \times 1.039^{(T-20)}$	(3)	Thistlethwayte (1972)
$0.228.10^{-3} COD \times 1.07^{(T-20)}$	(4)	Boon and Lister (1975)
$M' BOD \times 1.07^{(T-20)}$ $M' = 1.10^{-3} \text{ gS.gO}_2.\text{m.h}^{-1}$ Hvitved-Jacobsen. 2002a,b $M' = 0.32.10^{-3} \text{ gS.gO}_2^{-1}.\text{m.h}^{-1}$ (original Pomeroy Equation. 1977)	(5)	Pomeroy and Parkhurst (1977)
$\varepsilon_1' \times (COD - 50)^{0.5} 1.07^{(T-20)}$	(6)	Hvitved-Jacobsen <i>et</i>

$\epsilon'_1 = 0.0015$ typical Danish domestic wastewater without industrial sewage $\epsilon'_1 = 0.003$ wastewater from mixed domestic and industrial (foodstuff) sources $\epsilon'_1 = 0.006$ wastewater mainly from foodstuff industries		<i>al.</i> (1988)
$\epsilon'_2 \times (COD - 50)^{0.5} 1.03^{(T-20)}$ $\epsilon'_2 = 0.001-0.002$ typical Danish domestic wastewater without industrial sewage $\epsilon'_2 = 0.003-0.006$ wastewater from mixed domestic and industrial (foodstuff) sources $\epsilon'_2 = 0.007-0.01$ wastewater with biodegradable organic matter from mainly foodstuff industries	(7)	Nielsen <i>et al.</i> (1998)
$1.52 \cdot 10^{-2} COD \times \left(\frac{1 + 0.004D}{D} \right)$	(8)	Boon (1995)
$0.0025 \cdot 10^{-3} COD_f^{2.1} 1.07^{T-20}$	(9)	Elmaleh (1998)

Models for the prediction of sulfide formation include the concentration of organic matter (BOD or COD) in the wastewater as a key parameter. They are established for raw water with high organic matter content (500-1000 mg.L⁻¹ of total COD) and high sulfate concentration (above 4-5 mgS-SO₄²⁻.L⁻¹) (Eq. 4, 5, 6 and 7). Eq. 9 was obtained with field data with mean total COD of 72 mg.L⁻¹, DO 3.3 mg.L⁻¹, and Reynolds number 240,000 (Kitagawa *et al.*, 1998). Eq. 6 and 7 account for the origin of the wastewater.

Even in the presence of oxygen, local anaerobic areas in the biofilm may produce sulfide due to mass transfer limitation. Norsker *et al.* (1995) established sulfide production rates from 13 to 70 mgS.m⁻².h⁻¹, (with the highest rate found in biofilms grown at DO below 1 mg.L⁻¹: 80 mgS.m⁻².h⁻¹ at 20°C). Those rates correspond to the conversion of approximately 170 mg COD.m⁻².h⁻¹, assuming a yield coefficient for SRB of 0.05 (Nielsen *et al.*, 1998; Okabe *et al.*, 1992). Other authors found lower sulfide production rates in a 12 m long and 2.1 cm diameter gravity pipe (0.3 mgS.m⁻².h⁻¹, Nielsen *et al.*, 2005a).

Pomeroy and Parkhurst (1977) proposed Eq. 10 for the prediction of sulfide formation:

$$F_{sp} = M' BOD \times 1.07^{(T-20)} - N' (su)^{\frac{3}{8}} d_m^{-1} R_h C_{S^2-,L} \tag{10}$$

The possible oxidation of H₂S in the water phase and its release into the sewer atmosphere may also be included in the models (Pomeroy and Parkhurst, 1977; Wilmot *et al.*, 1989). Eq. 10 is composed of a first term similar to Eq. 5, corresponding to the sulfide formation rate, and a second term expressing the loss of sulfide in the water phase caused by oxidation and

uptake. Sulfide formation rate was found to be lower in a gravity sewer than in a pressure main, so the M' value is usually lower than given by Eq. 5. The N coefficient is an adjustable parameter varying from 0.64 to 0.96. Matos and de Souza (1992) used Eq. 11 to predict sulfide concentration providing that the downstream conditions are known.

$$C_{S^{2-} \text{ inlet}} = \frac{M'}{N'} BOD(su)^{-\frac{3}{8}} \left(\frac{P'}{b} \right) - \left(C_{S^{2-} \text{ outlet}} \frac{M'}{N'} \times BOD(su)^{-\frac{3}{8}} \left(\frac{P'}{b} \right) \right) \exp \left(- \frac{LN' s^{\frac{3}{8}}}{3600 d_m u^{0.625}} \right) \quad (11)$$

Most empirical models were developed in the 1970s for the prediction of the H_2S generation in sewers. They were primarily established at laboratory scale and show limitations in terms of applicability, mainly for they lump several factors influencing H_2S production into a single rate expression, and neglect many processes of in-sewer (bio)transformations: diffusion in the water phase, chemical or biological oxidation, metal sulfide precipitation (Zhang *et al.*, 2008).

3. Sulfide oxidation and precipitation

Since H_2S is a weak acid ($pK_{a1} = 7$ and $pK_{a2} = 13$ at $25^\circ C$), sulfide may be present in aqueous solutions in the form of S^{2-} , HS^- and H_2S . S^{2-} is generally neglected except at very high pH values, and H_2S is predominant below 7 (Churchill and Elmer, 1999).

The ratio f between dissolved H_2S and total sulfide concentrations can be calculated from Eq. 12 (Lahav *et al.*, 2006):

$$f = \frac{C_{H_2S,L}}{C_S} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{a1}} + 10^{2pH - pK_{a1} - pK_{a2}}} \quad (12)$$

Sulfide oxidation to elemental sulfur or sulfate involve chemical and biological processes. Schematically, the main equations are:



Equation 13 describes a microbial transformation occurring at pH below 5 (Hvitved Jacobsen, 2002) while the transformations described by Equation 14 and 15 may be due to either chemical or biological processes. This point is not well described in the literature. Predominantly, sulfide is oxidized to thiosulfate, though this reaction is very slow (Jørgensen,

1990). A part of sulfide is also oxidized to elemental sulfur (Lefers *et al.*, 1978; Okabe *et al.*, 1998). This oxidation is possible at acidic or neutral pH (Joseph *et al.*, 2012; Jensen *et al.*, 2012). The process kinetics of chemical and biological sulfide oxidation in wastewater can be described according to Eq. 16 (Nielsen *et al.*, 2005a; Sharma *et al.*, 2008), and the chemical oxidation of sulfide with oxygen under controlled conditions can be described by a first order model (Eq. 17) (O'Brien and Birkner, 1977):

$$R_{ox,c} = k_{ox,c} C_{S^{2-},L} C_{O_2,L} \quad (16)$$

$$R_{ox,c} = 4.46 \times \frac{C_{O_2,L}}{1.3 + C_{O_2,L}} \times C_{H_2S,L}^{0.56} \quad (17)$$

Sulfide biological oxidation can be expressed by the model proposed by Nielsen *et al.*, 2005a:

$$R_{ox,b} = k_{ox,b} \sqrt{C_{S,L}} \sqrt{C_{O_2,L}} \times a' \quad (18).$$

In the liquid phase and in the biofilm, sulfide may precipitate as insoluble metal sulfides (Hvitved-Jacobsen, 2002; Nielsen *et al.*, 2005b). Therefore, iron salts can be added to wastewater either under ferric or ferrous forms to control H₂S emissions through precipitation (Jameel, 1989). Zhang *et al.* (2008) clearly presented new approaches for hydrogen sulfide emission control in sewer systems. The main solutions come down to: i) increase the redox potential to control the sulfide formation, ii) inhibit the SRB activity, iii) chemically remove sulfide by precipitation or oxidation.

4. Modelling the sulfur cycle in sewers

Bjerre *et al.* (1998) first proposed a model for microbial carbon transformations in sewer systems. The model included biomass growth, hydrolysis and decay of particulate biomass. Biofilm and sediment processes were included as simple surface flux equations. The development of the WATS model (Wastewater Aerobic/Anaerobic Transformation in Sewers), (Nielsen *et al.*, 1992, 1998, 2006; Tanaka and Hvitved-Jacobsen, 1998; Tanaka *et al.*, 2000a; Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2000, 2002) relies on a conceptual description of the sulfur cycle in gravity sewers and pressure mains and links the sulfur cycle to a dynamic modelling of the carbon cycle in terms of mass transport, transformation and interfacial exchange in the water, the biofilm and the gas phase. Other modelling approach, such as structured model based on (bio)chemical mass balance have been developed in order to represent the evolution of the transformations occurring in sewers (Sharma *et al.*, 2008).

In the WATS model, each process is represented by a steady state equation and stoichiometric coefficients describing:

- the transformation of organic matter (Hvitved-Jacobsen, 2002),
- the emission of H₂S in the sewer atmosphere and the subsequent oxidation on moist walls (Jensen, 1995),
- the kinetics of chemical and biological sulfide oxidation (Wilmot *et al.*, 1989; Tanaka *et al.*, 2000b).

Three fractions of sulfide are considered:

- the dissolved sulfide (H₂S + HS⁻),
- the particulate sulfide including various metal sulfides,
- the gaseous hydrogen sulfide, calculated from the partial pressure of hydrogen sulfide in the sewer atmosphere.

The description of the model for aerobic and anaerobic transformations was summarized by Hvitved-Jacobsen (2002). Additional details concerning the sulfur cycle process were described by Nielsen *et al.*(2005)a,b. The WATS model was successfully calibrated and validated to simulate the carbon cycle in sewers against field measurements (Almeida *et al.*, 1999). Model simulations of sulfide buildup in forced mains were also proven feasible (Nielsen *et al.*, 1998). Nielsen *et al.* (2006) reported a field study where the model was able to predict the sulfide concentrations in forced mains and gravity sewers. Tanaka *et al.* (2000)a,b have obtained sulfide production rates in biofilms ranging from 0.067 to 0.166 gS.m⁻².h⁻¹(20°C), similar to Norsker *et al.*(1995) (0.08gS.m⁻².h⁻¹ at 20°C).

Some limits can be stressed: i) this model is mostly applicable to steady flows, ii) flow and air turbulence influence is not systematically included, iii) the sulfide production in suspended biofilms is neglected, iv) each process is described by an equation independently chosen by the authors among a large panel of empirical equations. Due to considerable variations of the wastewater quality, the water flow and the anaerobic residence time, it is essential to include temporal and spatial variations into the models, as proposed by Sharma *et al.*(2008). Rising mains were modeled as a series of reactors to mimic a plug flow in a real sewer pipe. Under dry weather, intermittent flow due to pumping operations was recreated.

Concerning the sulfide production, the double Monod kinetics presented by Freudenthal *et al.*(2005) was used with volatile fatty acids and sulfate as substrates (Sharma *et al.*, 2008). The maximal interfacial sulfide production rate obtained and calibrated at 10 gS.m⁻².day⁻¹.

5. Hydrogen sulfide transfer

The mass transfer of H₂S from the liquid phase is the key process of H₂S emission. The overall description of the H₂S emission still remains partial. A large number of lab-scale investigations were achieved (U.S.EPA, 2001; Lahav *et al.*(2004); Yongsiri *et al.*(2004a, 2005), added to field applications (Lahav *et al.*, 2004). Some of them were based on oxygen transfer measurements (assessing a relationship between the H₂S and the O₂ transfer). Others investigated the relation between mass transfer and hydrodynamic parameters. Published work in this field may have two objectives: i) the determination of H₂S emission rate and ii) the determination of the overall mass transfer coefficient.

5.1 Background

According to the two-film theory (Lewis and Whitman, 1924), the interfacial mass flux N_A can be written as the product of the mass transfer coefficient, either in the liquid layer (k_L) or in the gas layer (k_G), and the concentration gradient:

$$N_A = k_L (C_{A,L} - C_{A,L,i}) = k_G (C_{A,G,i} - C_{A,G}) \quad (19)$$

Similarly to oxygen, the mechanism of H₂S transfer is assumed to be controlled by the mass transfer in the liquid film since both gases exhibit a low solubility in water and a high Henry constant. Since the interfacial concentrations cannot be easily measured, the following relation is frequently used:

$$N_A = K_L (C_{A,L} - C_{A,L}^*) \quad (20)$$

The driving force is the difference between the concentration in the liquid phase $C_{A,L}$ and the saturation $C_{A,L}^*$ which depends on the Henry's law constant. The mass flux can also be expressed relatively to the liquid volume by taking into account the interfacial area a (the interfacial area divided by the corresponding liquid volume) and Eq. **20** reduces to:

$$N'_A = k_L a \left(C_{A,L} - \frac{C_{A,G}}{H'} \right) \quad (21)$$

From Eq. **21**, several parameters may affect the liquid-gas mass transfer:

- the global mass transfer coefficients (depending on the water quality, temperature and interface thickness);

- H₂S concentration in the liquid phase and at saturation (depending on the chemical characteristics of the aqueous solution, such as pH, composition, and temperature);
- The specific interfacial area ($a = S_L/V_L$) conditioned by the flow turbulence (through interface deformation), and by the geometry and the structure of the hydraulic system.

To conclude, the mass transfer is controlled by physical parameters: temperature, hydraulics, aerualics (Yongsiri *et al.*, 2005) and chemical parameters: pH, dissociation equilibrium of H₂S, water and sewer gaseous content (Blunden *et al.*, 2008).

5.2 Parameters influencing hydrogen sulfide transfer

- *Temperature*

Temperature is positively correlated to the molecular diffusivity, the Henry's law constant, the acid constant, and viscosity. The overall mass transfer increases with temperature. The Henry's law constant only depends on temperature in clear water (Roustan, 2003). Consequently, the ratio between the species concentration in the liquid phase and in the gas phase decreases. The most frequent value is implemented for clear water 513.1+/-15.1 atm.mol fraction⁻¹ and for wastewater 525+/-16.4 atm.mol fraction⁻¹ (Yongsiri *et al.*, 2005). Matos and de Souza (1992) proposed an empirical model linking the concentration of hydrogen sulfide gas at equilibrium to the concentration of sulfide in liquid bulk in closed vessels containing dissolved hydrogen sulfide, under normal atmospheric conditions:

$$C_{H_2S,G}^* = (3.79 \cdot 10^{-5} T^2 + 7.64 \cdot 10^{-3} T + 0.197) C_{H_2S,L} \quad (22)$$

The expression of the overall mass transfer coefficient introduces a correction factor θ to standardize the temperature values at 20°C (Jensen and Hvitved-Jacobsen, 1991):

$$K_{L,H_2S}(20^\circ C)a = K_{L,H_2S}(T)a\theta^{(T-20)} \quad (23).$$

- *Wastewater composition*

Since wastewater composition influences the O₂ mass transfer, it is reasonable to suppose that it also influences the H₂S liquid-gas transfer (Yongsiri *et al.*, 2005). Yongsiri *et al.*, 2004a

coupled the temperature effect to the sulfide dissociation by establishing a correction factor

$$\Theta_c: \theta_C^{(T-20)} = \frac{1 + 10^{pH - pK_{a1}(20^\circ C)}}{1 + 10^{pH - pK_{a1}(T)}} g^{(T-20)} \quad (24).$$

The influence of pH on sulfide liquid/gas transfer is well understood and modeled (Eq. 12).

Yongsiri *et al.* (2004) determined the Θ_c parameter as **1.0340 for pH 4.5**, 1.0286 and 1.0212 for pH 6.5 and 7 respectively. The value of 1.034 was also selected in other articles and generally assimilated to θ (Yongsiri *et al.*, 2005).

Based on the standard O₂ transfer approach (U.S.EPA, 1974), the effect of wastewater components on the transfer rate is represented by the α and the β correction factors for the overall mass transfer coefficient and the saturation concentration, respectively:

$$\frac{dC_{H_2S,L}}{dt} = \alpha k_L a (\beta C_{H_2S,L}^* - C_{H_2S,L}) \quad (25), \quad \alpha = \frac{K_{H_2S,L,ww} a}{K_{H_2S,L,cw} a} \quad (26) \quad \text{and} \quad \beta = \frac{C_{H_2S,ww}^*}{C_{H_2S,cw}^*} \quad (27).$$

The H₂S transfer rate in wastewater is 32-46% lower than in deionized water (Yongsiri *et al.*, 2004a; Yongsiri *et al.*, 2005). The values obtained were $\alpha=0.60-0.62$ (with standard deviations of 0.05-0.08) and $\beta=0.95$ to 1.

The effect of conductivity was assessed to be insignificant for the H₂S transfer (U.S.EPA, 1974, Yongsiri *et al.*, 2004a). Furthermore, impurities in domestic wastewater were concluded not to have a significant impact on Henry's law constant and the O₂ transfer, in accordance with Al-Haddad *et al.* (1989) experiments. Besides, surfactant substances near the liquid-gas interface can affect the surface tension and the liquid-gas transfer (O'Connor, 1963).

- *Design and hydrodynamics*

In sewer network systems, hydrogen sulfide transfer mainly occurs in waterfalls and in gravity pipes. The wastewater flow principally depends on the mass flow, the pipe slope, the pipe geometry and the frictional resistance (Hvitved-Jacobsen, 2002). Each parameter may vary with space and time. The mass flow is directly linked to the pumping time and the pumping capacity. It fluctuates and may turn the flow regime into subcritical or supercritical. The pipe slope can change locally due to local topography. The frictional resistance varies according to concrete degradation.

In gravitational pipes, the turbulence intensity plays a role at the interface and is controlled by the pipe slope and the wall characteristics (Lahav *et al.*, 2004, 2006) (see Appendix). A high slope (>1%) and high velocity conditions result in an important ratio of volume area exposed to the atmosphere and in a decrease of the boundary layer, enhancing the transfer process.

H₂S release in a waterfall is linked to the O₂ release: $\ln\left(f \frac{C_{H_2S,L_inlet}}{C_{H_2S,L_outlet}}\right) = K_H \times L \frac{C_{H_2S,L}^*}{C_{O_2,L}^*}$ (28)

with $\frac{C_{H_2S}^*}{C_{O_2}^*}$ estimated to 0.91 (Reid *et al.*, 1977; Yoshimoto, 1995).

- *The characteristics of the sewer atmosphere*

The concentration of H₂S in the gas phase has an impact on the emission rate via the saturation concentration $C_{A,L}^*$ (Eq. 20), influenced by the movement of the air phase along the sewer (Yongsiri *et al.*, 2004a). With insufficient ventilation, H₂S (density 1.18) will accumulate in the vicinity of the liquid-gas interface. For simplification purpose, the impact of the gas phase concentration on the transfer is often neglected. Arogo *et al.*(1999) noted that the k_L appeared independent of the wind velocity, while Schmidt and Bicudo (2002) considered that the H₂S concentration was dependent on the wind speed.

Using the WATER9 model for the calculation of the mass transfer coefficients, the volatilization of hydrogen sulfide was shown approximately constant at low speed, *i.e.* when friction velocity is lower than 0.3 m.s⁻¹, from investigations on quiescent liquid surfaces under laboratory conditions (Santos *et al.*, 2012).

6. Existing models for hydrogen sulfide transfer

Two main approaches are developed in the literature: i) empiric or theoretical connections between oxygen and hydrogen sulfide transfer coefficients ii) empiric models linking the sulfide emission to flow parameters.

6.1 Empirical equation linking O₂ and H₂S transfer coefficients

Since the DO level in sewer systems is a parameter governing most bio physico chemical phenomena in sewer networks, O₂ is often taken as a model compound. Generally, the water-air transfer of gaseous substances is related to the emission of O₂. Indeed, this question has been addressed in many research works for the characterization of the aeration efficiency in wastewater treatment systems (activated sludge). The connection between the mass transfer coefficients ratio $K_{La\ H_2S} / K_{LaO_2}$ and the liquid phase diffusion coefficients ratio D_{mH_2S} / D_{mO_2} (Eq. 29) was often assumed and confirmed (Liss and Slater, 1974; Hvitved-Jacobsen, 2002), with the purpose of using the oxygen transfer measurements in gravity sewers to estimate the H₂S transfer rate in the same conditions.

$$\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}} = \left(\frac{D_{m,H_2S}}{D_{m,O_2}} \right)^n \quad (29)$$

In this expression, n is not well defined from a theoretical point of view. Experimentally, n is about 1 in a sewer with a laminar flow and close to 0.5 under turbulent flow conditions. The diffusion coefficient ratio is assumed to be between 0.72 and 0.84 with a mean value of 0.84 (Hvitved-Jacobsen, 2002; Yongsiri *et al.*, 2003). This ratio was proved independent of the degree of mixing and equal to the theoretical value obtained from the literature.

The mass transfer coefficient is easier to measure for oxygen than for H₂S. First, it can be assessed from the follow-up of dissolved oxygen concentrations and / or off-gases techniques and is commonly used for the characterization of the aeration efficiency in activated sludge (Capela *et al.*, 2004). In addition, performing measurements with oxygen trigger less safety problems than with H₂S. Finally, on-line measurement techniques for dissolved H₂S are not so commonly used. The six most relevant empirical models are gathered in Table 2.

Table 2. Empirical models for gas-water oxygen transfer

Authors	$k_{LA O_2}$ expression	
Krenkel and Orlob (1962)	$7.235 (us)^{0.408} d_m^{-0.66}$	(30)
Owens <i>et al.</i> (1964)	$0.222 u^{0.67} d_m^{-1.85}$	(31)
Parkhurst and Pomeroy (1972)	$0.96(1+0.17 Fr^2)(su)^{3/8} d_m^{-1}$	(32)
Taghizadeh-Nasser (1986)	$0.4 u (d_m/R_h)^{0.613} d_m^{-1}$	(33)
Jensen (1995)	$0.86 (1+0.2 Fr^2)(su)^{3/8} d_m^{-1}$	(34)

Taghizadeh-Nasser (1986) worked at the laboratory scale. The other correlations were obtained from *in situ* measurements. Eq. 30 and 31 were established in hydraulic conditions far from those typically encountered in gravity sewer systems. Parkhurst and Pomeroy (1972), (Eq. 32) and Jensen (1995) (Eq. 33) estimated K_{LA} from investigations carried out in gravity

sewers. Their model was frequently applied by U.S.EPA (1985) and others to deal with hydrogen sulfide problems. The most frequently used model is the one proposed by Parkhurst and Pomeroy (1972), mentioned as the most relevant (Jensen, 1995). However, in some applications of the WATS model, Eq. 34 is used (Tanaka *et al.*, 2000b; Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2000).

6.2. Empirical equations and models linking H₂S transfer coefficient to parameters describing the flow

Parkhurst and Pomeroy (1972) empirical equation (Eq. 10) was widely used for the prediction of the fate of sulfide in gravity sewers (Tanaka *et al.*, 2000b). This equation is made of two terms: the first one predicts the sulfide buildup and the second one stands for the sulfide elimination from the liquid phase (including the biological oxidation and sulfide transfer in the sewer atmosphere):

$$R_{st} = 0.64(su)^{3/8} C_s d_m^{-1} \quad (35) \quad (\text{rate of sulfide elimination in } \text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}).$$

Assessing only the mass transfer, the flux of H₂S (F_{st} in $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) from the stream surface in sewer systems can also be described by Eq. 36 (which is similar to Eq. 10 with an estimation of the k_{La}):

$$F_{st} = 0.69(1 + 0.17Fr^2)(su)^{3/8} C_{H_2S,L} \left(1 - \frac{C_{H_2S,localG}}{C_{H_2S}^*} \right) \quad (36)$$

This equation accounts for the turbulence intensity and more specifically the effect of turbulence in comparison with a slow stream (Matos and de Souza, 1992).

Yongsiri *et al.* (2004a, 2005) reported an important work on the parameters influencing sulfide hydrogen mass transfer, involving a complete set of laboratory experiments. They edited the following equation (still based on the global mass transfer Eq. 10):

$$-\frac{dC_{H_2S,L}}{dt} = \alpha(0.86f) \left[\frac{0.86 + (1 + 0.2Fr^2)(su)^{3/8}}{dm} \right] \left[C_{H_2S,L} - \frac{\beta \times C_{H_2S,G}}{fH'_{H_2S}} \right] 1,034^{(T-20)} \quad (37)$$

This equation included the effects of temperature, wastewater quality (α), sewer characteristics and hydraulics (s , u , dm). θ was fixed to 1.034. Yongsiri *et al.* (2004)b applied

this model to partly filled gravity sewers. A similar structure was proposed by Lahav *et al.*(2006) (Eq. 13).

$$\frac{dC_s}{dt} = 8.10^{-7} \sqrt{\frac{\gamma su}{\mu}} \times a \times 1.024^{(T-20)} \left(\frac{C_s}{1 + 10^{pH-pKa_1} + 10^{2pH-pKa_1-pKa_2}} - P_{H_2S} H \right) \quad (38)$$

The equation was calibrated and checked in various hydraulic conditions.

The mass transfer coefficient for the liquid phase k_L could first be calculated with the WATER 9 model. WATER9 takes physical and chemical parameters into account: the fetch-to-depth (F/D) ratio, the wind speed, the hydrogen sulfide molecular diffusivity and the Schmidt number of the liquid flow. Santos and de Souza (2012) used this model to estimate the effect of the air flow velocity on the H₂S liquid gas transfer rate (U.S.EPA, 2001; Gostelow *et al.*, 2001). WATER9 model showed the best agreement with experimental data though it overestimated the overall mass transfer coefficient by a factor of up to 4.0.

The WATS model was applied by Tanaka *et al.*(2000)b. It included the release of hydrogen sulfide in a waterfall (inspired by the expression of the oxygen transfer in a drop with a constant coefficient of 0.41 m⁻¹ according to U.S.EPA (1985) and in a gravity pipe with the Parkhurst and Pomeroy equation (Eq. 32). In accordance with Yongsiri *et al.* (2003), the mass transfer process of hydrogen sulfide into the WATS model is represented via Eq. 29 linking $K_{L H_2S a}$ to $K_{L O_2 a}$, with $K_{L O_2 a}$ modeled from Eq. 34 (Jensen, 1995).

7. Conclusions and perspectives

- The description of sulfide formation and emission in sewer systems is still very difficult. In many cases, existing models lump together H₂S buildup, oxidation, and emission as a single step.
- More recently, detailed models have separated the biochemical and / or chemical transformation from the emission processes. Nevertheless, there is still a lack of accuracy in the liquid to gas mass transfer description.
- More research is thus required in order to get a better description of mass transfer in hydraulic structures (gravity sewers, junctions or waterfalls).
- In addition, field measurements proved that concentration gradients could be significant both in the liquid and the gas phase. This result suggests a possible

influence of air velocity. This parameter has not been investigated yet (Arogo *et al.*, 1999; Lahav *et al.*, 2004, 2006).

APPENDIX

In practice, the pressure loss can be written as a mean velocity gradient G , empirically linked to the flow characteristics. Lahav *et al.* (2004) linked K_{LH2S} to G with a n exponent dependency. According to Bratby (1980), G is proportional to the dissipation function W and the fluid dynamic viscosity μ :

$$G = \left(\frac{W}{\mu} \right)^{0.5} \quad (33)$$

In a straight pipe, W can be calculated from the pressure loss in a straight pipe and the retention time:

$$G = \left(\frac{\gamma \Delta H x}{\mu t_R} \right)^{0.5} = \left(\frac{\gamma \Delta H x u}{\mu x} \right)^{0.5} \quad (34)$$

In order to compute the part-flow hydraulic parameters, G can be related to the usual parameters describing the geometry from the Darcy–Weisbach Eq. 35:

$$\frac{\Delta H x}{x} = \frac{\lambda u^2}{8gR_h} \quad (35) \text{ where } \lambda \text{ is determined by the Colebrook-White equation (Lahav } et al., 2004).$$

Eliminating λ from these two equations gives an explicit equation for the mean velocity in the sewer:

$$u = \frac{Q}{S} = -\sqrt{32g \frac{R_h \times \Delta H x}{x}} \times \log \left[\frac{Ks}{14.8R_h} + 1.255v \left(R_h \sqrt{32g \frac{R_h \Delta H x}{x}} \right) \right] \quad (36).$$

In the simple case of uniform steady flow, the energy gradient $\frac{\Delta H x}{x}$ is equal to the slope. In gravitational pipes, the turbulence intensity plays a role in the interface thickness and is controlled by the pipe slope and the wall characteristics (Lahav *et al.*, 2004, 2006).

REFERENCES

- Al-Haddad A.A., Abdo M.S.E. and Abdul-Wahab, S.A. (1989) Evaluation of Henry's constant for H₂S in water and sewage effluents. *Journal of Environmental Science and Health*, 24(3), 207–227.
- Almeida M.C., Butler D. and Davies J.W. (1999). Modelling in-sewer changes in wastewater quality under aerobic conditions. *Water Science and Technology*, 39(9), 61-71.
- Arogo J., Zhang R.H., Riskowski G.L. and Day, D.L. (1999). Mass transfer coefficient for hydrogen sulfide emission from aqueous solutions and liquid swine manure. *Transactions of the ASAE*, 42(5), 1455–1462.
- Bjerre H.L., Hvitved-Jacobsen T., Teichgräber B. and Schlegel S. (1998). Modelling of aerobic wastewater transformations under sewer conditions in the Emscherriver. Germany. *Water Environment Research*, 70(6), 1151–1160.
- Blunden J., Aneja V.P. and Overton J.H. (2008). Modeling hydrogen sulfide emissions across the gas-liquid interface of an anaerobic swine waste treatment storage system. *Atmospheric Environment*, 42(22), 5602-5611.
- Boon A.G. and Lister A.R. (1975). Formation of sulphide in rising main sewers and its prevention by injection of oxygen. *Progress in Water Technology*, 7(2), 289-300
- Boon A.G. (1995). Septicity in sewers: causes, consequences and containment. *Water Science and Technology*, 31(7), 237-253.
- Bratby J. (1980). *Coagulation and flocculation*. Uplands, Croydon, U.K., 173–232.
- Capela S., Gillot S., Héduit A. (2004). Comparison of oxygen transfer measurement methods under process conditions. *Water Environment Research*, 76(2), 183-188.
- Churchill P. and Elmer D. (1999). Hydrogen sulfide odor control in wastewater collection systems. *New England Water Environment Association Journal*, 33(1), 57-63.
- Elmaleh S., Delgado S., Alvarez M., Rodriguez-Gomez L.E. and Aguiar E. (1998). Forecasting of H₂S build-up in a reclaimed wastewater pipe. *Water Science and Technology*, 38(10), 214-248.

Freudenthal K., Koglatis J., Otterpohl R. and Behrendt J. (2005). Prediction of sulfide formation in sewer pressure mains based on the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, 52(10–11), 13–22.

Gostelow P., Parsons S.A. and Cobb J. (2001). Development of an odorant emission model for sewage treatment works. *Water Science and Technology*, 44(9), 181-188.

Gutierrez O., Park D., Sharma K.R. and Yuan Z. (2009). Effects of long-term pH elevation on the sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms. *Water Research*, 43(9), 2549-2557.

Hvitved-Jacobsen T., Jütte P., Nielsen N. and Jensen N. A. (1988). Hydrogen sulphide control in municipal sewers. *Pretreatment in Chemical Water and Wastewater Treatment, Proceedings of the 3rd International Gothenburg Symposium*, Gothenburg, Sweden.

Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. and Tanaka, N. (1998). Wastewater quality changes during transport in sewers — an integrated aerobic and anaerobic model concept for carbon and sulfur microbial transformations. *Water Science and Technology*, 38(10), 257–264.

Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. and Tanaka N. (2000). An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulphide formation in sewer. *Water Science and Technology*, 41(6), 107–115.

Hvitved Jacobsen T. (2002). *Sewer Processes- microbial and chemical processes engineering of sewer networks*. 1st ed.; CRC Press; Boca Raton, Florida.

Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J., Yongsiri C., Nielsen A.H. and Abdul-Talib S. (2002). Sewer microbial processes, emissions and impacts- *Sewer Processes and Networks* – Paris, France.

Jameel P. (1989). The use of ferrous chloride to control dissolved sulfides in interceptor sewers. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 61(2), 230–236.

Jensen N.A. and Hvitved-Jacobsen T. (1991). Method for measurement of reaeration in gravity sewers radio tracers. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*. 63(5), 758-767.

Jensen N.A. (1995). Empirical modeling of air-to-water oxygen transfer in gravity sewers. *Water Environment Research*, 67(6), 979–991.

- Jensen H. S., Lens P. N. L., Nielsen J. L., Bester K., Nielsen A. H., Hvitved-Jacobsen T. and Vollertsen J. (2012). Growth kinetics of hydrogen sulfide oxidizing bacteria in corroded concrete from sewers. *Journal of Hazardous Materials*, 189(3), 685-691.
- Jørgensen B.B. (1990). A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science*, 249(4965), 152–154.
- Joseph A.P., Keller J., Bustamante H. and Bond P. L. (2012). Surface neutralization and H₂S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H₂S concentration. *Water Research*, 46(13), 4235 - 4245.
- Kitagawa M., Ochi T., Tanaka S. (1998). Study on hydrogen sulfide generation rate in pressure mains. *Water Science and Technology*, 31(1),77-85.
- Krenkel P. and Orlob G.T. (1962). Turbulent diffusion and the reaeration coefficient. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*. 88(2), 53-83.
- Lahav O., Lu Y., Shavit U. and Loewenthal R. (2004) Modeling hydrogen sulphide emission rates in gravity sewage collection systems. *Journal of Environmental Engineering*, 130(11), 1382–1389.
- Lahav O., Sagiv A. and Friedler E. (2006). A different approach for predicting H₂S_(g) emission rates in gravity sewers. *Water Research*, 40(2), 259–266.
- Lefers J.B., Koetsier W.T. and Van Swaaij W.P.M. (1978). The oxidation of sulphide in aqueous Solutions. *The Chemical Engineering Journal*, 15(2), 111-120.
- Lewis W.K. and Whitman W.G. (1924). Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(12), 1215–1220.
- Liss P.S. and Slater P.G. (1974). Flux of gases across the air–sea interface. *Nature*, 247, 181–184.
- Matos J.S. and de Sousa E.R. (1992). The forecasting of hydrogen sulphide gas build-up in sewerage collection systems. *Water Science and Technology*, 26(3-4), 615-922.
- Nielsen P.H. and Hvitved-Jacobsen T. (1988). Effect of sulfate and organic matter on the hydrogen sulfide formation in biofilms or filled sanitary sewers. *Journal of Water Pollution Control Federation*. 60(5), 627-634.

- Nielsen P.H., Raunkjaer K., Norsker N.H., Jensen A. and Hvitved-Jacobsen T. (1992). Transformations of wastewater in sewer systems – A review. *Water Science and Technology*, 25(6), 17-31.
- Nielsen P.H., Raunkjaer K. and Hvitved-Jacobsen T. (1998). Sulfide production and wastewater quality in pressure mains. *Water Science and Technology*, 37(1), 97-104.
- Nielsen A.H., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2005a). Kinetics and stoichiometry of sulfide oxidation by sewer biofilms. *Environment Water Research*, 39(17), 4119–4125.
- Nielsen A.H., Lens P., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2005b). Sulfide–iron interactions in domestic wastewater from a gravity sewer. *Water Research*, 39(12), 2747–2755.
- Nielsen A.H., Vollersten J., Jensen H.S., Madsen H.I. and Hvitved-Jacobsen T. (2006). Aerobic and anaerobic transformations of sulfide in a sewer system – Field study and model simulations. *WEFTEC*, Session 41-50 (17), 3654-3670.
- Norsker N.H., Nielsen P.H. and Hvitved-Jacobsen T. (1995). Influence of oxygen on biofilm growth and potential sulfate reduction in gravity sewer biofilm. *Water Science and Technology*, 31(7), 159-167.
- O'Brien D.J. and Birkner F.B. (1977). Kinetics of oxygenation of reduced sulfur species in aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, 11(12), 1114-1120.
- O'Connor D.J. (1963). Effects of surface active agents on re-aeration. *Journal of Air and Water Pollution*, 5, 123-130.
- Okabe S., Nielsen P. H. and Characklis W.G. (1992). Factors affecting microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in continuous culture: Limiting nutrients and sulfide concentration. *Biotechnology and Bioengineering*, 40(6), 725-734.
- Okabe S., Matsuda T., Satoh H., Itoh T. and Watanabe Y. (1998). Sulfate reduction and sulfide oxidation in aerobic mixed population biofilms. *Water Science and Technology*, 37(4–5), 131–138.
- Owens M., Edwards E.W. and Gibbs J.W. (1964). Some reaeration studies in streams. *International Journal of Air Pollution*, 8, 469-486.

- Parkhurst J.D. and Pomeroy R.D. (1972). Oxygen absorption in streams. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*. 98(SA1), 101–124.
- Pomeroy R.D and Parkhurst J.D. (1977). The forecasting of sulfide build-up rates in sewers. *Progress in Water Technology*, 9(3), 621-628.
- Reid R.C., Prausnitz J.M. and Sherwood T.K. (1977). *The Properties of Gases and liquids*. 3rd Ed., Mc GrawHill, New York.
- Roustan M. (2003). *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*. Lavoisier, Paris, France
- Santry J.W. (1963). Hydrogen sulfide in sewers. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 35(12), 1580-1588.
- Santos J.M., Kreim V., Guillot J-M., Reis Jr.N.C., de Sá L.M. and Horan N.J. (2012). An experimental determination of the H₂S overall mass transfer coefficient from quiescent surfaces at wastewater treatment plants. *Atmospheric Environment*, 60, 18-24.
- Schmidt D.R. and Bicudo J. R. (2002). Using a wind tunnel to determine odor and gas fluxes from manure surfaces, *ASAE Annual Meeting*.
- Sharma K.R., Yuan Y., de Haas D., Hamilton G., Corrie S. and Keller J. (2008). Dynamics and dynamic modelling of H₂S production in sewer systems. *Water Research*, 42(10-11), 2527-2538.
- Sharma K., Ganigue R. and Yuan Z. (2013). pH dynamics in sewers and its modeling. *Water Research*, 47(16), 6086-6096.
- Sydney R., Esfandi E. and Surapaneni S. (1996). Control concrete sewer corrosion via the crown spray process. *Water Environment Research*, 68(3), 338-347.
- Taghizadeh-Nasser M. (1986). Gas-liquid mass transfer in sewers (in Swedish); Materieöverföring gas- vätska I avloppsledningar, Chalmers TechniskaHögskola, Göteborg, Publikation, 3:86 (Licentiatuppsats).
- Tanaka N. and Hvitved-Jacobsen T. (1998). Transformations of wastewater organic matter in sewers under changing aerobic/anaerobic conditions. *Water Science and Technology*, 37(1), 105–113.

- Tanaka N., Hvitved-Jacobsen T., Ochi T. and Sato N. (2000a). Aerobic– anaerobic microbial wastewater transformations and reaeration in an air-injected pressure sewer. *Water Environment Research*, 72(6), 665–674.
- Tanaka N., Hvitved-Jacobsen T. and Horie T. (2000b). Transformations of carbon and sulfur wastewater components under aerobic-anaerobic transient conditions in sewer systems. *Water Environment Research*, 72(6), 651-664.
- Thistlethwayte D.K.B. (1972). *The control of sulfides in sewage systems*. Butterworths, Sydney.
- US.Environmental Protection Agency.(1974). Process Design Manual for Sulfide Control in Sanitary Sewerage Systems.US Environmental Protection Agency Technology Transfer Office, Washington, DC EPA, 625/1-74-005.
- U.S.EPA. (1985). Odor and Corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment plants. EPA 625/1-85/018, USEPA, Washington, D.C.
- U.S.EPA. (2001). User's Guide for Water9 Software Version 2.0.0. *Office of Air Quality Planning Standards, Research Triangle Park, NC, USA*.
- Wilmot P.O., Cadce K., Katinic J.J and Kavanagh (1989). Kinetics of sulfide oxidation by dissolved oxygen. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 60(7), 1264-1270.
- Yongsiri C., Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. and Tanaka N. (2003). Introducing the emission process of hydrogen sulfide to a sewer process model (WATS). *Water Science and Technology*, 47(4), 85–92.
- Yongsiri C., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2004a). Effect of temperature on air–water transfer of hydrogen sulfide. *Journal of Environmental Engineering*, 130(1), 104–109.
- Yongsiri C., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2004b). Hydrogen sulfide emission in sewer networks: a two-phase modelling approach to the sulfur cycle. *Water Science and Technology*, 50(4), 161–168.
- Yongsiri C., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2005). Influence of wastewater constituents on hydrogen sulfide emission in sewer networks. *Journal of Environmental Engineering*, 131 (12), 1676–1683.

Yoshimoto K. (1995). The Forecasting of sulfide Build-up Rates in the gravity Sewers. *J Japan Sewer Works Association (Jpn)*, 32, 393.

Zhang L., De Schryver P., De Gusseme B., De Muynck W., Boon N. and Verstrete W. (2008). Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. *Water Research*, 42(1-12), 1-12.

3. Bilan

Le coefficient de transfert de matière est donc un paramètre primordial pour prédire le flux transféré entre deux phases. Ce coefficient est toutefois complexe à prévoir car il dépend directement des conditions hydrauliques et des propriétés physico-chimiques (pH, température et qualité de l'eau) du système, très variables spatialement et temporellement. Ainsi, la mesure des coefficients de transfert est un sujet important dans les recherches expérimentales. Deux approches principales sont développées dans la littérature : i) mise en place d'un ratio semi-empirique entre les coefficients de transfert de l'oxygène et du sulfure hydrogène, afin de réutiliser les corrélations existantes décrivant le transfert du dioxygène pour prévoir le coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène ; ii) établissement direct d'un modèle empirique liant l'émission de sulfure d'hydrogène aux paramètres hydrauliques du système.

Le formalisme le plus simple et le plus couramment utilisé (dans plus de 95% des cas), pour la modélisation du coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène, est la théorie du double film proposée par Lewis et Whitman en 1924. Pour cela, les modélisations des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail seront limitées à cette théorie. Toutefois, les résultats ainsi obtenus sont établis sur des hypothèses parfois assez fortes, et sont restreints à des conditions qui ne prennent pas en compte des facteurs importants en pratique, tels que la turbulence et les singularités. Pour pallier ces limites, des modèles empiriques peuvent être établis dans le but de répondre à des besoins d'ingénierie. Ceux-ci font le plus souvent intervenir la description hydraulique et géométrique du système global, par l'intermédiaire de paramètres tels que la pente, le diamètre de la conduite, le débit moyen. Leur inconvénient est donc qu'ils peuvent avoir des domaines de validité assez spécifiques en dehors desquels leur description peut présenter un écart significatif avec la réalité (Jensen, 1995).

Afin de pouvoir prédire le coefficient de transfert dans tout système, il est donc nécessaire d'établir des corrélations indépendantes de grandeurs globales liées à la géométrie du système. En effet, il a été prouvé que le transfert se déroule principalement dans le film liquide et dépend de sa description locale (Lissans Slater, 1975). Jusqu'à présent, les conditions locales dans les couches limites à l'interface de deux phases étant difficiles à observer et à mesurer, une deuxième forme de la théorie du double film est utilisée. Celle-ci fait intervenir les coefficients de transfert globaux dans chaque phase, compte tenu de la

difficulté de caractériser localement les deux films à l'interface. La théorie soutenue dans cette thèse est la possibilité de corréler le coefficient de transfert aux conditions hydrauliques à l'interface liquide/gaz.

La stratégie de ce travail de recherche a été de reproduire à l'échelle réelle des conditions hydrauliques moyennes typiques de conditions hydrauliques dans les réseaux. Des mesures expérimentales ont permis de déterminer le coefficient de transfert du dioxygène dans ces conditions d'écoulement. Parallèlement, les conditions locales à l'interface liquide/gaz ont été obtenues par simulation numérique du système expérimental. Les conditions moyennées proviennent ainsi d'une approche expérimentale et les paramètres à l'interface de simulations numériques.

D'autre part, les coefficients de transfert liquide/gaz du sulfure d'hydrogène puis du dioxygène ont été mesurés dans un réacteur à l'échelle laboratoire en fonction des caractéristiques de turbulence du milieu liquide. Ce travail a permis de mieux comprendre le processus de transfert du sulfure d'hydrogène et de le relier à celui du dioxygène, plus facilement accessible sur le terrain.

L'ensemble de ce travail résulte en une modélisation du coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène en fonction des paramètres hydrauliques locaux caractérisant l'interface d'un système liquide/gaz.

Le chapitre suivant vise à décrire l'approche scientifique mise en œuvre afin de définir un système modèle tel que la canalisation gravitaire ou le réacteur pour l'étude du transfert liquide/gaz de l'oxygène et du sulfure d'hydrogène.

Références bibliographiques du Chapitre I

Hvitved Jacobsen T. (2002). *Sewer Processes- microbial and chemical processes engineering of sewer networks*, 1st ed.; CRC Press; Boca Raton, Florida.

Jensen N.A. (1995). Empirical modeling of air-to-water oxygen transfer in gravity sewers. *Water Environment Research*, 67(6), 979–991.

Lewis W.K. and Whitman W.G. (1924). Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(12), 1215–1220.

Liss P.S. and Slater P.G. (1974). Flux of gases across the air–sea interface. *Nature*, 247, 181–184.

Nielsen A.H., Vollersten J., Jensen H.S., Madsen H.I. and Hvitved-Jacobsen T. (2006). Aerobic and anaerobic transformations of sulfide in a sewer system – Field study and model simulations. *WEFTEC*, Session 41-50 (17), 3654-3670.

Nielsen A.H., Vollertsen J. Jensen H.S., Wium-Andersen T. and Hvitved-Jacobsen T. (2008). Influence of pipe material and surfaces on sulfide related odor and corrosion in sewers. *Water Research*, 42 (15) 4206-4214.

Yongsiri C., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2004a). Effect of temperature on air–water transfer of hydrogen sulfide. *Journal of Environmental Engineering*, 130(1), 104–109.

CHAPITRE 2. DÉMARCHE

Comme il a été présenté précédemment, les objectifs de ce travail sont : i) d'approfondir l'étude de l'influence des paramètres hydrauliques et aérauliques sur le transfert de masse du sulfure d'hydrogène et, i) de parvenir à une compréhension et une modélisation systémiques du phénomène en s'affranchissant au maximum de la géométrie du système.

Pour cela, il sera intéressant de se concentrer sur la zone où se déroule réellement le transfert, l'interface. Le but est de corréliser les conditions d'écoulement à l'interface au coefficient de transfert du H_2S pour mieux prédire le transfert liquide-gaz. La simulation numérique sera un des outils mis en œuvre pour l'établissement de lois prédictives de comportement à l'interface eau-air (*Figure 2-1*).

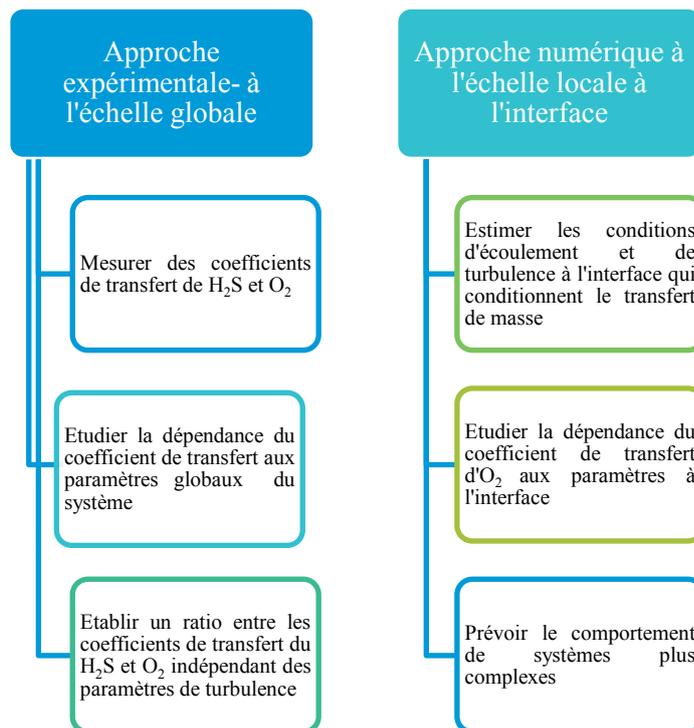


Figure 2-1. Démarche

Pour ce travail, deux méthodes ont été sélectionnées (*Figure 2-1*).

- ✓ L'approche expérimentale a eu pour but de mesurer des coefficients de transfert selon des conditions opératoires globales et moyennes, telles que le débit moyen d'écoulement, la température et la vitesse d'agitation,
- ✓ L'approche numérique a permis de représenter l'écoulement en détail et d'en extraire des données locales à l'interface.

1. Etude expérimentale du transfert liquide/gaz du sulfure d'hydrogène et de l'oxygène

L'étude empirique a permis d'obtenir des coefficients de transferts globaux. Ces valeurs sont reliées aux paramètres hydrauliques du système. Deux écoulements différents étudiés en laboratoire ont été choisis : i) l'écoulement en réacteur, pour simuler écoulement tourbillonnaire mais également de tester des conditions de vitesses plus faibles que celle réalisable dans la portion investiguée et de mesurer le transfert en sulfure d'hydrogène et, ii) l'écoulement en conduite gravitaire, représentant un écoulement à surface libre similaire aux écoulements rencontrés en réseau d'assainissement.

1.1. Etude du transfert de l'oxygène et du sulfure d'hydrogène dans un réacteur

L'échelle de laboratoire choisie s'explique par des contraintes sécuritaires liées à la manipulation de sulfure d'hydrogène. En effet, le milieu devait être nécessairement confiné. D'un point de vue pratique, un petit volume de 6L a été choisi afin de pouvoir fixer les conditions du milieu. Les objectifs de cette partie sont multiples : i) étudier, indépendamment, l'influence de la turbulence sur le transfert de l'oxygène et du sulfure d'hydrogène et, ii) déterminer le rapport entre les coefficient de transfert $\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}}$. Pour le transfert d'H₂S, une méthode spécifique s'appuyant sur l'utilisation d'une mesure en continu des sulfures dissous au moyen d'une sonde Aqua-MS a été développée.

Cette partie expérimentale est présentée dans le Chapitre 3.

1.2. Etude du transfert de l'oxygène sur un pilote de conduite gravitaire

L'échelle choisie permet de recréer des conditions d'écoulement réalistes qui reflètent celles rencontrées dans les réseaux d'assainissement. La production des sulfures se déroule principalement dans les conduites sous pression en condition anaérobie et le transfert liquide/gaz dans les conduites gravitaires et les chutes d'eau. Dans la littérature, il est souvent fait mention de l'impact des caractéristiques hydrauliques sur l'activité biologique et l'émission du sulfure d'hydrogène (Chapitre 1). En effet, dans les conduites sous pression, une faible vitesse d'écoulement ($u < 0,8 \text{ m.s}^{-1}$) permet le développement d'un biofilm plus épais et un temps de séjour plus long favorisant ainsi la production des sulfures. Une vitesse plus élevée dans les conduites gravitaires favorise le transfert en sulfure d'hydrogène. Il a été mis en évidence que la turbulence joue un rôle important dans les mécanismes de transfert. Toutefois, il a été montré que le flux transféré augmente avec le temps de séjour, c'est-à-dire quand la vitesse diminue. Ces deux effets sont donc en compétition.

Une canalisation gravitaire de 10 m de long et 0,2 m de diamètre a été installée dans laquelle nous pouvons faire varier les conditions hydrauliques. Contrairement au cas du réacteur, la manipulation a dû se réaliser en espace ouvert. Il a donc été impossible de travailler directement avec le sulfure d'hydrogène et d'un point de vue pratique l'oxygène a été sélectionné. Une corrélation indépendante de la turbulence a été préalablement établie afin d'estimer l'émission de sulfure d'hydrogène à partir des mesures de réoxygénation dans les mêmes conditions hydrauliques. Afin de mesurer le transfert d'oxygène dans le pilote, ce fut le temps de séjour qui a été privilégié afin de mesurer une différence de concentration significative entre l'entrée et la sortie de la portion investiguée. Pour cela, des vitesses d'écoulement inférieures à 1 m s^{-1} ont été testées. Connaissant le flux transféré, il a été possible par la suite de déterminer la valeur du coefficient de transfert.

Cette partie expérimentale est présentée dans le Chapitre 4.

2. Etude numérique du transfert

Les approches expérimentales des présentées dans les Chapitres 3 et 4 sont complétées par des études numériques, dont nous présentons ici le principe et les objectifs.

2.1. Intérêt de la simulation numérique

Aujourd'hui, des outils de calcul permettent de simuler le comportement hydrodynamique d'un réacteur. L'utilisation de la mécanique des fluides et de l'approche numérique permet d'avoir une description plus fine et plus complète de l'hydrodynamique locale. La contribution première que peut amener une simulation locale est une compréhension du rôle des conditions à l'interface sur le transfert de matière.

La difficulté de décrire localement le transfert à l'interface gaz/liquide peut être contournée par l'utilisation d'un modèle global de transfert validé pour des conditions hydrodynamiques simples (réacteur parfaitement agité ou piston) (Roustan, 2003). L'approche numérique, validée grâce aux résultats expérimentaux, permet ensuite d'obtenir des données inaccessibles expérimentalement et de compléter la corrélation globale avec des données locales. La stratégie de simulation est développée dans l'annexe.

2.2. Objectifs de la simulation numérique

Les objectifs de la simulation sont d'étudier en détails les conditions d'écoulement et de turbulence au niveau de l'interface, puis de les relier au transfert de masse via le coefficient de transfert global.

Le deuxième objectif est de vérifier que la corrélation éditée sur le réacteur est capable de prédire le coefficient de transfert en oxygène dans la canalisation. Si c'est le cas, alors le modèle établi à l'échelle du réacteur et couplant expérimentation et simulation est capable de prédire le transfert en oxygène dans toute géométrie. L'affranchissement des conditions du système sera donc respecté. Toutefois, si cela n'est pas le cas, alors il faudra adapter et modifier cette présente corrélation.

Ainsi, le chapitre suivant (Chapitre 3) présentera le dispositif expérimental du réacteur utilisé pour l'étude du transfert de masse du sulfure d'hydrogène et de l'oxygène et les corrélations liant leurs coefficients de transfert aux paramètres hydrauliques. Le Chapitre 4 portera sur l'étude de la réoxygénation en conduite gravitaire en écoulement permanent et uniforme. Le Chapitre 5, tentera de comparer les résultats et les corrélations obtenus pour les

deux échelles, et d'estimer la quantité de H₂S émis dans la conduite gravitaire avec les mêmes conditions hydrauliques.

Références bibliographiques du Chapitre 2 :

Roustan M. 2003 Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, Lavoisier, Paris, France.

CHAPITRE 3. ÉTUDE DU TRANSFERT DU SULFURE D'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE DANS UN RÉACTEUR

1. Avant - propos

La première partie de ce chapitre est rédigée sous la forme d'un article présentant l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation sur le transfert de l'oxygène et du sulfure d'hydrogène. Cette étude permet de déterminer la relation entre les coefficients de transfert du sulfure d'hydrogène et de l'oxygène $\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}}$.

La deuxième partie met en lumière l'intérêt de la simulation et présente le couplage de l'approche empirique et numérique. Les conditions de turbulence dans le réacteur et particulièrement à l'interface ont été étudiées et les résultats sont également présentés sous forme d'article. Cette étude permet de relier la vitesse à l'interface à la vitesse globale. Par conséquent, une corrélation directe entre le coefficient de transfert de l'oxygène et les conditions de turbulence à l'interface a été établie.

2. Assessment of liquid-to-gas mass transfer coefficient for hydrogen sulfide: comparison to oxygen mass transfer coefficients.

Lucie CARRERA¹, Fanny SPRINGER¹, Gislain LIPEME-KOUYI¹ and Pierre BUFFIERE^{1,*}

1: Université de Lyon, INSA- Lyon, F-69621 Villeurbanne, France, Laboratory of Wastes Water Environment and Pollutions (DEEP)

lucie.carrera@insa-lyon.fr; fanny.springer@insa-lyon.fr; gislain.lipeme-kouyi@insa-lyon.fr;
pierre.buffiere@insa-lyon.fr (*corresponding author)

ABSTRACT

The emission of H₂S in sewers is accountable for safety problems, bad odors, and corrosion of metal and concrete. These problems are not only related to H₂S build-up, but also to liquid-gas mass transfer. The objective of the present work was to provide measurements for mass transfer coefficient for H₂S. One of the key issues was to correlate H₂S and O₂ mass transfer coefficients. Experiments were performed in a continuously stirred reactor with temperature control. A dedicated method was developed for H₂S mass transfer coefficient measurement, using an on-line sulfide probe. A more conventional re-oxygenation technique was used for O₂ mass transfer coefficient. The hydraulic conditions were fixed through the stirring rate in the liquid phase [0-140 rpm, corresponding to Reynolds mixing numbers between 8,000 and 23,000]. The measurement technique was appropriate for assessing K_{L,H_2S} , even though important standard deviation was noticed among replicates (up to 15%). No significant effect of pH nor H₂S concentration was found. The global mass-transfer coefficient of hydrogen sulfide was shown to depend on the stirring velocity via the equation

$K_{L,H_2S} = 0,027 + 0.018 N^{2.98}$, and the global mass-transfer coefficient of oxygen,

$K_{L,O_2} = 0,016 + 0.025 N^{3.85}$. The average $\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}}$ ratio was 0.64 ± 0.24 .

KEYWORDS: sewers; mass transfer; hydrogen sulfide; oxygen; liquid velocity.

SYMBOLS:

a = specific interfacial area ($m^2.m^{-3}$)

$C_{A,L}$ = concentration in liquid phase of component A ($mg.L^{-1}$)

$C_{A,L}^*$ = saturation concentration of component A ($mg.L^{-1}$)

C_s = concentration of total sulfide ($mg.L^{-1}$ or $mg.L^{-1}$)

d = stirrer diameter (m)

d' = reactor diameter (m)

$D_{m,A}$ = diffusivity coefficient of component A ($m^2.s^{-1}$)

d_m = hydraulic mean depth (m)

Fr_1 = Froude number for agitation (-)

Fr_2 = Froude number for flow (-)

g = gravitational constant ($m.s^{-2}$)

k_L = mass transfer coefficient in liquid phase ($m.h^{-1}$)

$K_{L,A}$ = overall mass-transfer coefficient of component A ($m.h^{-1}$)

N_A = mass flux of component i at the interface per unit reactor volume ($mg.h^{-1}.m^{-3}$)

N = stirring rate (s^{-1})

P = agitation power (W)

Re = Reynolds number (-)

s = slope ($m.m^{-1}$)

T = Temperature ($^{\circ}C$)

t = time (s)

u = flow velocity ($m.s^{-1}$)

Greek symbols

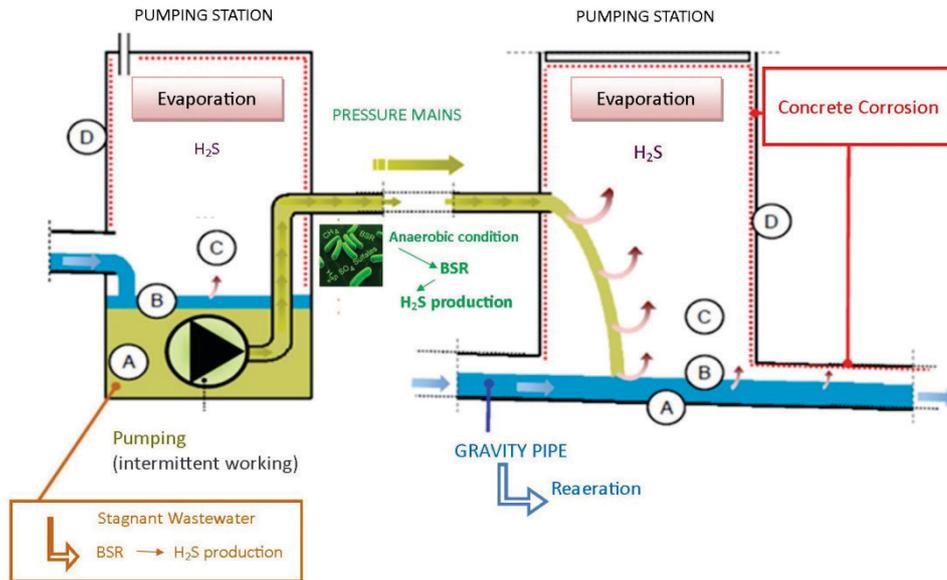
μ_L = viscosity of water ($Pa.s^{-1}$)

ρ_L = density of the continuous phase ($kg.m^{-3}$)

1. INTRODUCTION

Anaerobic microbial processes are known to be responsible for the formation of undesirable, often malodorous substances, such as Volatile Organic Compounds and hydrogen sulfide H₂S. Sulfide is produced in anaerobic zones (pressure mains or stagnant zones in pumping station for example) by sulfate reducing bacteria (Sharma *et al.*, 2014) (Figure 1) under the form of dissolved H₂S that can be emitted into the atmosphere. The major problems related to sulfide build-up in sewers include: i) corrosion of sewer structures (Jiang *et al.*, 2014) ii) odor nuisance and iii) health impacts on sewer workers (U.S.EPA, 1974; Nielsen *et al.*, 1992). Understanding the fate of sulfide is thus a major issue for a better management of sewer systems (Liu *et al.*, 2015, 2016). If the mechanism of sulfide production is quite known, the

emission into the atmosphere is less described and deserves more attention (Carrera *et al.*, 2016).



A: anaerobic sediment and biofilm, B liquid phase in aerobic conditions, C gaseous phase, D: wall

Figure 1. H₂S cycle in sewer networks (Peyre-Lavigne, 2014).

Due to sulfide production through biological transformations, the liquid phase may reach over-saturated concentration in dissolved H₂S, which causes degassing at the air-water interface. The mass flux of a given gaseous compound *i* across the interface can be modelled via the two film theory:

$$N_A = K_{L,A} a \times (C_{A,L} - C_{A,L}^*) \quad (1)$$

In this equation, N_A is the mass transfer flux, $K_{L,A}$ is the overall liquid-gas mass transfer coefficient (in L.T⁻¹), a is the specific interface area (in m² per m³ of liquid), $C_{A,L}$ is the concentration in the liquid phase and $C_{A,L}^*$ is the concentration at equilibrium (saturation). The measurement of the mass transfer coefficient K_L (or $K_L a$) is well known for oxygen (O₂) especially in the field of activated sludge treatment in order to assess the performance of aeration systems (ASCE, 1993, Capela *et al.*, 2004). The most common technique in clean water is based on the measurement of the dissolved O₂ concentration as a function of time in previously oxygen-depleted water. For instance, in a closed perfectly mixed vessel, equation (1) can be integrated knowing $C_{O_2,L} = C_{0,L}$ at initial condition:

$$C_{O_2,L}^* - C_{O_2,L} = (C_{O_2,L}^* - C_{O,L})e^{-K_{L,O_2}at} \quad (2)$$

Using equation 2 with a continuous measurement of dissolved O₂ concentration then enables an accurate determination of the volumetric mass transfer coefficient K_{La} .

The measurement of the mass-transfer coefficient for H₂S is much more difficult than for oxygen. First, gaseous H₂S is harmful and specific safety procedures have to be taken. Secondly, dissolved H₂S is a weak diacid and is subject to dissociation in water (under the form of HS⁻ and S²⁻). Predominant species at neutral pH are H₂S and HS⁻ ($pK_1=7$ at 25°C for H₂S/HS⁻ and $pK_2=13$ for HS⁻/S²⁻). As a consequence, the pH has to be carefully controlled. Thirdly, dissolved sulfide concentration is usually measured with sensitive off-line analytical procedures (as the methylene blue technique), which restrains the sampling frequency and data acquisition possibilities.

For poorly soluble gaseous compounds such as oxygen and hydrogen sulfide, the main resistance to mass transfer is localized in the liquid diffusion layer. Indeed, Liss and Slater (1974) showed that the liquid diffusion film in the water phase controlled more than 95% of the total mass-transfer process. Consequently, the overall mass-transfer coefficient (K_L) is considered to be equal to the mass-transfer coefficient in the water phase (k_L). Theoretically, the liquid side mass transfer only occurs in the laminar diffusion layer, and is thus related to the diffusivity of the species in water according to equation 3 in pure turbulent conditions in the bulk liquid (Perry and Green, 1985):

$$k_L \propto D_i^{0.5} \quad (3)$$

It is thus interesting to use this relation in order to assess the ratio between H₂S and O₂ mass transfer coefficients. Nevertheless, the exponent 0.5 may not be fully representative of all the hydrodynamic conditions encountered in real sewer networks, and an alternative relation has been proposed (equation 4):

$$\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}} = \left(\frac{D_{m,H_2S}}{D_{m,O_2}} \right)^n \quad (4)$$

Where n is comprised between 0.5 and 1, (0.5 in turbulent conditions and 1 in a slow flowing sewer, Hvitved-Jacobsen, 2002; Yongsiri *et al.*, 2004c). The diffusivity of H₂S is comprised between 6.0 and 6.5 10⁻⁶ m².h⁻¹ and for O₂ between 7.0 and 7.5 10⁻⁶ m².h⁻¹ (in pure water at

20°C, Wilke and Chang, 1955), leading to a ratio of diffusivities from 0.86 to 0.91 (Yongsiri *et al.*, 2004c; Himmelblau 1964 ; Ferrell and Himmelblau, 1967).

Yongsiri *et al.* (2004a,b) experimentally found a constant ratio of $K_{L,H_2S}a$ to $K_{L,O_2}a$ to be 0.86 ± 0.08 at 20°C, independent of the stirring velocity. Their experiments were performed in a closed stirred vessel, where the volumes of the liquid and gas phases were respectively 2.50 and 0.87 L and the Froude numbers Fr_2 were estimated between 0.04 and 0.23. Sulfide was measured photometrically by the off-line methylene blue method. Their investigation was limited at that time because of the analytical tools for sulfide determination. They observed an exponential increase of the mass transfer coefficient with the Froude number, but did not propose a correlation since only 3 different hydrodynamic conditions were tested. Surprisingly, they also found a dependence on pH of the mass transfer coefficient for H₂S and proposed the following correlation for the ratio $K_{L,H_2S}a$ to $K_{L,O_2}a$ (equation 5):

$$K_{L,H_2S}a = (1.736 - 0.196 \text{ pH})K_{L,O_2}a \quad (5)$$

The purpose of the present work was thus to correlate the hydrogen sulfide and the oxygen mass-transfer coefficients, for a wider range of turbulent conditions. We used an on-line sensor for dissolved sulfide measurement, which enabled us to investigate a much wider range of operating conditions. A new method for the assessment of K_{L,H_2S} is proposed. The hydraulic conditions applied are identified by the stirring velocity N , the Reynolds number and the Froude number. The objective was to establish a correlation between the liquid-gas mass transfer coefficient and the hydraulic features of the system for H₂S and O₂.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Experimental setup

The experiments were performed in a closed vessel with 0.26 m total height (constant liquid height 0.21 m) and 0.19 m inner diameter (Figure 2) with clear water as the liquid phase. The temperature was fixed at 20°C (+/- 0.5°C) and regulated by water circulation in a water jacket. In case of deviation, a temperature correction was done according to the following equation 6:

$$K_L a(T) = K_L a(20) \theta^{(T-20)} \quad (6)$$

The correction factor was taken equal to 1.024 for oxygen (Jensen *et al.*, 1995). For hydrogen sulfide experiments, we used 1.034 at pH 3 and 1.037 at pH 7 (Yongsiri *et al.*, 2004b). Stirring was ensured by a Rushton turbine with a diameter $d=0.1\text{m}$, composed of 4 symmetric blades of 0.045m, the height of each blade being 0.03 m.

For all experiments, the stirring velocity N was set between 50 and 140 rpm and controlled by a tachymeter. The calculated dimensionless numbers for stirring were:

$$\text{- Froude number } Fr_1 = \frac{dN^2}{g} \quad (7)$$

$$\text{- Reynolds number: } Re = \frac{\rho_L N d' d^2}{\mu_L} \quad (8)$$

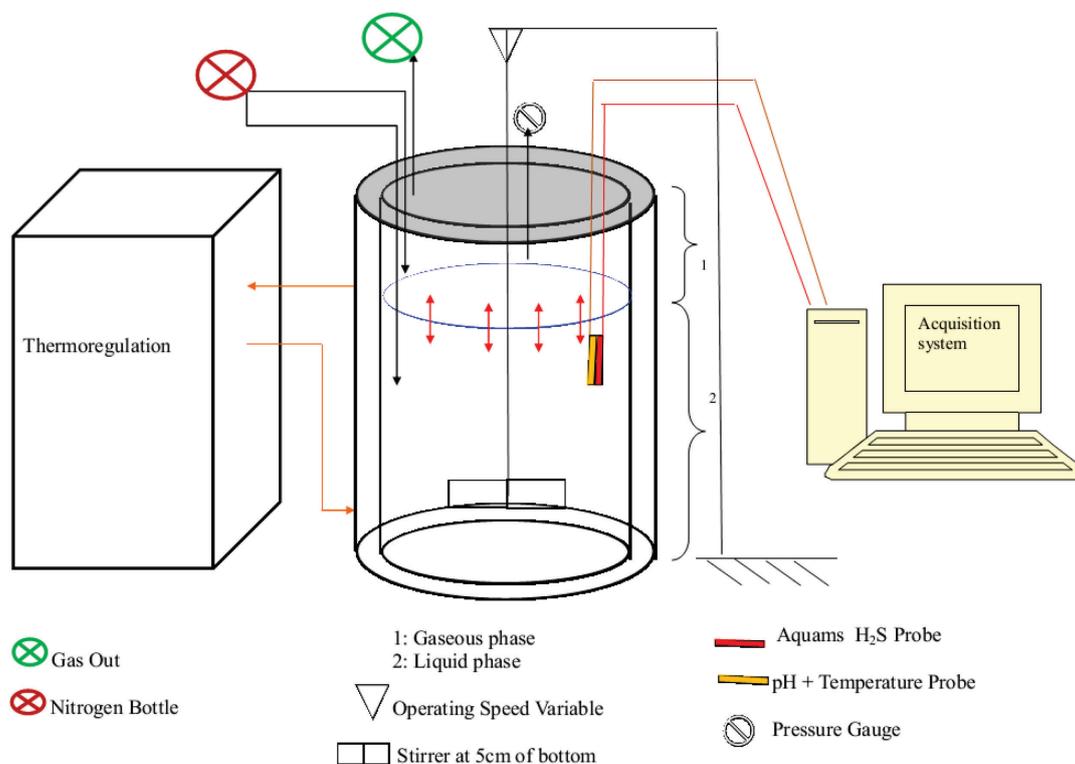
Where N is the stirring velocity (in s^{-1} for the calculations, but given in rpm for common understanding), g the standard gravity (9.81 m.s^{-2}) μ_L the viscosity of water (Pa.s^{-1}) and ρ_L the density (kg.m^{-3}). The range of experimental conditions are summarized in Table 1. The system is considered as turbulent when $Re > 10,000$ and fully laminar for $Re < 10$ (Sinnott, 2005). In our case the flow was mostly turbulent.

The specific interfacial area a changed with the surface deformation (vortex) and was comprised between 4.730 and 5.107 $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$. The deformation due to the vortex was accounted for by assimilating the shape of the vortex to a truncated cone. The dimensions of the cone were detected by direct visual observation.

Previously published data on H₂S mass transfer (Yongsiri *et al.*, 2004c) described the flow conditions according to another definition of the Froude number, more in line with the definition for sewer pipes ($Fr_2 = \frac{u}{\sqrt{g d_m}}$), where u is the water velocity averaged along the reactor, and d_m the hydraulic diameter (in practice, $d_m = 1/a$). With the purpose of comparing our results, this unusual definition of the Froude number was also used here. The average velocity u in our reactor was calculated using CFD velocity profiles (data not shown).

Table 1: Range of experimental conditions.

N (rpm)	Fr	Re	Fr_2	a ($m^2.m^{-3}$)
50	0.007	8 333	0.067	4.730
80	0.018	13 333	0.103	4.748
100	0.028	16 667	0.139	4.829
120	0.041	20 000	0.171	4.943
140	0.055	23 333	0.202	5.107

**Figure 2.** Experimental set-up for H_2S mass-transfer coefficient determination.

2.2. Method for H_2S mass transfer coefficient determination

The determination of the mass transfer coefficient for H_2S was developed on the basis of a degassing technique. The principle was to create oversaturated conditions in the liquid phase

and to measure the decrease of H₂S concentration due to the liquid-gas mass transfer. The experimental device was isolated from atmosphere (for safety reasons, and also to avoid any chemical reaction between O₂ and H₂S). For each experiment, the reactor was filled with 6L deionized water. Nitrogen gas (99.9%) was then injected in the water and gas phase in order to keep an oxygen concentration equal to 0 mg/L and avoid sulfide loss by chemical oxidation. The dissolved oxygen concentration was checked by an oximeter. The temperature of the water jacket was then adjusted to the desired value (20°C). Sodium hydroxide was added in order to reach pH=8.5. This was done for safety reasons, since the next step was the addition of a concentrated solution of sodium sulfide (Na₂S, 9H₂O, CAS 1313-84-4). The concentration of total sulfide in the liquid phase was adjusted this way at the desired value (3 or 5 mg.L⁻¹). At this step, sulfide species were mostly under the form HS⁻ and no H₂S degassing occurred. Then, a concentrated HCl solution was added to set pH at 3. H₂S was immediately detected and measured during the experiment. Some experiments were also performed at pH=7. In this case, a phosphate buffer solution was used instead of deionized water, and only sodium sulfide was added. The H₂S measurement system (AQUA-MS probe MS-08) was composed of an amperometric sulfide probe combined with pH and temperature measurements. This probe displayed the value of total sulfide species in mg.L⁻¹. The concentration of H₂S was then obtained from the total sulfide with the correction described by equation (9). In practice, H₂S concentration did not really differ from the total sulfide when the experiments were performed at low pH values. A slight nitrogen circulation was applied during the test in order to maintain near-zero H₂S concentration in the reactor headspace.

$$C_{H_2S,L} = \frac{C_S}{1+10^{pH-pK_1}+10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad (9)$$

An example of the time-course of H₂S concentration in the liquid phase is presented on Figure 3. After a sudden increase following HCl addition, the concentration of H₂S decreased due to liquid-gas mass transfer since the concentration was higher than equilibrium. The evolution was supposed to follow an equation similar to equation (2). In practice, the very beginning of the degassing curve did not exactly follow equation (2), probably because of the establishment of chemical equilibria due to non-immediate mixing. This difference led us to use equation (10), where $C_{0,L}$ is the concentration at $t=t_0$:

$$C_{H_2S,L} = C_{H_2S,L}^* + (C_{0,L} - C_{H_2S,L}^*)e^{-K_{L,H_2S}a(t-t_0)} \quad (10)$$

This model was then fitted to experimental data with EXCEL Solver by minimizing the sum of the squares of the difference between experimental and modelled H_2S concentration between 500 and 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (0.5 and 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). The adjusted parameters were $K_{L,H_2S}a$ and $C_{H_2S,L}^*$.

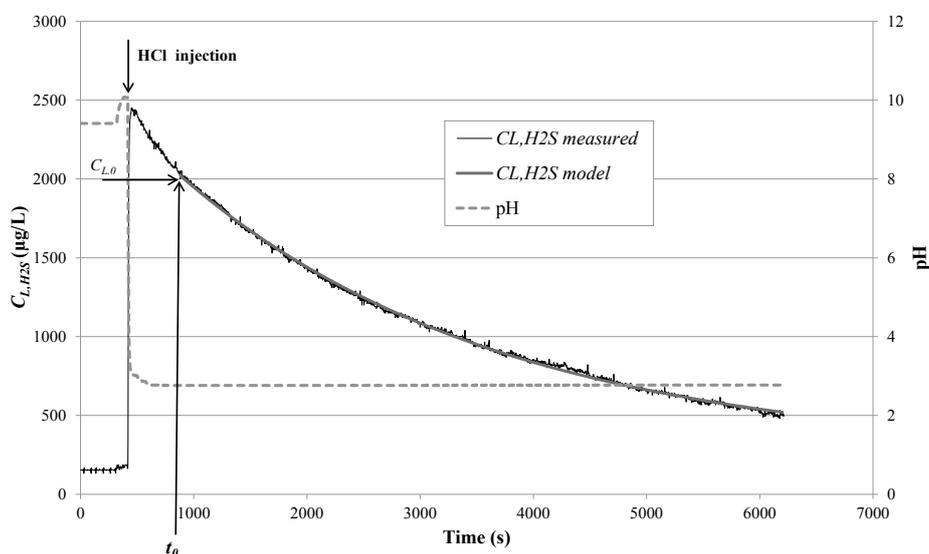


Figure 3. Example of H_2S evolution after HCl addition, illustration of measured and modelled concentration by parameter fitting on Equation 10.

2.3. Measurement of O_2 mass transfer coefficient

The measurement of the O_2 mass transfer coefficient was based on the conventional re-oxygenation method (ASCE, 2003, Capelaet *al.*, 2004). The experimental procedure consisted in depleting the O_2 content in the liquid phase by adding an adequate amount of sulfite (Na_2SO_3 , CAS 7757-83-7) and 1 mg/L of Cobalt ($CoSO_4$, CAS 10026-24-1). Sulfite is known to react with oxygen to form sulfate, Cobalt being a catalyzer of the reaction. When all the sulfite was consumed, the O_2 concentration increased in the liquid phase due to gas-liquid transfer through the interface with air. O_2 was monitored with an oximeter installed 6 cm from the liquid/ gas interface in the liquid bulk (Mettler-Toledo EasySense O_2 21 Oxygen Sensor) and plugged to a computer device and software. For those experiments, the reactor headspace

was opened at atmosphere, in order to keep oxygen concentration constant in the gaseous phase. The oxygen concentration during re-oxygenation varied according to equation (11).

$$C_{O_2,L} = C_{O_2,L}^* (1 - e^{-K_{L,O_2} a (t-t_0)}) \quad (11)$$

This model was then fitted to experimental data with EXCEL Solver by minimizing the sum of the squares of the difference between experimental and modelled dissolved oxygen concentration. The adjusted parameters were $K_{L,O_2} a$ and $C_{O_2,L}^*$.

2.4. Experimental program and statistical approach

The first part of the present study was dedicated to the development of the method for H₂S mass-transfer coefficient determination. In this context, the influence of initial pH (3 or 7) and initial H₂S concentration (3 or 5 mg.L⁻¹) was investigated. Indeed, a pH dependence on $K_{L,H_2S} a$ was found by Yongsiri *et al.*, 2004c, since their method for the determination of the mass transfer coefficient used the total sulfide measurement (no correction for pH). The second part of the experimental work focused on the comparison between the mass transfer coefficients obtained for H₂S and O₂ depending on the stirring velocities, according to the experimental program listed in Table 1. All experiments were performed at least in triplicate. Additional experiments without any stirring were also performed. Within the replicates, outliers were excluded from the dataset by the statistical method of Thompson (Cimbala, 2011). The sensitivity of the results to the investigated parameters was evaluated with the Student Test. To choose the relevant version of the Student Test (depending on the variances of samples), the Fisher test was used. The *p*-value for these analyses was taken equal to 0.05 (if *p*-value was superior to 0.05, the tested parameter has no influence).

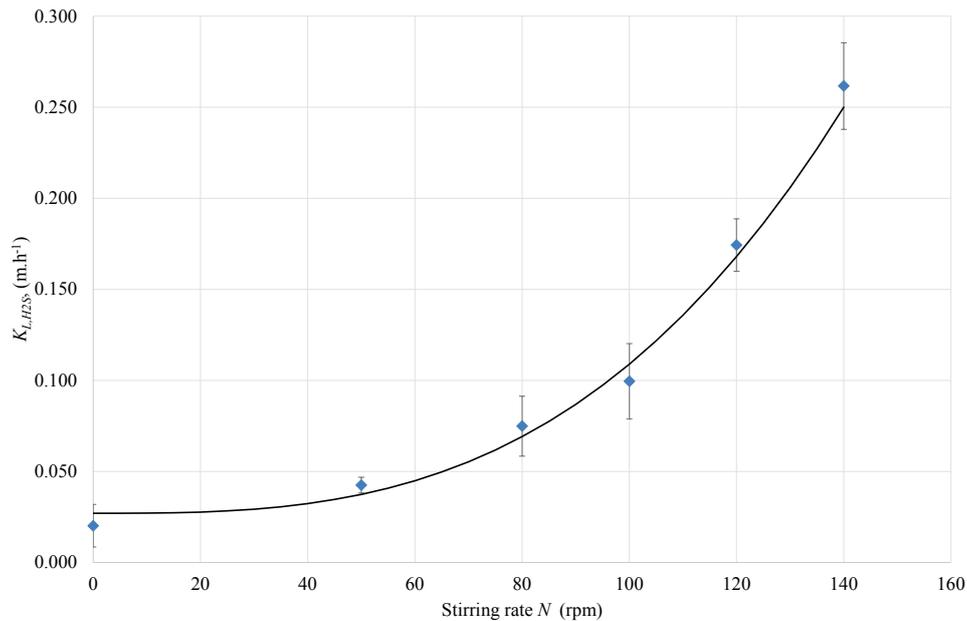


Figure 4. Influence of the stirring rate on K_{L,H_2S} (the solid line is the correlation given by Equation 12).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Preliminary results for H_2S mass transfer coefficient: effect of pH and initial H_2S concentration

The influence of pH on the mass transfer coefficient for H_2S is presented on Table 2. There were no difference between the values obtained at the tested stirring velocities. This was confirmed by the statistical analysis of the replicates (Student t-test). This result was quite expected, since the experimental measurements of total sulphide were corrected for pH in order to calculate the concentration of H_2S_{aq} . In practice, we observed a less stable signal and we have encountered more experimental problems at pH=7 (probably because the pH was close to the value of pK_1). As a consequence, the pH for the test runs was chosen equal to 3.

The initial concentration of sulphide (3 or 5 $mg \cdot L^{-1}$) did not affect the mass transfer coefficient, as long as the fitting method for K_{La} calculation (described in section 2.1) was

used in a reasonable concentration interval (between 0.5 and 2 mg.L⁻¹ and between 1 and 3.5 mg.L⁻¹, when the initial concentrations were 3 and 5 mg.L⁻¹, respectively).

Table 2. Influence of pH and H₂S concentration on the transfer coefficient K_{L,H_2S} (in m.h⁻¹).

N(rpm)	C _{H₂S, L, t=0} =3 mg.L ⁻¹	C _{H₂S, L, t=0} =3 mg.L ⁻¹	C _{H₂S, L, t=0} =5 mg.L ⁻¹
	pH=3	pH=7	pH=3
80	0.070 ± 0.016	0.088 ± 0.014	0.076 ± 0.019
100	0.095 ± 0.017	0.098 ± 0.023	0.092 ± 0.026
140	0.262 ± 0.018	0.236 ± 0.009	0.286 ± 0.015

3.2. Effect of the stirring velocity on the mass transfer coefficient

Figure 4 plots the hydrogen sulfide mass transfer coefficient (m.h⁻¹) as a function of the stirring rate (rpm) for all the dataset (35 experiments). K_{L,H_2S} exponentially increased with the stirring rate. A similar trend was observed for K_{L,O_2} (36 experiments). The following empirical correlations were obtained to fit the data (with N is in s⁻¹):

$$K_{L,H_2S} = 0.027 + 0.018 N^{2.98} \quad (R^2 = 0.98) \quad (12)$$

$$K_{L,O_2} = 0.015 + 0.025 N^{3.91} \quad (R^2 = 0.95) \quad (13)$$

The exponential evolution of the mass transfer coefficient with the stirring velocity is consistent with the increasing level of turbulence. Indeed, the depth of the liquid film diffusion layer (or the renewal rate of the concentration near the interface) is strongly influenced by the fluid velocity. Surprisingly, there is a limited amount of data concerning the gas-liquid mass transfer in this kind of systems. Indeed, oxygen transfer in reactors is mostly provided by a sparger directly into the liquid phase. The measurements of K_{La} due to surface aeration in bioreactors has been performed by Wu (1995). This author found an exponential trend for the k_{La} as a function of the stirring velocity, and the K_{La} was proportional to the agitation power P at the exponent 0.65; since P is proportional to N^3 in turbulent conditions, this means that K_{La} is proportional to $N^{1.95}$. In rivers and canals, the mass transfer coefficient is considered proportional to the square root of the velocity (Vasel, 2003). In sewers, the

volumetric mass transfer coefficient (at 20°C) for re-aeration is often given by the equation established by Parkhurst and Pomeroy (1972):

$$K_{LO_2}a = 0.86(1 + 0.2Fr_2^2)(su)^{3/8}d_m \quad (14)$$

The problem is that this expression requires the value of the slope (s) and is difficult to transpose to our case. Nevertheless, if the velocity u is assumed proportional to the square root of the slope, this expression suggests that the mass transfer coefficient would be proportional to $u^{2.75}$, which is roughly consistent with our own data. Lahav *et al* (2006) found that the mass transfer coefficient was proportional to the velocity gradient in a sewer pipe. In a stirred reactor, the velocity gradient is proportional to $N^{3/2}$ in turbulent flow. The discrepancies between the present work and the previously published data underline the necessity of a deeper investigation on the effect of water velocity and turbulence intensity on the mass transfer coefficient.

Hydrogen sulfide mass transfer data can be compared to the experiments performed by Yongsiri *et al.* (2004b). Since these authors obtained different values according to the pH, the comparison is made for their experiments performed at pH=4 (Figure 5), because under these conditions the total sulfide measured was equal to the dissolved H₂S concentration. A similar trend was observed when the mass transfer coefficient was plotted as a function of the Froude number Fr_2 , and the K_La values were of the same order. Given that the experimental devices (reactor shape, stirring system) and the dissolved H₂S measurement techniques (off-line vs. on-line) differ each other, these results are quite homogeneous. In addition, lower K_La values were obtained from the mentioned study when the pH was higher, as suggested by equation 5.

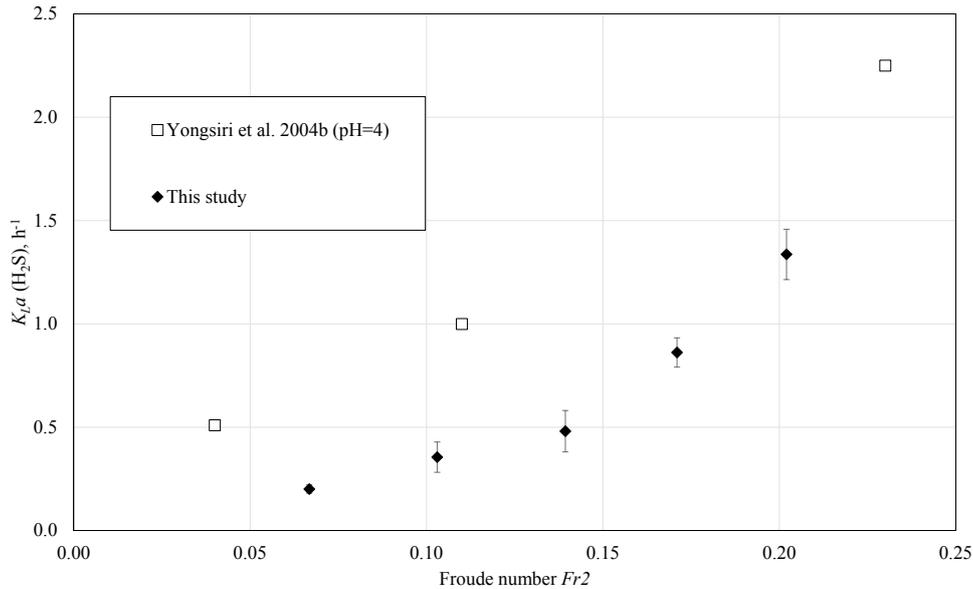


Figure 5. Comparison of the volumetric mass transfer coefficient with previous research (Yongsiri et al., 2004b).

3.3. Relation between K_{L,O_2} and K_{L,H_2S}

Figure 6 plots the ratio of the experimental mean ratio $\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}}$ as a function of the stirring rate. The experimental error was symbolized on the figure. Due to the rather important errors in K_L estimations (relative errors between 5 and 15 %), the cumulated uncertainty on the ratio appeared to be quite important. By calculating the mean ratio, we obtained $\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}} = 0.64 \pm 0.24$. Given the high uncertainty, this value falls in the range of the diffusivity ratio ($D_{H_2S}/D_{O_2} = 0.86$). The rate of the H₂S transfer was generally slower than the reaeration process and exhibit a similar behavior; Yongsiri *et al.* (2004c) drew similar conclusions. In 1974, USEPA suggested that $\frac{K_{L,H_2S} a}{K_{L,O_2} a}$ ratio was 0.72, which is consistent with our conclusions.

Nevertheless, the observed trend was a decrease of the ratio when the stirring velocity increased. In addition, those values are lower than the theoretical predictions from equation 4 (between 0.86 for $n=1$ and 0.92 for $n=0.5$). This would mean that the stirring velocity may affects differently the mass transfer coefficient of H₂S and oxygen (as suggested by equations 12 and 13). One possible explanation could be an experimental artifact that increased the oxygen mass transfer at high liquid velocity due to bubble entrainment.

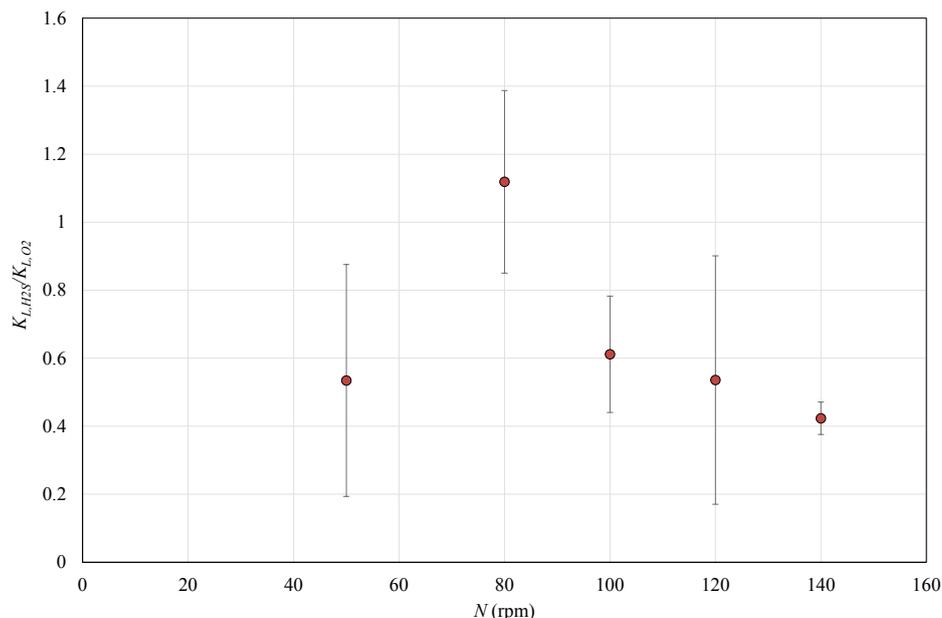


Figure 6. The experimental mean ratio $\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}}$ as a function of the stirring rate

4. CONCLUSION

This study focused on the hydrogen sulfide and the oxygen transfer across the gas–liquid interface. A dedicated measurement technique based on a specific sulfide probe was developed to assess the mass transfer coefficient for H_2S in a stirred tank reactor. The results obtained were consistent with previously published data (obtained with less accuracy through off-line sulfide measurements). The mass transfer coefficient was found independent on the pH and on the dissolved initial H_2S concentration. The experimental discrepancies led to uncertainties close to 15%.

The effect of the stirring velocity on the mass transfer coefficient was compared for H_2S and O_2 . An obvious increase of the mass transfer occurred at high stirring velocities for both species. The average K_L ratio between hydrogen sulfide and oxygen was found equal to $\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}} = 0.64 \pm 0.24$. Further investigations on the effect of turbulence on the mass transfer coefficients are required, especially in such systems with surface aeration. Refining this ratio could be of interest because the measurement mass transfer of oxygen is quite more convenient than H_2S at a larger scale or in sewer systems.

This work highlighted the effects of hydraulics (expressed as the stirring rate, Froude and Reynolds numbers) on the oxygen mass transfer coefficient, and the effects of the initial conditions of sulfide concentration, pH (acid or neutral range) and hydraulics on the H₂S mass transfer coefficient, under intermediate and turbulent flow conditions.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been carried out in the framework of Juliana MARCAL Master training at INSA Lyon. Special thanks go to Pr. JesVollertsen (Aalborg University, Denmark) for precious information about their previous work on this subject.

6. REFERENCES

American Society of Civil Engineers (2003). ASCE Standard measurement of oxygen transfer in clean water, New York.

Carrera L., Springer F., Lipeme-Kouyi G., Buffiere P. (2016). A review of sulfide emissions in sewer networks: overall approach and systemic modelling. *Water Science and Technology*, 73(6), 1231-1242.

Capela S., Gillot, S., Héduit A. (2004). Comparison of oxygen transfer measurement methods under process conditions. *Water Environment Research*, 76(2), 183-188.

Cimbala J. (2011). Outliers.Presentation, Pennsylvania State University. (<http://www.mne.psu.edu/me345/Lectures/Outliers.pdf>)

Ferrell, R. T., and D. M. Himmelblau. (1967). Diffusion Coefficients of Nitrogen and Oxygen in Water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 12(1), 111 -115.

Himmelblau P. M. (1964). Diffusion of Dissolved Gases in Liquids. *Chemical Reviews*, 64 (5),527-550.

Hvitved-Jacobsen T. (2002). *Sewer Processes- Microbial and chemical processes engineering of sewer networks*, 1st ed.; CRC Press; Boca Raton, Florida.

Jiang G., Keller J., Bond P.L. (2014). Determining the long-term effect of H₂S concentration, relative humidity and air temperature on concrete sewer corrosion. *Water Research*, 65, 157-169.

- Jensen N.A. (1995). Empirical modeling of air-to-water oxygen transfer in gravity sewers. *Water Environment Research*, **67**(6), 979–991.
- Lahav O., Sagiv A. and Friedler E. (2006). A different approach for predicting H₂S_(g) emission rates in gravity sewers. *Water Research*, **40**(2), 259–266.
- Liss P.S. and Slater P.G. (1974). Flux of gases across the air–sea interface. *Nature*, **247**, 181–184.
- Liu Y., Ni B-J., Guanigué R., Werner U., Sharma K., Yuan Z. (2015). Sulfide and methane production in sewer sediments. *Water Research*, **70**, 350-359.
- Liu Y., EvrenTugtas A., Sharma K.R., Ni B-J., Yuan Z. (2016). Sulfide and methane production in sewer sediments: Field survey and model evaluation. *Water Research*, **89**, 142-150.
- Nielsen P.H., Raunkjaer K., Norsker N.H., Jensen A. and Hvitved-Jacobsen T. (1992). Transformations of wastewater in sewer systems – A review. *Water Science and Technology*, **25**(6), 17-31
- Parkhurst J.D. and Pomeroy R.D. (1972). Oxygen absorption in streams. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*. **98**(SA1), 101–124.
- Perry R.H., Green D. (1985). *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 6th edition, McGraw Hill.
- Peyre–Lavigne M. (2014). *Transformations biologiques impliquées dans la dégradation des revêtements cimentaires en réseau d'assainissement: Application à la définition d'un test de résistance à la biodétérioration*. Thèse de doctorat, INSA Toulouse, Federal University of Toulouse-Midi-Pyrénées.
- Sharma K., Derlon N., Hu S., Yuan Z. (2014). Modeling the pH effects on sulfidogenesis in anaerobic sewer biofilm. *Water Research*, **49**, 175-185.
- Sinnott R.K. (2005). *Chemical Engineering Volume 6: Chemical engineering Design* 4th edition Elsevier (Amsterdam).
- US.Environmental Protection Agency (1974). *Process Design Manual for Sulfide Control in Sanitary Sewerage Systems*.US Environmental Protection Agency Technology Transfer Office, Washington, DC EPA, 625/1-74-005.
- Vasel J-L. (2003). *Aération naturelle dans les procédés d'épuration à biomasse fixée et les écosystèmes aquatiques*, in M. Roustan, «*Transfert gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*». LavoisierTec&Doc, Chapter 10, 445-488.
- Wilke, C. R. and Chang, P. (1955). Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions. *AIChE Journal*, **1**, 264.

Wu H. (1995). An issue on applications of a disk turbine for gaz-liquid mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 50(17), 2801-2811.

Yongsiri C., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2004a). Hydrogen sulfide emission in sewer networks: a two-phase modelling approach to the sulfur cycle. *Water Science and Technology*, 50(4), 161–168.

Yongsiri C., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2004b). Effect of temperature on air–water transfer of hydrogen sulfide. *Journal of Environmental Engineering*, 130(1), 104–109.

Yongsiri C., Vollertsen J., Rasmussen M. and Hvitved-Jacobsen T. (2004c). Air – Water Transfer of Hydrogen Sulfide: An Approach for Application in Sewer Networks. *Water Environment Research*, 76(1), 81-88.

3. Coupling experiments and CFD simulations to characterize gas – liquid oxygen mass transfer in a stirred tank

Lucie CARRERA¹, Fanny SPRINGER¹, Gislain LIPEME-KOUYI¹, Alejandro CLARO-BARRETO¹ and Pierre BUFFIERE^{1*}

1: Université de Lyon, INSA- Lyon, F-69621 Villeurbanne, France, Laboratory of Wastes Water Environment and Pollutions (DEEP)

*pierre.buffiere@insa-lyon.fr

ABSTRACT

The gas-liquid oxygen transfer is a crucial parameter in aerobic and microaerobic processes in sewer networks. The aim of this work was to establish a model between the oxygen transfer coefficient and the hydrodynamic conditions of the system. Since the mass transfer occurs at the interface, this work focused on the correlation between the measured mass transfer coefficient and the hydrodynamic conditions at the interface. In an experimental part, the hydraulic conditions were controlled through the stirring rate in the liquid phase [0-140] rpm. A conventional re-oxygenation technique was used to measure the global O₂ mass transfer coefficient (K_L). The correlation obtained with experimental results was:

$$K_L = 0.015 + 3.11 \times 10^{-16} N^{3.91} \text{ (with } K_L \text{ in m.h}^{-1} \text{ and N in rph).}$$

Numerical simulation was used to estimate the hydrodynamic parameters at the liquid/gas interface: from this CFD approach, local hydrodynamic conditions could be assessed, such as the local velocity fields. According to the simulation results, the average interfacial liquid velocity \bar{u}_l could be correlated to the mass transfer coefficient

$K_L = 0.015 + 1.35 \times 10^{-12} \bar{u}_l^{3.91}$. This study opens the possibility of extrapolating the liquid-gas mass transfer coefficient to other systems, providing that the hydrodynamic conditions at the interface are in the same range of values.

KEYWORDS: liquid-gas transfer coefficient; experimental measurement; hydrodynamic conditions; CFD simulation.

SYMBOLS:

a = ratio of water surface area to water volume (m^{-1})	u = flow velocity ($m.s^{-1}$)
$C_{A,L}$ = A concentration in the liquid phase ($g.m^{-3}$)	\bar{u}_l = the area weighted average interfacial liquid velocity ($m.h^{-1}$)
$C_{A,L,i}$ = A concentration in liquid phase at interface ($g.m^{-3}$)	u^* = friction velocity at the nearest wall ($m.s^{-1}$)
$C_{A,L}^*$ = A concentration in liquid phase at saturation ($g.m^{-3}$)	y = distance to the nearest wall (m)
C_μ = k- ϵ model constant (-)	y^+ = non dimensional wall distance for a wall bounded flow
d = stirrer diameter (m)	Z = water depth (mm)
d' = reactor diameter (m)	<u>Greek symbols</u>
d_m = hydraulic depth (m^{-1})	ϵ = turbulent energy dissipation ($m^2.s^{-3}$)
Fr = Froude number (-)	μ_L = viscosity of the continuous phase ($m^2.s^{-1}$)
g = gravitational constant = $9.81 m.s^{-2}$	ρ_L = density of the continuous phase ($kg.m^{-3}$)
$h' = h_{max}, h_{min}$ = maximal and minimal vortex depth (m)	ν = local kinematic viscosity of the fluid ($m^2.s^{-1}$)
I = turbulence intensity (%)	
k = turbulent kinetic energy ($m^2.s^{-2}$)	
K_L = overall liquid transfer rate coefficient ($m.h^{-1}$)	
k_L = mass transfer coefficient in the liquid ($m.h^{-1}$)	
N = stirring rate (rpm or rps or rph)	
N_A = mass flux ($g.h^{-1}.m^{-2}$)	
rpm = round per minute	
rps = round per second	
Re = Reynolds number agitation (-)	
R_h = hydraulic radius (m)	
s = slope ($m.m^{-1}$)	
t = time (s) ($t_0=0$)	

1. INTRODUCTION

The prediction of the mass transfer from gas to liquid phase is of decisive importance for the description of systems involving biological reactions. In wastewaters flowing in sewer pipes, biological reactions trigger the evolution of the liquid composition from domestic areas to wastewater treatment plants. The oxygen transfer is a crucial parameter for aerobic and anaerobic processes occurring in the whole sewer systems (liquid phase, biofilm, sediments). In sewer systems, the gas-liquid mass transfer governs the fate of other dissolved gases such as hydrogen sulfide (H₂S). This compound is undesirable since it engenders odor nuisance, toxicity and corrosion of sewer structures, which cost a lot for communities (USEPA, 1974; Nielsen *et al.*, 1992). A good understanding and modelling of the oxygen transfer is thus necessary to predict the anaerobic zones and the emission rates into the sewer gas phase (Lahav *et al.*, 2006; Carrera *et al.*, 2016a).

Three models may describe the gas-liquid mass transfer phenomenon: i) the two film theory (Lewis & Whitman, 1924); ii) the penetration theory (Higbie, 1935); and iii) the surface renewal theory (Danckwerts, 1951). Most O₂ transport models in literature are based on the two layer film model (Hvitved-Jacobsen, 2002; Lahav *et al.*, 2004, 2006). In this model, the liquid-gas phase transfer flux across the interface (N_A) is written as the product of a difference between concentrations in the liquid phase diffusion layer and the liquid-side mass transfer coefficient k_L (USEPA, 1974):

$$N_A = k_L a (C_{A,L} - C_{A,L,i}) \quad (1)$$

The main limitation of this model is that interfacial concentrations $C_{A,L,i}$ cannot be accurately and easily measured. Alternatively, the following relation is used:

$$N_A = K_L a (C_{A,L} - C_{A,L}^*) \quad (2)$$

In this expression, $C_{A,L}$ is the bulk concentration, $C_{A,L}^*$ is the saturation concentration, K_L is the global mass transfer coefficient and a is the volume interfacial area.

The liquid-gas mass flux N_A can be affected by physical and chemical conditions of the liquid (density, diffusivity, viscosity, pH, composition and temperature). The physical effects are mostly located in the $K_L a$ term. The flow conditions and the turbulence have a significant impact on the K_L value. Many research articles focused on the gas-liquid oxygen mass transfer

measurement and six empirical models appear as the most relevant to describe the gas-liquid oxygen transfer in sewers and open channel flows (Table 1). These models account for the global flow conditions, the slope, the pipe geometry and the turbulence via non dimensional numbers as the Froude and the Reynolds numbers.

Table 1. Empirical models for gas-water oxygen transfer

Authors	K_{La} expression	
Krenkel & Orlob (1962)	$7.235 (us)^{0.408} d_m^{-0.66}$	(3)
Owens <i>et al.</i> (1964)	$0.222 u^{0.67} d_m^{-1.85}$	(4)
Parkhurst & Pomeroy (1972)	$0.96(1+0.17 Fr^2)(su)^{3/8} d_m^{-1}$	(5)
Taghizadeh - Nasser (1986)	$0.4 u (d_m/R_h)^{0.613} d_m^{-1}$	(6)
Jensen (1995)	$0.86 (1+0.2 Fr^2)(su)^{3/8} d_m^{-1}$	(7)

Those empirical correlations involve overall (*i.e.* averaged) hydrodynamic parameters since the local values of the parameters are inaccessible with common metrology. They were calibrated on the range of values of the investigated experimental conditions.

From hydrodynamic simulations, the hydrodynamic parameters at the interface can be deduced. Computational Fluid Dynamics (CFD) method was indeed previously adopted to capture detailed information about hydrodynamics in stirred tanks with a Rushton disk impeller (Coroneo *et al.*, 2011; Taghavi *et al.*, 2011). CFD approach is usually used to predict: i) flow field, ii) the local and total power consumption (Taghavi *et al.*, 2011), iii) mean velocity components, iv) mixing time, v) turbulent kinetic energy and vi) turbulent dissipation rate. In a batch reactor with six-bladed Rushton turbine, Javed *et al.* (2006) investigated the general mixing pattern and the turbulent flow fields in the reactor. Coroneo *et al.* (2011) have studied a liquid phase stirred tank via global parameters (mean velocity, turbulent dissipation rate and homogenization) and the effect of mesh size and discretization schemes on these parameters. The vessel was modeled with a standard $k-\epsilon$ model.

However, this methodology was mostly applied on aerated tanks (Petitti *et al.*, 2013; Yang & Mao, 2014), rarely in other systems and never at the interface where the mass transfer occurs (Yang & Mao, 2014). Most studies on numerical simulation of flow in gas-liquid stirred tanks involve air bubbling and assume uniform, mono-dispersed bubbles throughout the tank

(Sokolichin *et al.*, 2004; Sun *et al.*, 2006; Wang & Mao, 2006). Sun *et al.* (2006) and Wang & Mao (2006) used a k - ϵ turbulence model without a complete success in predicting the two-phase flow.

This paper aims at investigating the influence of the hydraulic conditions on the gas liquid mass transfer coefficient at the interface of a stirred reactor. The objective was to correlate the liquid-gas mass transfer coefficient with local parameters describing the hydrodynamic conditions at the liquid-gas interface. For this purpose, a methodology coupling experimental tests and numerical modeling was used. The experiments enabled the mean overall mass transfer coefficient to be measured in the lab-scale system. The numerical results provided the local description of the turbulence at the gas-liquid interface. Both tools permitted to link the transfer coefficient with the local description of turbulence and enabled to achieve the objective of this work.

The perspectives of this work are to make the estimation of the oxygen transfer mass coefficients possible in systems of different geometries, so as to predict mass transfer coefficients and anaerobic zones in various experimental conditions.

The investigated system was a small scale liquid reactor, open to atmosphere, where all physical, chemical and hydrodynamic conditions were controlled.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Experiments

2.1.1. Experimental setup and hydraulic conditions

The experiments were performed in a poly-methyl-methacrylate vessel under controlled conditions (pH, temperature) (Figure 1). The 8 L reactor, with an inner diameter of 190 mm and a total height of 260 mm was filled with clear water up to a 210 mm height. The temperature ($20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$) was regulated by water circulation in a water jacket. Stirring was ensured by a Rushton turbine with a 100 mm diameter (d), made of 4 symmetric blades of 45 mm width and 30 mm height. The experimental stirring velocity N was set between 50 and 140 rpm, equivalent to [3,000 - 8,400] rph, [0.83 - 2.33] rps and controlled by a tachymeter (DT-2234B Photo Tachometer with a 0.05%+1 digit accuracy). This range of values for the stirring velocity corresponded to Reynolds numbers [8,333-23,333] and Froude

numbers [0.007-0.015] (Equations 8 and 9). Those mixing conditions were chosen to fall in the turbulent flow regime, which intensifies the mass transfer (Table 2).

$$\text{Froude number } Fr = \frac{dN^2}{g} \quad (8)$$

$$\text{Reynolds number: } Re = \frac{\rho_L N d^2}{\mu_L} \quad (9)$$

In these equations, N is the stirring velocity (rps), g the standard gravity (9.81 m.s^{-2}), μ_L the water viscosity (Pa.s^{-1}) and ρ_L the density (kg.m^{-3}). The experimented hydraulic conditions are summarized in Table 2. The system was considered as laminar when $Re < 10$ and fully turbulent when $Re > 10,000$ (Sinnott, 2005). The vessel had an interfacial area to volume between 4.73 and 5.11 m^{-1} depending on the surface deformation, which was accounted for by considering the shape of the vortex as a truncated cone.

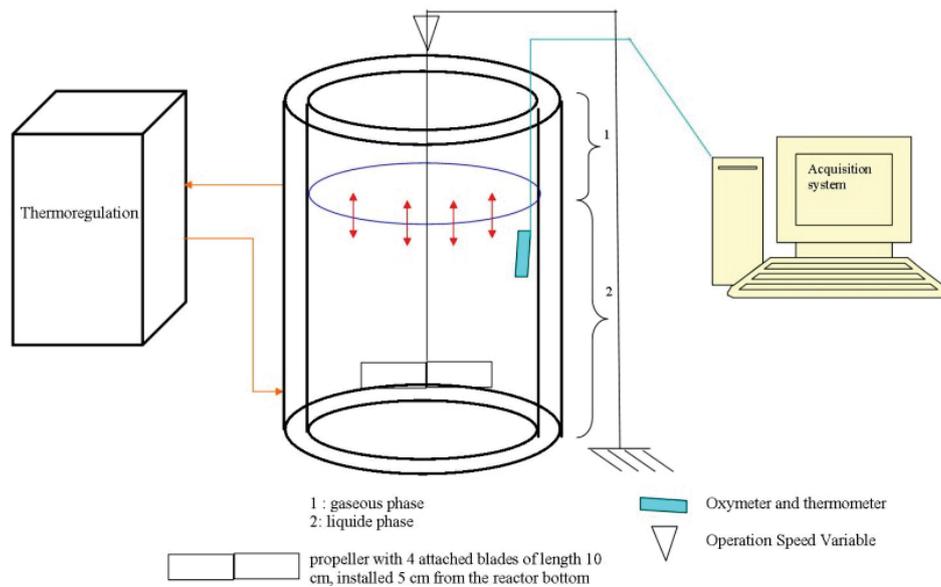


Figure 1. Experimental device

Table 2. Range of experimental conditions (Froude number, Reynolds mixing number and interface surface)

<i>N</i> (rpm)	<i>Fr</i> (-)	<i>Re</i> (-)	<i>a</i> ($m^2.m^{-3}$)
50	0.007	8,333	4.730
80	0.018	13,333	4.748
100	0.028	16,667	4.829
120	0.041	20,000	4.943
140	0.055	23,333	5.107

Two oximeters were installed 60 mm under the liquid/gas interface (Mettler Toledo easySense O₂ 21 Oxygen Sensor) to measure the evolution of the dissolved oxygen in the liquid bulk, so as to follow the transfer process.

2.1.2. Experimental Procedure

The measurement of the O₂ mass transfer coefficient was based on the conventional re-oxygenation method (ASCE, 1991, Capela *et al.*, 2004). The experimental procedure consisted in suppressing the O₂ content in the liquid phase by adding an amount of sulfite (Na₂SO₃, CAS 7757-83-7) and 1 mg/L of cobalt as a catalyzer (CoSO₄, CAS 10026-24-1). When all sulfite was consumed, mass transfer between the gas phase and the liquid phase occurred and the O₂ concentration increased in the liquid phase since the reactor headspace was opened to atmosphere. During the reaeration, the oxygen concentration was measured every 5 seconds. The measurement was performed until the dissolved O₂ concentration of 7 mg/L was reached in the liquid phase.

2.2. Numerical approach

2.2.1. CFD Modelling procedure

CFD codes are structured around the numerical algorithms that can tackle fluid flow problems. The governing equations of fluid represent mathematical statements of the conservation laws of physics: the fluid mass conservation, the equality of the rate of change in momentum with the sum of the forces on a fluid particle and the first law of thermodynamics. Numerical simulations were performed with a finite-volume code by means of Fluent™ v.14 CFD software. A two-fluid model with the Volume of fluid (VOF) and k - ϵ -RNG

(renormalization group) options were chosen to simulate the gas-liquid turbulence in the reactor. The k - ε -RNG model is based on transport equations for the turbulent kinetic energy k and its dissipation rate ε and includes the effect of swirl on turbulence. This model has already been employed to simulate multiphase flows (Paul *et al.* 2004). It was chosen as a good compromise between the predictive accuracy and the computational economy.

In the reactor, the wall boundary conditions were imposed by means of the wall function. The velocity profile close to the wall follows a logarithmic law.

2.2.2. Computational strategy

In this study the inner-outer approach was selected. According to Daskopoulos & Harris (1996) and Brucato *et al.* (1994), the whole reactor was divided into two partly overlapping zones (Figure 2). The first one is the inner domain or impeller region, where initial conditions were imposed for the blades, and the second one is the outer domain.

The rotating parts of the stirrer were modeled and designed via the curvature correction option. For an unbaffled stirred tank, a suitable rotating reference frame is useful to represent the impeller rotation.

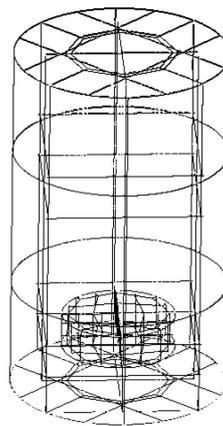


Figure 2. Whole vessel simulated geometry

In order to solve the closed set of governing equations, it was necessary to specify appropriate boundary conditions: i) the stirrer and the reactor were defined as walls and ii) the free surface was described with the atmosphere pressure. The initial conditions were the turbulent kinetic energy k , the dissipation rate ε and the stirring rate. k and ε at the liquid/gas interface were computed as follows:

$$k = \frac{3}{2}(u \times I)^2 \quad (10)$$

$$\varepsilon = C_\mu^{\frac{3}{4}} \frac{k^{\frac{3}{2}}}{d^3}, \quad (11)$$

with $I = 0.05$, $C_\mu = 0.09$ and $d = 0.19$ m

The SIMPLE algorithm was used to solve the pressure velocity coupling field from the continuity equation (Sun *et al.*, 2006; Patankar, 1980). The spatial discretization followed these settings: gradient with least squared cells, pressure with weighted body force and volume fraction, turbulent kinetic energy and turbulent dissipation rate with a second order upwind scheme. This scheme has to be validated before running the algorithm calculations.

2.2.3. Parameters used for simulation validation

In any turbulence model, the y^+ dimensionless number has first to be validated, with or without wall function. This variable takes into account the flow velocity and the turbulent quantities at the nodes adjacent to the solid wall. The y^+ value was calculated via the following equation:

$$y^+ = \frac{u^* y}{\nu} \quad (12)$$

Rodi (2000) recommended y^+ values ranging between 20 and 100. The mesh was designed so as y^+ falls in this range of values.

The next criterion was the comparison of the experimental free surface deformation (vortex) with the numerical description of the interface. The interface was numerically identified as the location where the liquid volume fraction was equal to 0.5. Then, the vortex depth was calculated from the modeling results with the difference between the maximum height h_{max} and the minimum height h_{min} of the interface. The numerical and experimentally measured depths of the vortex were compared. A difference inferior to 15% validated our modeling results. Otherwise, the mesh was rearranged and refined, in agreement with an acceptable value of y^+ .

2.3. Extraction of the simulation results

The numerical model was simulated in steady flow with a RANS turbulence model. Numerically, the local velocities are calculated on each center of the grid cells. The mean

value of the local velocity may therefore be biased by the number of nodes describing the interface, designed by the grid construction itself. Therefore, the values of the local velocity were weighted with the mesh surface to avoid any discrepancy due to the mesh design. This procedure was used to calculate an average area-weighted interface velocity.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Validity of the simulation results

3.1.1. Mesh validation

Three meshes were tested to improve the grid quality and to check that the modeling results were independent of the grid construction (Celik *et al.* 2008). The grids were successively built with a constant refinement ratio of 1.5 in each dimension. The mesh was refined near the impeller blades, at the liquid-gas interface and at the reactor walls (Figure 3). The mesh quality was specified by an aspect ratio of 22 and an orthogonal quality of 0.69 (Hirsch & Tartinville, 2009). The total 8 L tank was meshed with 4.1×10^5 hexahedral elements. The O-grid mesh type chosen to model the reactor is presented in Figure 3. For this grid, the mean y^+ value was found between 24.98 and 61.65, which is satisfactory for the description of hydrodynamic conditions close to the reactor walls.

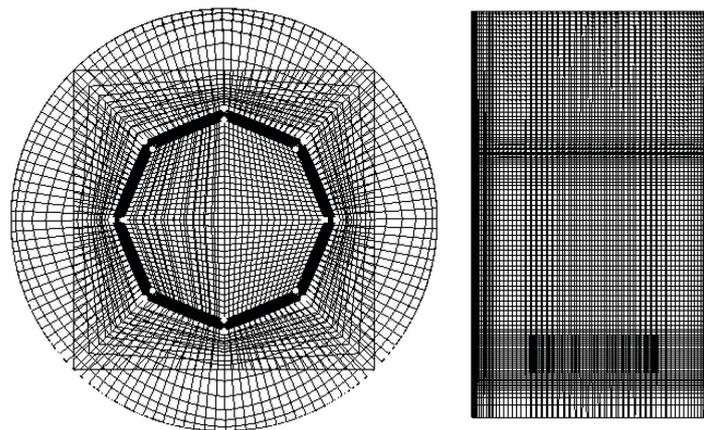
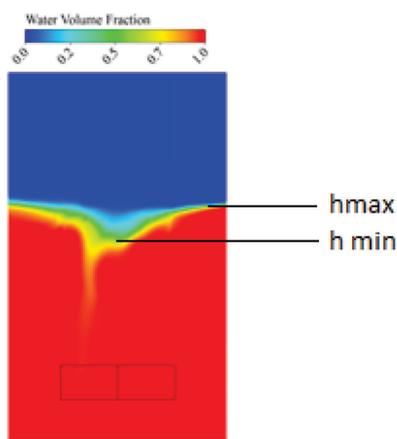


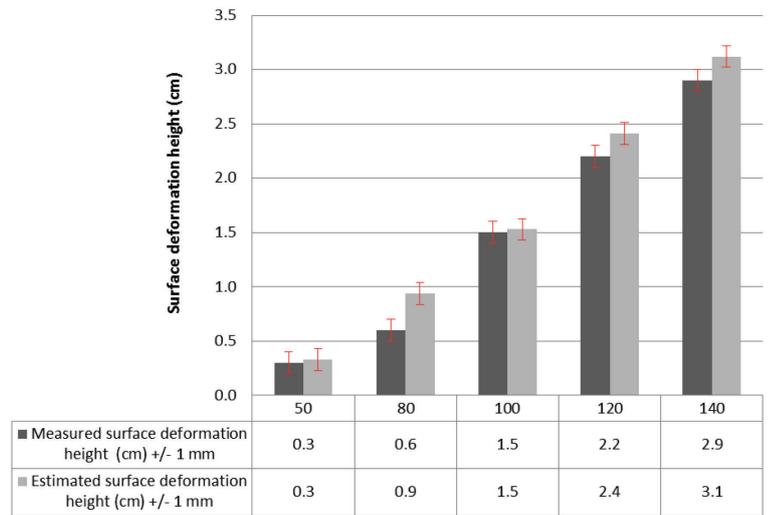
Figure 3. Computational grid used for the simulations (bottom view at left and lateral view at right).

3.1.2. Modeling results validation

The experimental and numerical surface deformation depth are shown on Figure 4. The difference between simulations and experiments varies between 0% and 6%, except for one value (50%). The exception of 50% was calculated at 80 rpm. The simulation overestimated the surface deformation height. However, the experimental surface deformation was low at those velocities so the experimental measurement error was high. The simulations were thus considered acceptable. Numerically, the deformation of the interface shape became obvious from 100 rpm (results not shown).



(a)



(b)

Figure 4. Snapshot of the interface deformation (a) and model validation using vortex depth (b)

3.2. Simulation Results

3.2.1. Liquid phase mixing

The dynamic behavior of the liquid phase can be visualized from the modeling descriptions of the reactor transverse sections, as shown in Figure 5. The overall flow patterns, *i.e.* the velocity fields, the presence of vortices, recirculation zones and dead zones were examined.

Three turbulent zones were observed in the tank, between the two impellers and between the upper impeller and the interface. Liquid recirculation was observed not only in regions near the walls, but also in areas near the bottom.

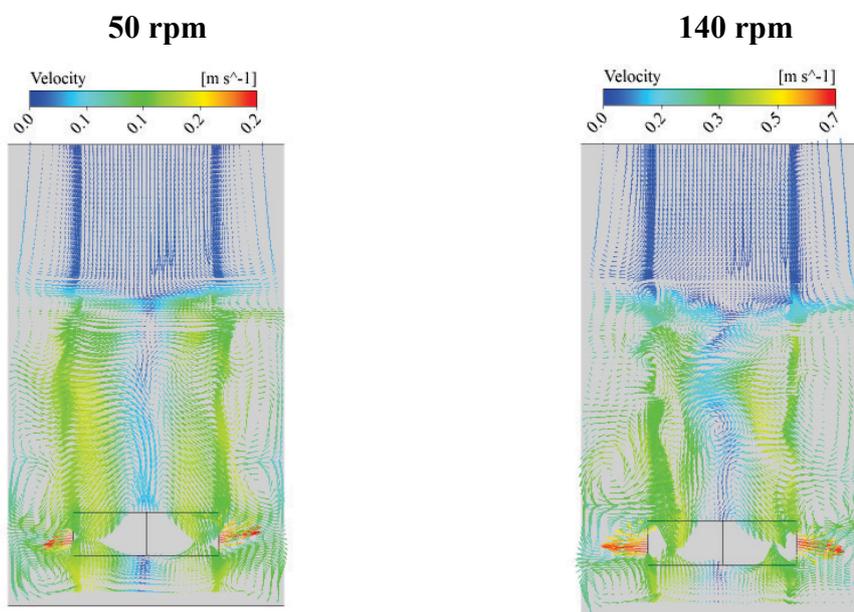


Figure 5. Velocity fields at 50 rpm and 140 rpm stirring rates (median transverse section)

With the increase in the impeller speed, the velocity near the wall also increased. The lowest local velocity values were located above the impellers. These zones represented a negligible volume of the reactor.

No dead volume was identified, and the velocity fields evidenced a homogeneous mixing in the tank. Therefore, the system description is consistent with basic assumptions for mass transfer measurement (homogeneous concentration in the liquid phase); in other words, the mixing time in the liquid phase was low enough to be considered as negligible compared to the minimal time taken by the oxygen to transfer from the interface to the liquid medium. For the lowest stirring velocity (50 rpm), local velocities ranged between 0.001 and 0.288 $m \cdot s^{-1}$ (mean value 0.123 $m \cdot s^{-1}$ and area weighted velocity 0.117 $m \cdot s^{-1}$). For the highest stirring velocity (140 rpm), local velocities were modeled in the range of values [0.002 - 0.804] $m \cdot s^{-1}$ (mean value of 0.344 $m \cdot s^{-1}$ and an area weighted mean velocity of 0.329 $m \cdot s^{-1}$).

3.2.2. Hydrodynamic conditions at the interface

Figure 6 represents the velocity fields at the liquid gas interface. The upper parts of the figure represent the velocity fields at the liquid-gas interface from a transverse section at 50 rpm (a) and 140 rpm (b). The lower snapshots represent the velocity fields at the liquid-gas interface from the top. For the lowest experimented stirring rate ((c) section, Figure 6), velocity vectors were dramatically different around the physical boundaries of the four blades from elsewhere: the highest local values were observed in the immediate surroundings of the impeller blades. This observation emphasizes the need for a mesh refinement near the boundaries of the blades, especially for low mixing conditions.

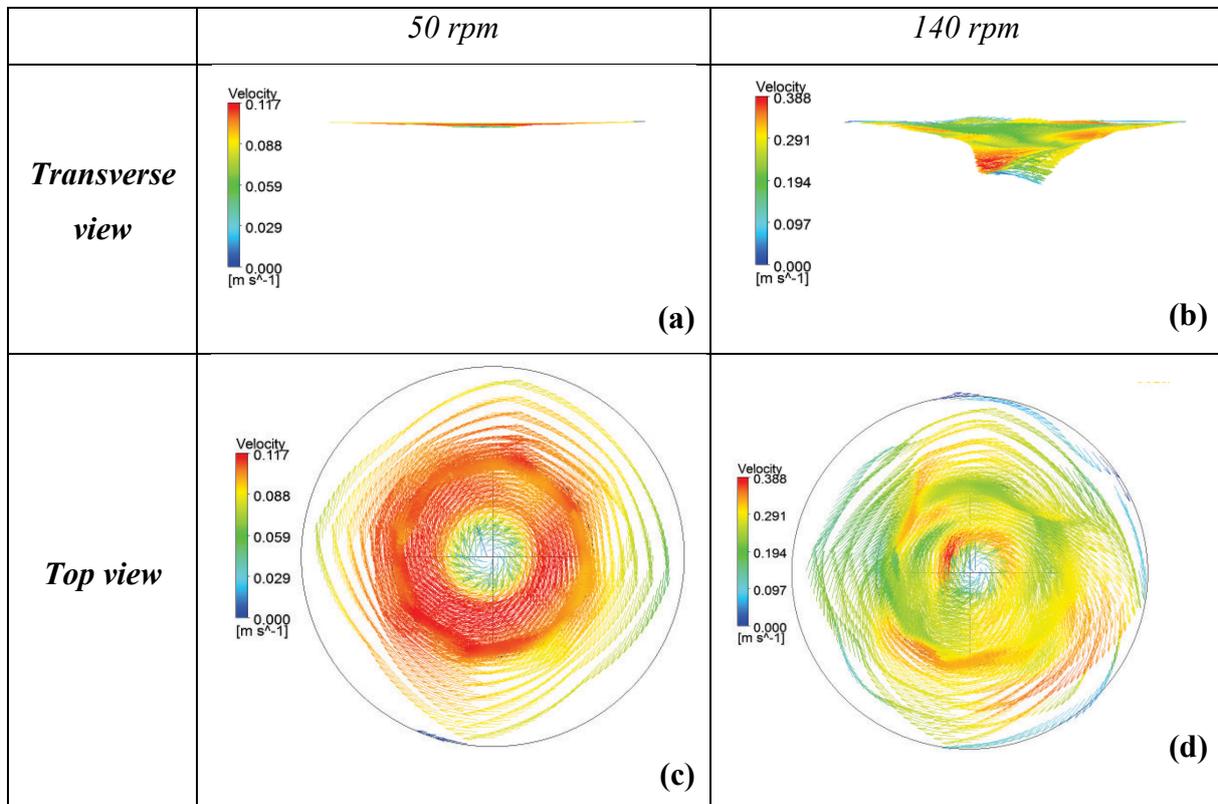


Figure 6. Velocity fields on the interface plane

The weighted, averaged, minimal and maximal velocities were extracted from the numerical results. For the lowest stirring velocity (50 rpm), the local velocities ranged between 0.009 and 0.118 $m \cdot s^{-1}$ (mean value 0.103 $m \cdot s^{-1}$). For the highest stirring velocity (140 rpm), the local

velocities were modeled in the range of values [0.009 - 0.418] $m.s^{-1}$ (mean value 0.273 $m.s^{-1}$). The lowest velocities were located in the boundary layer close to the reactor wall. The local velocity increased progressively from the wall to the inner part of the reactor (Figure 7) and sharply decreased near the stirring shaft.

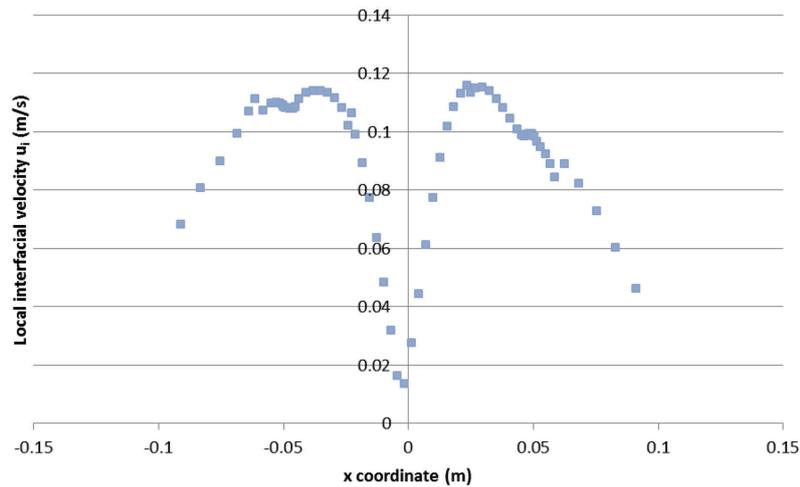


Figure 7. Local interface velocity \bar{u}_i as a function of x coordinate (plane $z=0$) for a stirring rate of 50 rpm

As expected, the mean velocities modeled in the cross-section in the liquid film ($z = 210$ mm) increased with the stirring rate. This increase tends to make the velocity field in the liquid film more homogeneous ((d) section, Figure 6). Figure 8 plots the area weighted local velocity at the interface versus the stirring rate. The mean velocity modeled in the liquid film was found proportional to the stirring rate with a good accuracy ($r^2=0.97$) according to Equation (13):

$$\bar{u}_i = 0.1175 N \quad (r^2 = 0.98), \text{ with } \bar{u}_i \text{ in } m.h^{-1} \text{ and } N \text{ in } rph \quad (13)$$

This correlation was fully dependent on the experimental set-up, therefore the extrapolation to other systems is impossible.

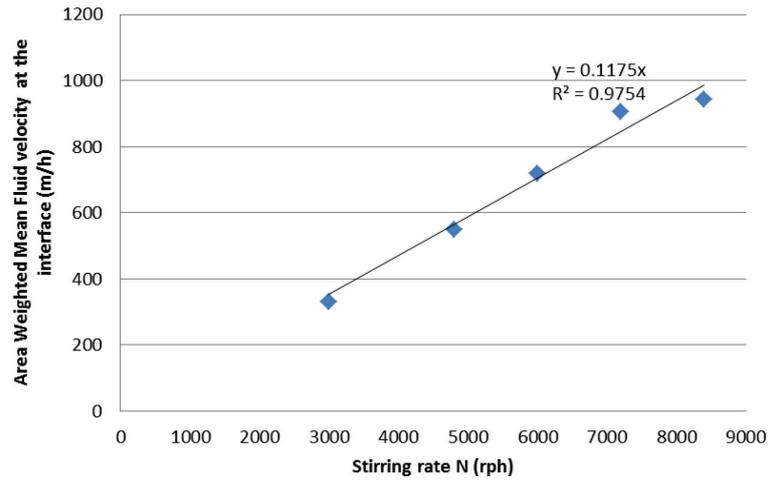


Figure 8. Interfacial mean weighted fluid velocity \bar{u}_i ($m \cdot h^{-1}$) versus the stirring rate (rph).

The following step was then to integrate those results to the experimental measurements of K_L through the interface, with the purpose of refining the obtained correlations with the local conditions in the liquid film.

3.3. K_L experimental results and final modeling

The calculated values of K_L were plotted versus the stirring velocity (rph) (Figure 9).

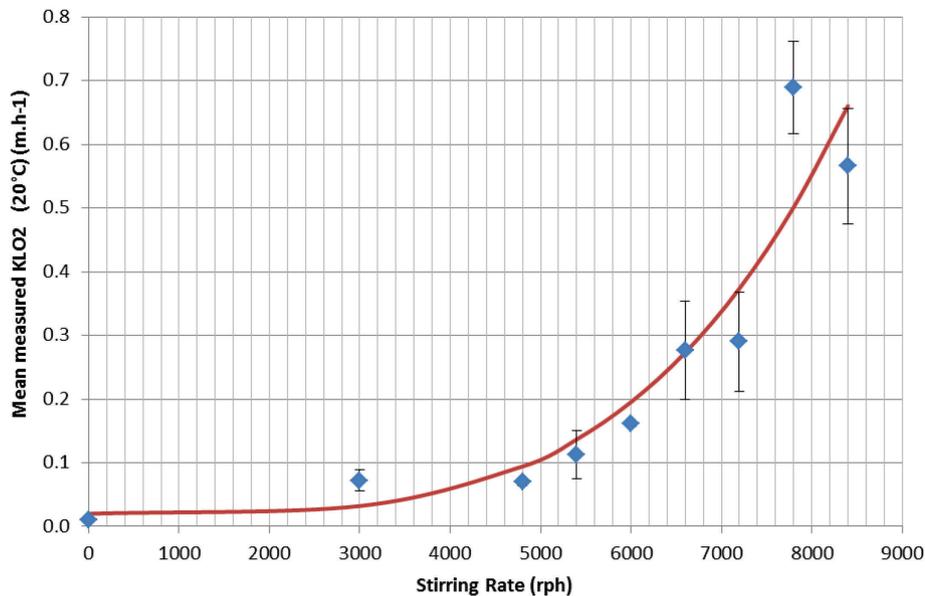


Figure 9. K_{L,O_2} with the stirring rate [0 – 8,000] rph

The oxygen transfer rate obviously increased with the stirring rate. In the investigated experimental conditions, the oxygen global transfer coefficient varied between 0.008 (50 rpm) and 0.620 $m \cdot h^{-1}$ (140 rpm).

A mean trend curve was represented with the least square method. This modeling characteristic was well modeled with an exponential mathematic form (Equation 14):

$$K_L = 0.015 + 3.11 \times 10^{-16} N^{3.91} \quad (r^2 = 0.95), \text{ with } N \text{ in rph} \quad (14)$$

The mass transfer coefficient was found exponentially depending on the stirring velocity. An increase in the experimental values of K_L indeed came with an increase in the turbulence level in the liquid film, which enhances the O_2 renewal rate near the interface and reduces the boundary layer. An exponential shape was formerly mentioned in literature for the impact of hydrodynamic conditions on the measured mass transfer coefficients (Table 1) (Vasel, 2003; Lahav *et al.*, 2006). Lahav *et al.* (2006) found that the mass transfer coefficient was proportional to the velocity gradient in a sewer pipe. In a stirred reactor, the velocity gradient is proportional to $N^{3/2}$ in turbulent flow. However these previous correlations were developed with global parameters.

The experimental approach was then completed with the numerical results. Merging Equations 13 and 14 with the Equation 15 enables the oxygen transfer coefficient to be expressed as a function of the flow conditions at the interface:

$$K_L = 0.015 + 1.35 \times 10^{-12} \bar{u}_l^{3.91}, \text{ with } \bar{u}_l \text{ in } m \cdot h^{-1} \quad (15)$$

These results make the estimation of the oxygen transfer mass coefficients possible in systems of different geometries, provided that the hydrodynamic conditions are in the same range of values and provided that local turbulent conditions are accessible with numerical modeling tools as CFD.

4. CONCLUSION

Advanced numerical modelling techniques based on computational fluid Dynamics (CFD) was achieved to get more insight into the complex hydrodynamics and complete our empirical correlation with local numerical data. In the present work, experimental tests were coupled to numerical modelling to establish a correlation between the mass transfer coefficient and the average fluid velocity at the liquid-gas interface. The experiments were performed in a 8 L tank with controlled conditions as temperature and turbulence through stirring velocity. The

system was numerically described by a convenient grid and an improved mesh. Then, CFD simulations enabled the local turbulent conditions at the liquid-gas interface to be examined. These data were included in the experimental correlations expressing the mass transfer coefficients as a function of the mixing conditions in the liquid phase. The results of this study show the possibility to estimate the liquid/gas mass transfer coefficient from the local turbulence conditions. The established correlation is considered to be valid at any scale in the range of values of the investigated hydrodynamic conditions:

$$K_{L,O_2} = 0.015 + 1.35 \times 10^{-12} \bar{u}_t^{3.91}.$$

The perspectives of this work are to widespread the hydrodynamic conditions within which the correlations is valid and check the accuracy of these correlations at bigger scale. In real systems such as sewer networks, the validity of those correlations would make the presence of anaerobic zones or the H₂S mass transfer fluxes more easily predictable.

5. REFERENCE

American Society of Civil Engineers (1991). *ASCE Standard measurement of oxygen transfer in clean water*, New York.

Brucato A., Ciofalo M., Grisafi F., Micale G. (1994). Complete numerical solution of flow fields in baffled stirred vessels: The inner- outer approach. *Proceeding of 8th European conference on mixing*, 155-162, Cambridge, UK.

Capela S., Gillot S., Héduit A. (2004). Comparison of oxygen transfer measurement methods under process conditions. *Water Environment Research*, 76(2), 183-188.

Carrera L., Springer F., Lipeme - Kouyi G., Buffiere P. (2016a). A review of sulfide emissions in sewer networks: overall approach and systemic modelling. *Water Science & Technology*, 73(6), 1231-42.

Celik I.B., Ghia U., Roache P.J., Freitas C.J., Coleman H., Raad P.E. (2008). Procedure for Estimation and Reporting of Uncertainty Due to Discretization in CFD Applications. *Journal of Fluids Engineering*, 130(7), 078001-4.

- Coroneo M., Montante G., Paglianti A., Magelli F. (2011). CFD prediction of fluid flow and mixing in stirred tanks: Numerical issues about the RANS simulation. *Computers and Chemical engineering*, 35(2011), 1989-1968.
- Danckwerts, P.V. (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 1460–1467.
- Daskopoulos P. and Harris C.K. (1996). Three dimensional CFD simulations of turbulent flow in baffled stirred tanks: An assessment of the current position. *I.Chem.I.Symposium Series*, 140, 1-113.
- Higbie, R. (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 31, 364–389.
- Hirsch C. and Tartinville B. (2009). Reynolds-Average Navier-Stokes modelling for industrial applications and some challenging issues. *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, 23(4), 295-303.
- Hvitved Jacobsen T. (2002). *Sewer Processes- microbial and chemical processes engineering of sewer networks*. 1st ed.; CRC Press; Boca Raton, Florida.
- Javed K.H., Mahmud T., Zhu J.M. (2006). Numerical simulation of turbulent batch mixing in a vessel agitated by a Rushton turbine. *Chemical Engineering and Processing*, 45 (2009), 99-112.
- Jensen N.A. (1995). Empirical modeling of air-to-water oxygen transfer in gravity sewers. *Water Environment Research*, 67(6), 979–991.
- Krenkel P. and Orlob G.T. (1962). Turbulent diffusion and the reaeration coefficient. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, 88(2), 53-83.
- Lahav O., Lu Y., Shavit U. and Loewenthal R. (2004). Modeling hydrogen sulphide emission rates in gravity sewage collection systems. *Journal of Environmental Engineering*, 130(11), 1382-1389.
- Lahav O., Sagiv A. and Friedler E. (2006). A different approach for predicting $H_2S_{(g)}$ emission rates in gravity sewers. *Water Research*, 40(2), 259–266.

- Lewis W.K. and Whitman W.G. (1924). Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(12), 1215–1220.
- Nielsen P.H., Raunkjaer K., Norsker N.H., Jensen A. and Hvitved-Jacobsen T. (1992). Transformations of wastewater in sewer systems – A review. *Water Science and Technology*, 25(6), 17-31.
- Owens M., Edwards E.W. and Gibbs J.W. (1964). Some reaeration studies in streams. *International Journal of Air Pollution*, 8, 469-486.
- Parkhurst J.D. and Pomeroy R.D. (1972). Oxygen absorption in streams. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, 98(SA1), 101–124.
- Patankar S.V. (1980). *Numerical heat transfer and fluid flow*. New York: McGraw-Hill.
- Paul E, Atiemo-Obeng A., Kresta S. (2004). *Handbook of industrial mixing: Science and Practice*. New York: John Wiley.
- Pettiti M., Vanni M., Marchisio D.L., Buffo A. Podenzani F. (2013). Simulation of coalescence, break-up and mass transfer in gas-liquid stirred tank with CQMOM. *Chemical Engineering Journal*, 228(2013), 1182-1194.
- Rodi W. (2000). *Turbulence Models and their Application in Hydraulics: A state-of-the-art review*. Edition Taylor and Francis, Third edition, 104.
- Sinnott R.K. (2005). *Chemical Engineering Volume 6: Chemical engineering Design*. 4th edition Elsevier (Amsterdam).
- Sokolichin A, Eigenberger G. Lapin A. (2004). Simulation of buoyancy driven bubbly flow: Established simplifications and open questions. *AIChE Journal*., 50(1), 24-45.
- Sun, H., Mao, Z. S. and Yu, G. (2006). Experimental and numerical study of gas hold-up in surface aerated stirred tanks. *Chemical Engineering Science*, 61, 4098–4110.
- Taghavi M., Zadghaffari R., Moghaddas J., Moghaddas Y. (2011). Experimental and CFD investigation of power consumption in a dual Rushton turbine stirred tank. *Chemical engineering research and design*, 89(2011), 280-290.

Taghizadeh-Nasser M. (1986). Gas-liquid mass transfer in sewers (in Swedish); Materieöverföring gas- vätska I avloppsledning, Chalmers TeckniskaHögskola, Göteborg, Publikation, 3:86 (Licentiatuppsats).

US.Environmental Protection Agency. (1974). *Process Design Manual for Sulfide Control in Sanitary Sewerage Systems*. US Environmental Protection Agency Technology Transfer Office, Washington, DC EPA, 625/1-74-005.

Vasel J-L. (2003). *Aération naturelle dans les procédés d'épuration à biomasse fixée et les écosystèmes aquatiques*, in M. Roustan, « *Transfert gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux* », Lavoisier Tec&Doc, 10, 445-488.

Wang W.J., Mao Z.S. (2006). Experimental and numerical investigation on gas holdup and flooding in an aerated stirred tank with Rushton impeller. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(3), 1141-1151.

Yang C. and Mao Z.S. (2014). *Numerical Simulation of multiphase reactors with continuous liquid phase*. Chemical Industry Press, 1rd edition Elsevier, Oxford, UK.

4. Conclusion générale sur le Chapitre 3

Le transfert étant un phénomène de surface, nous avons choisi d'étudier ses caractéristiques en fonction des conditions hydrauliques à l'interface liquide /gaz. Pour cela, deux approches, i.e. expérimentale et numérique, ont été menées. L'approche expérimentale a permis de mesurer des coefficients de transfert selon des paramètres globaux qui pouvaient être fixés, tandis que la simulation numérique a permis d'accéder aux données locales à l'interface et de les corrélérer ensuite aux données globales du système et *in fine* au coefficient de transfert mesuré. Les corrélations présentées dans la **Figure 3-16** sont dépendantes d'un seul paramètre, qui est la vitesse de mélange ou la vitesse à l'interface. L'avantage direct est de simplifier l'application de ces dites corrélations. Toutefois, l'inconvénient principal d'une corrélation à un seul paramètre est le souci d'applicabilité. Par conséquent, il serait important d'élargir les conditions opératoires et tester une plus grande gamme de vitesses à l'interface.

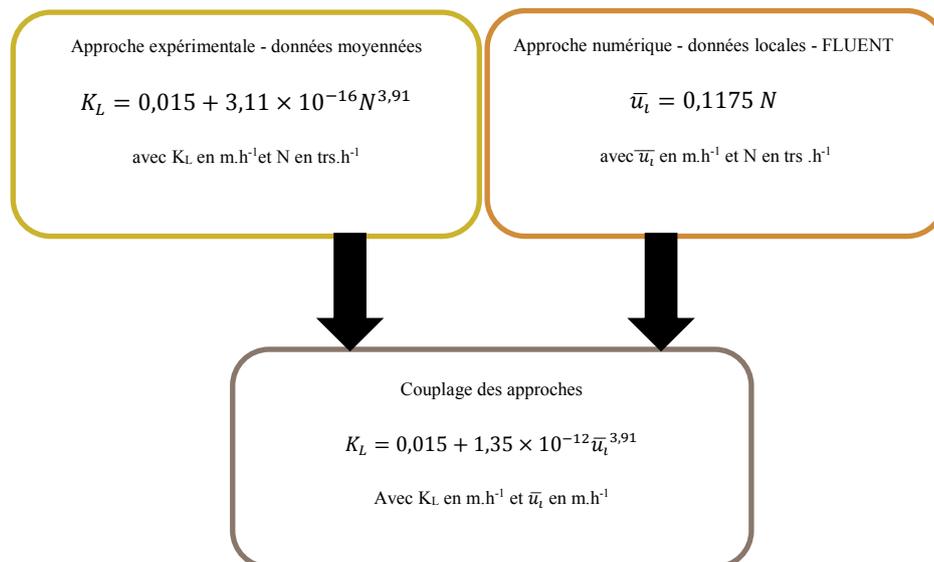


Figure 3-16. Schéma récapitulatif de la démarche et corrélations obtenues

Tout d'abord, les deux approches montrent une influence évidente de la turbulence sur le coefficient de transfert, à l'échelle globale avec la vitesse de rotation ou à l'échelle locale avec la vitesse moyennée pondérée à l'interface. Il a été montré une dépendance exponentielle du coefficient de transfert à la turbulence du milieu. Enfin, grâce à la simulation numérique, le coefficient de transfert de l'oxygène a pu être relié aux conditions interfaciales via l'équation

suivante : $K_{L,O_2} = 0.015 + 1,35 \times 10^{-12} \overline{u}_t^{3,91}$ (1) provenant du couplage des approches et détaillé dans l'article : "Coupling experiments and CFD simulations to characterize gas – liquid oxygen mass transfer in a stirred tank ". De plus, l'effet de la vitesse de rotation sur le transfert de masse a été comparé pour l'oxygène et le sulfure d'hydrogène. Le ratio des coefficients de transfert du sulfure d'hydrogène et de l'oxygène a été trouvé égal à $\frac{K_{L,H_2S}}{K_{L,O_2}} = 0,64 \pm 0,24$. Ce ratio est indépendant des conditions de turbulence. Par conséquent, il est possible d'estimer le coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène à partir de celui de l'oxygène dans les mêmes conditions.

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus sur un système à échelle réelle, en appliquant la même méthodologie du couplage de l'approche expérimentale avec l'approche numérique. L'Equation (1) sera ensuite appliquée sur ce système réel et comparée aux valeurs expérimentales (Chapitre 5).

CHAPITRE 4. INFLUENCE DE LA VITESSE DE L'AIR ET DE L'EAU SUR LA RÉOXYGÉNATION EN CONDUITE GRAVITAIRE

1. Introduction

Les objectifs communs aux deux échelles étudiées sont : i) d'approfondir l'étude de l'influence des paramètres hydrauliques et aérauliques sur le transfert de masse du sulfure d'hydrogène et, ii) de parvenir à une compréhension et une modélisation systémiques du phénomène. Pour corréliser le coefficient de transfert aux conditions locales à l'interface, il a été choisi d'adopter la même stratégie de couplage des approches expérimentale et numérique.

À la lumière de l'étude bibliographique et du travail effectué sur le réacteur, le coefficient de transfert semble croître exponentiellement avec la turbulence. Après avoir rappelé quelques éléments de théorie sur la caractérisation hydraulique d'un écoulement à surface libre, une partie sera consacrée à la caractérisation hydraulique de l'écoulement au sein de la conduite expérimentale, en fonction des débits choisis. La gamme de vitesse souhaitée est entre 0,1 et 1,0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, dans le but d'avoir des conditions réalistes et de tester une large gamme de valeurs. L'exploitation des simulations numériques des mêmes écoulements permettra d'extraire des grandeurs liées à la turbulence qui ne pourront pas être mesurées sur pilote. Le paramètre déterminant est le temps de séjour, car, ce dernier doit être assez long afin de pouvoir mesurer un transfert d'oxygène sur la longueur impartie. Les expériences ont donc pour but de mesurer des flux d'oxygène à travers l'interface eau-air en sélectionnant des vitesses d'écoulement inférieures à 1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et d'en déduire la valeur du coefficient de transfert afin de pouvoir les lier, aux conditions globales d'écoulement.

La seconde partie de ce chapitre s'intéresse à l'impact des conditions hydrauliques globales sur le coefficient de transfert du dioxygène dans la conduite gravitaire. A partir de la relation liant le coefficient de transfert de l'oxygène et du sulfure d'hydrogène établie dans le système expérimental du réacteur (Chapitre 4 partie 3), il devient possible d'estimer le coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène dans les mêmes conditions. Enfin, la dernière

partie approfondit l'effet de l'aérodynamique sur le coefficient de transfert de l'oxygène (Chapitre 4 partie 4).

2. Caractérisation hydraulique d'un écoulement gravitaire

2.1. Notions de base des écoulements à surface libre

2.1.1. Caractéristiques hydrauliques

Un écoulement à surface libre désigne un écoulement où la pression à la surface de l'eau est équivalente à la pression atmosphérique. Ainsi, les écoulements dans les canaux naturels (rivière) et artificiels (irrigation, assainissement) sont, dans la plupart des cas, des écoulements à surface libre.

2.1.1.1. Les paramètres géométriques

Définitions des paramètres géométriques :

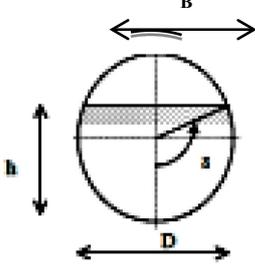
Pour les canaux ou les canalisations dont l'écoulement est à surface libre, les grandeurs géométriques les plus utilisées pour décrire l'écoulement sont :

- la surface mouillée S : portion occupée par le fluide dans la section droite du canal ;
- le périmètre mouillé P' : longueur de la ligne de contact entre la surface mouillée et les parois de la section ;
- le rayon hydraulique R_h : rapport entre section mouillée et périmètre mouillé ;
- la largeur superficielle ou largeur au miroir B : largeur du canal au niveau de la surface libre ;
- la profondeur hydraulique d_m ou diamètre hydraulique D_m : rapport entre la surface mouillée S et la largeur au miroir B ;
- la pente s : inclinaison du terrain d'écoulement, exprimée en hauteur de dénivelé par distance linéaire projetée (dans la même unité);
- le rapport d'aspect : rapport entre la largeur au miroir et la hauteur d'eau.

2.1.1.2. Calcul des paramètres géométriques

Le **Tableau 4-1** rassemble les formules de calcul de ces paramètres dans le cas de conduites circulaires.

Tableau 4-1. Caractéristiques géométriques (VAZQUEZ, 2003)

<u>Paramètre</u>		<u>Equation</u>
Surface mouillée S		$S = \frac{D^2}{4} (\delta - \sin \delta \cos \delta)$ (4.3)
Périmètre mouillé P'		$P' = D \times \delta$ (4.4)
Rayon hydraulique R_h		$R_h = \frac{D}{4} \left(1 - \frac{\sin \delta \cos \delta}{\delta}\right)$ (4.5)
Profondeur hydraulique d_m		$dm = \frac{D(\delta - \sin \delta \cos \delta)}{4 \sin \delta}$ (4.6)
	$h = R (1 - \cos \delta)$ (4.1)	
	$B = D \sin \delta$ (4.2)	

Expérimentalement, il est possible de mesurer à l'aide d'une règle millimétrée la hauteur d'écoulement et/ou la largeur d'écoulement. D'après les Equations 4.1 et 4.2, il est possible à partir de h et/ou B d'obtenir un angle d'ouverture δ (en radian). Connaissant δ , la surface mouillée, le périmètre mouillé, le rayon hydraulique et la profondeur hydraulique peuvent être calculés (via les Equations 4.3, 4.4, 4.5 et 4.6). Dans une optique de modélisation, il est préférable de choisir des paramètres mesurables sur le terrain tels que le débit, la vitesse moyenne (obtenue à partir du rapport entre le débit et la surface mouillée), la hauteur d'eau et le temps de séjour dans la canalisation (calculé par le rapport entre la distance totale considérée et la vitesse moyenne d'écoulement).

De façon générale, selon les pratiques courantes de gestion et d'exploitation des réseaux d'assainissement, la vitesse moyenne d'écoulement est toujours disponible. Concernant la hauteur d'eau, il paraît plus judicieux d'utiliser le rapport d'aspect qui est le rapport entre la largeur au miroir et la hauteur d'eau. En effet, ce rapport traduit l'état de confinement de l'écoulement et influence le développement de courants secondaires (recirculations dans la section droite de l'écoulement symbolisant le caractère 3D de la turbulence dans les canaux) pour certaines géométries de canaux.

2.1.2. Les différents régimes d'écoulement

2.1.2.1. Régimes permanent uniforme et permanent varié

Le régime d'écoulement peut être non permanent (transitoire ou instationnaire, c'est-à-dire que les grandeurs physiques décrivant l'écoulement varient dans le temps) ou permanent. Dans les expériences en laboratoire, le régime couramment considéré est le régime permanent, dans lequel le débit est constant dans le temps. Le régime permanent peut être uniforme ou varié selon la géométrie du système étudié et les conditions limites considérées :

- permanent uniforme : les caractéristiques géométriques (voir **Tableau 4.1**) et hydrauliques (hauteur normale, rugosité du canal) du système d'écoulement à surface libre sont constantes tout au long du tronçon considéré. Dans le cas d'un écoulement permanent et uniforme, les forces appliquées à la masse de fluide comprise entre deux sections espacées d'une distance l sont en équilibre,
- permanent varié : les caractéristiques géométriques ou la rugosité ne sont pas constantes tout au long du canal.

Dans le cas de ce travail, seul le cas d'un régime permanent uniforme est étudié.

2.1.2.2. Caractérisation de l'écoulement via des nombres adimensionnels

➤ Définitions de la turbulence

Leonard de Vinci fut le premier en 1509 à étudier la formation de tourbillons dans l'eau ou l'air qui s'écoulent autour d'un obstacle, phénomène auquel il donna son nom actuel de "turbulence" (**Figure 4-1**).

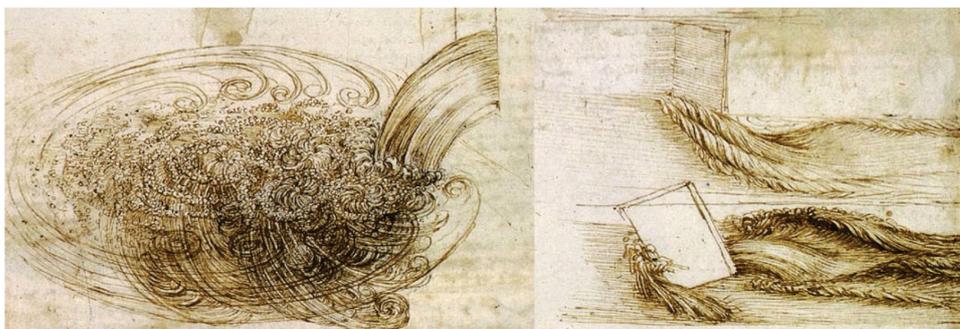


Figure 4-1. Dessin de Leonard de Vinci des tourbillons dans l'eau (Bingham, 2007)

La turbulence désigne l'état d'un fluide, liquide ou gaz, dans lequel la vitesse présente en tout point un caractère tourbillonnaire : tourbillons dont la taille, la localisation et l'orientation varient constamment. Le fluide ondule de manière complexe et aléatoire. Chassaing (2000) définit la turbulence comme étant un "chaos" spatio-temporel. Cet état désordonné survient en réalité lorsque la vitesse du fluide devient supérieure à une limite au-delà de laquelle la viscosité ne suffit plus à régulariser les mouvements. Le comportement complexe des écoulements turbulents est la plupart du temps abordé par la voie statistique. Pour vérifier le caractère turbulent d'un écoulement, on calcule le nombre de Reynolds qui permet de comparer les forces d'inertie et les forces de viscosité.

➤ *Nombres adimensionnels traduisant les propriétés des écoulements*

Dans les modèles, la nature des écoulements (turbulent, fluvial, torrentiel, critique) est couramment prise en compte par l'utilisation des nombres adimensionnels de Froude et de Reynolds.

- *Le nombre de Reynolds : Écoulement laminaire ou turbulent*

En 1883, Osborne Reynolds établit une règle pour prédire si un écoulement sera : i) "laminaire", où toutes les particules fluides se déplacent dans la même direction, sans mouvements transversaux ou, ii) "turbulent" avec une présence marquée de tourbillons de différentes tailles, traduisant un mouvement chaotique (la direction du mouvement change sans cesse). Concrètement, le nombre de Reynolds est le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses (Equation 4.7) :

$$Re = \frac{u \times R_h}{\nu} \quad (4.7)$$

Avec u la vitesse moyenne ($m.s^{-1}$), R_h le rayon hydraulique (m) et ν la viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$).

Dans les écoulements à surface libre, le régime laminaire existe pour des valeurs du nombre de Reynolds inférieures à 500 (Baptista & Lara, 2010). Baptista et Lara (2010) indiquent que les écoulements à surface libre sont turbulents lorsque Re dépasse 1000. Pour faire l'analogie avec les écoulements en charge, le nombre de Reynolds peut être défini en fonction de la profondeur hydraulique, en considérant $Dm = 4R_h$ (Momplot *et al.*, 2016). Ce qui donne :

$$Re = \frac{4 \times u \times R_h}{\nu} \quad (4.8)$$

Dans ces conditions, comme pour les écoulements en charge, les distinctions suivantes sont faites :

- écoulement en régime laminaire : $Re < 2000$
- écoulement en régime transitoire : $2000 < Re < 4000$
- écoulement en régime turbulent : $Re > 4000$.

- Le nombre de Froude : écoulement fluvial ou torrentiel

Lorsqu'on perturbe la surface libre d'un écoulement dans un canal, il se crée deux ondes de gravité : i) une se propage toujours vers l'aval et i) l'autre se propage vers l'amont si la vitesse moyenne de l'écoulement dans le canal est inférieure à la vitesse de l'onde de gravité créée à la surface. Ainsi, le nombre adimensionnel de Froude permet de prévoir dans quel sens l'onde se propage. Le nombre de Froude représente le rapport entre les forces d'inertie et de gravité (rapport entre la vitesse moyenne de l'écoulement et la vitesse de propagation de l'onde de gravité). Son carré représente le rapport entre l'énergie cinétique du liquide en mouvement et l'énergie potentielle induite par la pesanteur.

$$Fr = \frac{u}{\sqrt{gD_m}} \quad (4.9)$$

Avec u la vitesse moyenne ($m.s^{-1}$), g l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$) et D_m la profondeur hydraulique ou diamètre hydraulique d'eau (m).

La valeur du nombre de Froude indique si le régime d'écoulement est de type torrentiel, fluvial ou critique :

- pour un écoulement fluvial : $Fr < 1$. Ce régime est "piloté par l'aval", c'est-à-dire que le comportement des particules fluides en mouvement est contraint par celles qui les précèdent. Elles sont soumises à l'influence aval. La compétition entre les forces de gravité et de frottement (résistance à l'avancement du fait de la rugosité et de la viscosité) est plus marquée,
- pour un écoulement critique : $Fr = 1$. Des vaguelettes apparaissent à la surface libre lorsqu'elle est perturbée. C'est un état intermédiaire avant le basculement vers un régime torrentiel ou fluvial,

- pour un écoulement torrentiel : $Fr > 1$. Le fluide est tracté par les forces inertielles et de gravité du fait entre autres d'une pente forte, comprise généralement entre 0.6 et 4%.

2.1.3. Caractéristiques des écoulements permanents uniformes

La relation de Manning-Strickler est considérée comme une très bonne approximation de la réalité et très pratique pour déterminer la vitesse débitante dans une canalisation connaissant :

- la rugosité,
- la pente,
- la hauteur d'eau.

La formule de Manning-Strickler peut s'écrire de la façon suivante :

$$u = 1/n' R_h^{2/3} s^{1/2} \quad (4.10)$$

$$Q = 1/n' R_h^{2/3} s^{1/2} S \quad (4.11)$$

avec : u vitesse moyenne, n' coefficient de Manning ($1/n' = Ks$ coefficient de Strickler), S section mouillée, R_h rayon hydraulique, s pente du tronçon de canal considéré.

Des tableaux de valeurs de n' sont disponibles dans la littérature. Pour une conduite en béton lisse, le coefficient de rugosité de Strickler sera pris égal à $75 \text{ m}^{1/3} \cdot \text{s}^{-1}$ (Bourrier, 2008).

Comme il a été présenté dans le préambule, l'objectif premier est d'étudier l'effet de la vitesse de l'eau sur le coefficient de transfert de l'oxygène. Pour cela, nous tenterons de corréler le coefficient de transfert K_{L, O_2} à la vitesse moyenne d'écoulement et à la vitesse locale à l'interface. Toutefois des études préliminaires sur le profil de vitesse et la distribution des vitesses sont nécessaires pour mieux décrire les conditions d'écoulement à l'interface.

2.1.4. Intérêt d'étudier les profils de vitesse

Sous l'effet des forces de viscosité considérant le frottement des filets fluides entre eux et au niveau des parois, chaque particule fluide ne s'écoule pas à la même vitesse. L'écoulement peut être décrit à l'aide d'un profil ou d'un champ de vitesses (Figure 3 en annexe).

La distribution des vitesses dans un écoulement à surface libre intéresse les chercheurs et ingénieurs depuis des années. Sarma *et al.*(1983), Steffler *et al.*(1985) et Nezu et Rodi (1986) ont pu étudier les trois composantes du champ de vitesse et montrer le caractère tridimensionnel des écoulements dans les canaux, mettant en évidence des recirculations entre le centre de l'écoulement et les parois. Sarma *et al.* (1983) ont alors proposé une loi parabolique pour décrire les profils verticaux de vitesses. La difficulté principale réside dans la détermination de ce profil de vitesse dans la zone dite de proche paroi. Dans cette zone de proche paroi, on distingue les régions interne et externe. La zone externe est caractérisée par une énergie cinétique turbulente supérieure à son taux de dissipation, avec un profil vertical de vitesse qui n'est pas influencé par les forces de viscosité. Dans la région interne, se trouve la sous-couche visqueuse qui est très délicate à décrire et un sous-domaine où le profil de vitesse est logarithmique (Versteeg and Malalasekera, 2007). Nous ne nous intéressons pas ici à cette sous-couche visqueuse. La modélisation du profil de vitesse dans cette région interne se fera au moyen d'une loi de paroi.

La présence de courants secondaires modifie l'allure du profil de vitesse à l'interface, ce qui a pour effet d'avoir une vitesse maximale située en dessous de la surface libre. Ce phénomène, appelé *dip phenomenon* (Stearns, 1883; Murphy, 1904), est influencé par le rapport d'aspect. En effet, le profil de vitesse change pour une valeur critique du rapport d'aspect de 5 (Nezu *et al.*, 1993). Lorsque l'écoulement à surface libre est confiné, des courants secondaires apparaissent et les vitesses maximales sont observées en dessous de la surface libre, pour une hauteur d'écoulement relative ou un taux de remplissage autour de 60–70% (Vanoni, 1941, Absi *et al.*, 2011; Auel *et al.*, 2014). Ce phénomène est observé généralement pour un rapport d'aspect inférieur à 5. Dans le cas d'un écoulement à surface libre avec un rapport d'aspect supérieur à 5, les vitesses maximales se trouvent proches de la surface libre (Rajaratnam et Muralidhar 1969).

Souhaitant étudier les conditions à l'interface, il est nécessaire de calculer le rapport d'aspect et de décrire le profil vitesse pour tous les débits étudiés. N'ayant pas équipé le pilote d'un dispositif de mesure de champ de vitesses (type Particle Image velocimetry-PIV ou Acoustic Doppler Velocimetry-ADV), l'approche CFD a été utilisée pour accéder aux grandeurs souhaitées (vitesses locales à l'interface, intensité turbulente, etc.). Une simulation à l'aide du modèle de turbulence de RNG- $k-\varepsilon$ est envisageable pour prédire les courants secondaires et représenter le profil vitesse (Mignot *et al.*, 2012). La partie qui suit présente les paramètres géométriques et caractéristiques hydrauliques obtenus dans la canalisation expérimentale et résume les conditions d'écoulement testées.

2.2. Caractérisation des conditions hydrauliques sur le pilote

L'échelle retenue a permis de recréer des conditions d'écoulement réalistes, avec des nombres de Froude proches de ceux rencontrés dans les réseaux d'assainissement. Pour cela, une canalisation de 10 m de long et 0,2 m de diamètre a été installée afin de pouvoir mesurer des coefficients de transfert. La conduite est en polychlorure de vinyle transparent car moins onéreux, plus facilement assemblable en laboratoire. La nature transparente du matériau a permis de suivre visuellement l'écoulement. Comme développé dans la démarche scientifique (Chapitre 2), nous avons décidé de privilégier le temps de séjour en sélectionnant une vitesse d'écoulement inférieure à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Afin de balayer une large gamme de conditions hydrauliques, plusieurs pentes et débits d'eau ont été testés. Des vitesses moyennes comprises entre 0,27 et 0,61 m/s ont été testées et deux valeurs de pente ont été choisies : 0,3 % et 1,0 %. Ces deux pentes sont représentatives d'une pente faible (0,3 %) et forte (1,0 %) que l'on peut trouver usuellement dans les réseaux. Pour chaque ensemble de conditions expérimentales, l'écoulement permanent et uniforme a tout d'abord été validé par la vérification de deux critères : i) le débit en sortie de canalisation mesuré expérimentalement est identique au débit d'entrée indiqué par l'affichage digital du débitmètre et ii) la hauteur d'eau reste constante sur toute la longueur de la canalisation.

Les mesures de la hauteur d'eau h et de la largeur au miroir B permettent de calculer l'angle δ , dont sont déduits la surface mouillée S , le rayon hydraulique R_h , la profondeur ou diamètre hydraulique D_m et le périmètre mouillé P' (**Tableau 4-1**). La vitesse moyenne d'écoulement est obtenue par le rapport du débit en entrée (m^3/s) avec la surface mouillée S .

Le temps de séjour est donné par le rapport entre la longueur totale de la canalisation (10 m) et la vitesse moyenne d'écoulement.

Au total, 20 vitesses moyennes d'écoulement et 2 pentes ont été testées. Le **Tableau 4.2** présente l'ensemble des paramètres géométriques sélectionnés pour les essais expérimentaux et les nombres adimensionnels associés.

Pour les vitesses moyennes testées, le nombre de Froude était inférieur à 1. L'écoulement étudié est donc un écoulement fluvial où le comportement des particules fluides en mouvement est contraint par celles qui les précèdent. Le nombre de Reynolds est compris entre 4333 et 46129, ce qui traduit un régime turbulent lisse.

Tableau 4-2. Paramètres géométriques choisis et nombres adimensionnels

Pente (%)	Débit (L/s)	Hauteur d'eau (cm)	Hauteur d'eau (m)	Largeur d'écoulement (cm)	Rapport d'aspect (l)	Surface mouillée (m ²)	Rayon hydraulique (m)	Aire interfaciale (m ²)	Vitesse d'écoulement (m/s)	Profondeur hydraulique (m)	Temps de séjour (s)	Nombre de Froude (l)	Nombre de Reynolds (l)	Périmètre mouillé (m)	Diamètre hydraulique (m)
1	0,18	1	0,01	7,6	7,6	4,78E-04	1,46E-03	158,9	0,37	5,86E-03	27,2	0,779	8369	0,084	0,023
1	0,25	1,1	0,011	7,8	7,1	5,36E-04	1,58E-03	145,6	0,47	6,33E-03	21,3	0,957	11501	0,087	0,025
1	0,30	1,2	0,012	8,1	6,8	6,06E-04	1,71E-03	133,6	0,50	6,88E-03	20,1	0,974	13229	0,091	0,027
1	0,40	1,35	0,0135	8,9	6,6	7,63E-04	2,00E-03	116,7	0,53	8,05E-03	19,0	0,957	16300	0,099	0,031
0,3	0,08	0,55	0,0055	7,1	12,9	2,74E-04	1,00E-03	258,8	0,27	4,02E-03	36,4	0,699	4333	0,070	0,016
0,3	0,08	0,50	0,005	7,3	14,6	2,69E-04	9,89E-04	271,7	0,28	3,97E-03	35,6	0,719	4363	0,069	0,016
0,3	0,12	0,75	0,0075	7,7	10,3	3,91E-04	1,27E-03	197,0	0,30	5,11E-03	33,8	0,669	5891	0,078	0,020
0,3	0,10	0,60	0,006	7,5	12,5	3,19E-04	1,11E-03	235,2	0,32	4,45E-03	31,7	0,763	5489	0,073	0,017
0,3	0,16	0,80	0,008	8,2	10,3	4,53E-04	1,41E-03	181,2	0,34	5,64E-03	29,0	0,742	7553	0,083	0,022
0,3	0,13	0,70	0,007	7,8	11,1	3,79E-04	1,25E-03	205,6	0,34	5,01E-03	29,0	0,787	6728	0,078	0,020
0,3	0,18	0,95	0,0095	8,2	8,6	5,14E-04	1,53E-03	159,5	0,35	6,15E-03	28,4	0,728	8398	0,086	0,024
0,3	0,17	0,85	0,0085	8,3	9,8	4,82E-04	1,47E-03	172,1	0,35	5,89E-03	28,2	0,748	8107	0,084	0,023
0,3	0,21	0,90	0,009	8,5	9,4	5,22E-04	1,55E-03	162,8	0,39	6,22E-03	25,3	0,812	9514	0,087	0,024
0,3	0,46	1,80	0,018	10,0	5,6	1,14E-03	2,63E-03	88,0	0,41	1,06E-02	24,6	0,649	16327	0,113	0,040
0,3	0,68	2,13	0,02133	10,9	5,1	1,48E-03	3,15E-03	73,8	0,46	1,27E-02	21,6	0,677	22021	0,124	0,048
0,3	0,88	2,40	0,024	11,5	4,8	1,76E-03	3,55E-03	65,5	0,50	1,43E-02	19,9	0,697	26806	0,132	0,053
0,3	1,06	2,67	0,02666	11,6	4,4	1,94E-03	3,80E-03	59,9	0,55	1,53E-02	18,2	0,735	31052	0,137	0,057
0,3	1,28	2,92	0,029166	12,5	4,3	2,33E-03	4,32E-03	53,8	0,55	1,74E-02	18,1	0,697	35146	0,146	0,064
0,3	1,57	3,17	0,031666	13,1	4,1	2,67E-03	4,75E-03	49,1	0,59	1,92E-02	17,0	0,712	40930	0,153	0,070
0,3	1,85	3,55	0,0355	13,4	3,8	3,02E-03	5,19E-03	44,3	0,61	2,10E-02	16,3	0,712	46129	0,160	0,075

Les rapports d'aspect calculés varient entre 3,8 et 14,6, ce qui laisse supposer un changement d'allure des profils de vitesse dans la gamme de vitesses étudiée. Théoriquement, la vitesse maximale sera la vitesse interfaciale pour 70% des vitesses testées. Seules les vitesses les plus importantes (entre 0,46 et 0,61 m/s pour une pente de 0,30%) semblent être caractérisées par un profil de vitesse déformé à proximité de l'interface à cause de la présence de courants secondaires favorisant le transfert de quantité de mouvement du centre de l'écoulement vers les parois. Cette tendance sera vérifiée par la simulation numérique.

La caractérisation de l'installation expérimentale a aussi consisté en l'étude de l'inter-corrélation entre paramètres hydrauliques. La **Figure 4-2** représente l'évolution du nombre de

Reynolds en fonction de la hauteur d'eau dans la conduite. L'allure expérimentale obtenue est linéaire, et peu dépendante de la pente fixée.

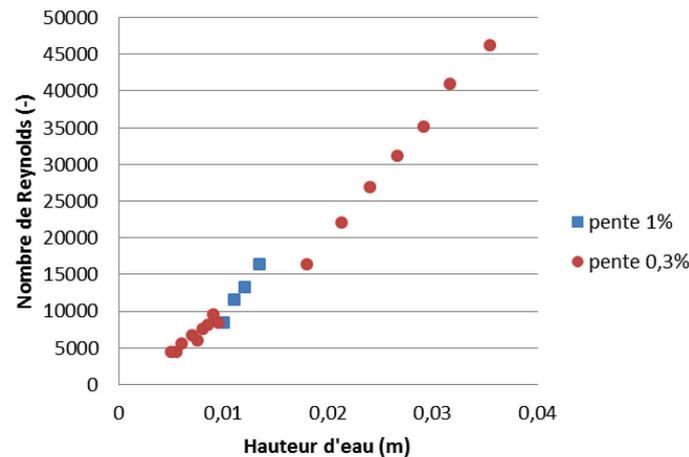


Figure 4-2. Nombre de Reynolds en fonction de la hauteur d'eau (m) au niveau du pilote expérimental ($L=10\text{m}$, $\phi=0,20\text{ m}$, $Q= [0,18 ; 1,85]\text{ L/s}$)

Toutefois, la tendance observée sur la **Figure 4-2** change lorsque la vitesse d'écoulement est représentée en fonction de la hauteur d'eau (**Figure 4-3**). En effet, la pente détermine directement les conditions hydrauliques du système. Par exemple, pour une vitesse de 0,5 m/s, la hauteur d'eau peut être de 1,2 cm pour une pente de 1,0% et 2,4 cm pour une pente 0,3%. Une pente croissante accélère l'écoulement dans la conduite. À débit massique ou volumique constant, la section mouillée est donc diminuée. Expérimentalement, une diminution de la hauteur d'eau dans la conduite est mesurée.

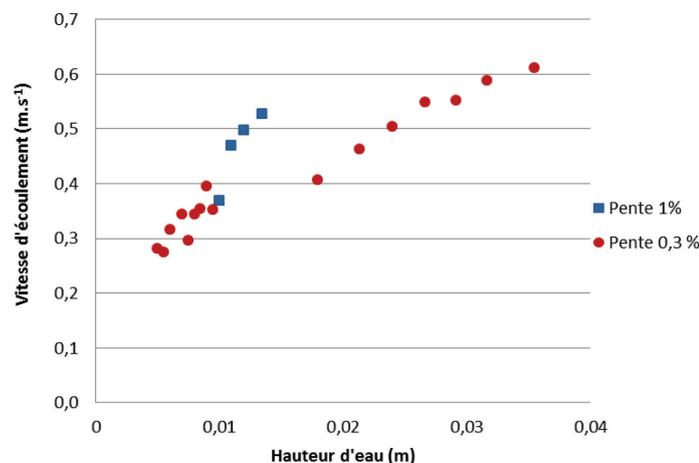


Figure 4-3. Vitesse d'écoulement (m/s) en fonction de la hauteur d'eau (m) pour le pilote expérimental ($L=10\text{m}$, $\phi=0,20\text{ m}$, $Q= [0,18 ; 1,85]\text{ L/s}$)

Pour une même vitesse, la largeur au miroir change également, ce qui modifie le rapport d'aspect (**Figure 4-4**). Par exemple, pour une vitesse de 0,5 m/s, le rapport d'aspect est inférieur au seuil de 5 pour une pente de 0,3% ce qui permet d'affirmer que la vitesse d'écoulement n'est pas maximale à l'interface. A l'inverse, à cette même vitesse, pour une pente de 1,0 %, la valeur du rapport d'aspect est supérieure à 5. Par conséquent, on constate que pour une vitesse moyenne d'écoulement, les profils vitesse peuvent changer selon la pente.

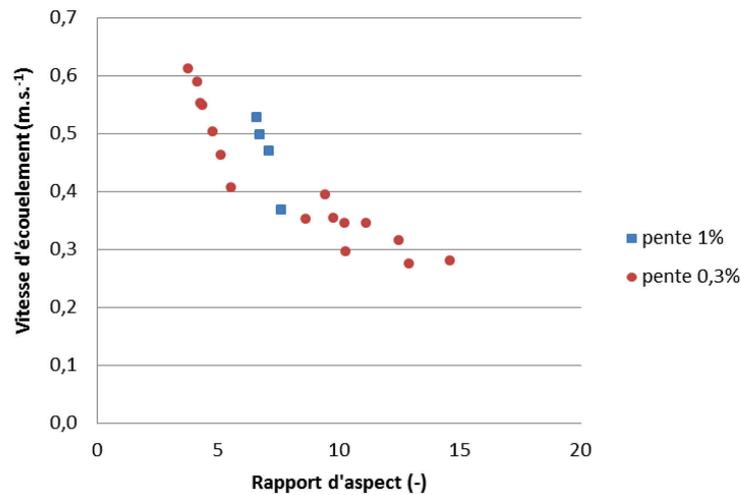


Figure 4-4. Vitesse d'écoulement ($m.s^{-1}$) en fonction du rapport d'aspect (-) pour le pilote expérimental ($L=10m$, $\phi=0,20 m$, $Q= [0,18 ; 1,85] L/s$)

D'après les **Figures 4-2, 4-3 et 4-4**, il paraît possible de caractériser tous les paramètres géométriques à partir de la hauteur d'eau, excepté la vitesse d'écoulement. Les corrélations suivantes sont obtenues pour décrire l'hydraulique de l'installation expérimentale :

- **Hauteur d'eau = f (débit volumique)**

$$H = 0,0253 Q^{0,6039} \quad (R^2 = 0,99) \text{ avec } Q \text{ en L/s et } h \text{ en m} \quad (4.12.)$$

- **Nombre de Reynolds = f (hauteur d'eau)**

$$Re = 2 \times 10^6 \times h^{1,201} \quad (R^2 = 0,9848) \text{ ou encore } Re = 1,106 \times h \quad (R^2 = 0,9627) \quad (4.13.)$$

- **Rayon hydraulique = f (hauteur d'eau)**

$$R_h = 0,1491 \times h \quad (R^2 = 0,9882) \text{ avec } R_h \text{ et } h \text{ en m} \quad (4.14.)$$

- **Périmètre mouillé = f (hauteur d'eau)**

$$P' = 0,6716 h^{0,4382} \quad (R^2 = 0,99) \text{ avec } P' \text{ et } h \text{ en m} \quad (4.15.)$$

- **Diamètre hydraulique = f (hauteur d'eau)**

$$D_m = 2,2256 \times h \quad (R^2 = 0,9781) \text{ avec } D_m \text{ et } h \text{ en m} \quad (4.16.)$$

Dans l'optique d'étudier l'impact de l'écoulement hydraulique sur le coefficient de transfert, les deux paramètres qui seront pris en compte dans les modélisations sont la hauteur d'eau et la vitesse.

D'autre part, comme dans le cas du réacteur, le pilote expérimental étudié est modélisé à l'aide du logiciel ANSYS Fluent version 14. La partie suivante présente les résultats obtenus via la simulation numérique.

2.3. Caractérisation de l'écoulement via l'approche numérique

La description numérique du système a été réalisée par CFD avec le logiciel de maillage ANSYS ICEM CFD V14 et le logiciel de calculs ANSYS FLUENT v14 (protocole développé dans le Chapitre 3). La modélisation numérique de la canalisation a deux objectifs : i) obtenir les profils de vitesse et ii) comme dans le cas du réacteur, déterminer les conditions hydrodynamiques locales à l'interface.

2.3.1. Création et validation du maillage

2.3.1.1. Critères de qualité d'un maillage

Après avoir représenté la géométrie de la canalisation, il est primordial de valider la qualité du maillage à travers les critères suivants :

- la qualité minimum d'orthogonalité,

- le rapport d'aspect,
- la taille de la première maille donnant une distance adimensionnelle à la paroi $y^+ > 20$ (développé au Chapitre 2)

Les données et conditions limites sont ensuite fixées avant de lancer les simulations, pour chaque cas considéré :

- pente,
- coefficient de rugosité (ou de Strickler),
- débit entrant,
- loi empirique hauteur = f (débit volumique) imposée à l'aval du bief.

Dans l'hypothèse d'un écoulement permanent uniforme et afin d'optimiser les temps de calcul, seuls 2 m de canalisation ont été simulés. Ainsi, cette portion constitue le bief considéré. Le schéma de discrétisation, le modèle de capture de la surface libre et le modèle de turbulence utilisés précédemment pour la représentation du réacteur ont été conservés.

La première étape dans le travail de modélisation est la détermination du maillage approprié. Pour cela 3 maillages ont été réalisés avec un coefficient multiplicateur des tailles de maille de 1,5 suivant chaque direction de l'espace. D'après le **Tableau 4-3**, les 3 maillages sont de bonne qualité en termes de : i) qualité minimum d'orthogonalité : celle-ci doit être toujours supérieure à la valeur limite de 0,25. Ce critère permet de s'assurer que les angles des cellules de calcul ne soient pas trop déformés ; ii) rapport d'aspect : toujours inférieur à 45. Ce rapport permet de vérifier le degré de distorsion des cellules, il faut éviter le passage d'une cellule de grande taille à une de très petite taille et iii) y^+ : valeur comprise entre 20 et 300, vérifiée à l'issue des simulations pour s'assurer de la reproduction du profil de vitesse logarithmique à proximité des parois comme définie précédemment.

Tableau 4-3. Valeurs des critères de qualité des maillages construits

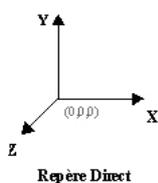
	Nombre de mailles	Qualité minimum d'orthogonalité	Rapport d'aspect	y+
Grossier	132759	0,663	19,80	[42-75]
Intermédiaire	478016	0,637	19,80	[43-80]
Fin	1711286	0,617	19,79	[37-70]

Les valeurs des critères de qualités sont cohérentes, y compris pour le maillage grossier. Ce maillage grossier pourrait représenter un bon compromis entre économie en temps de calcul et différences ou écarts acceptables entre résultats numériques et données expérimentales.

2.3.1.2. Comparaison des valeurs simulées d'une grandeur globale d'intérêt pour les 3 maillages utilisés

La deuxième étape est l'étude de sensibilité des résultats des simulations au choix du maillage. Il s'agit de comparer les valeurs d'une grandeur d'intérêt obtenues pour les 3 maillages, comme la vitesse moyennée et celle à l'interface. De cette manière, il est possible de voir l'impact du degré de raffinement du maillage sur les données extraites des simulations.

Sur les 2 mètres de canalisation modélisés, l'écoulement est pleinement développé après les 50 premiers centimètres. Au-delà, la vitesse est constante jusqu'aux 20 derniers centimètres. Ainsi, il a été choisi d'extraire les données de hauteur d'eau et de largeur au miroir à 5 cm de la sortie soit sur le plan $x=1,95\text{m}$. Cette précaution est respectée afin de s'affranchir de l'influence de la chute d'eau sur les caractéristiques de l'écoulement. C'est aussi dans ces zones qu'ont été effectuées les mesures expérimentales.



Afin de faciliter l'interprétation des résultats, un repère direct a été choisi pour représenter le système avec la direction longitudinale suivant x , la verticale suivant y et la transversale suivant z . L'origine du repère se situe au centre de la section d'entrée de la canalisation. L'axe (Oy) représente donc

l'axe de symétrie de la conduite dans le sens de la hauteur, et l'axe (Ox) représente la symétrie dans le sens de la longueur.

Le **Tableau 4-4** présente les vitesses moyennées sur un volume d'eau fixé et à l'interface pour un débit maximal de 1,85 L/s.

Tableau 4 -4. Comparaison des données de vitesse fournies par les 3 maillages

	Vitesse moyenne sur le plan $x=1,95$ m	Vitesse moyenne à l'interface sur le plan $x=1,95$ m	Vitesse moyenne sur le tronçon entre $x= 0,7$ et $1,7$ m	Vitesse moyenne à l'interface sur le tronçon entre $x= 0,7$ et $1,7$ m
Maillage grossier	0,570	0,583	0,494	0,484
Maillage intermédiaire	0,565	0,589	0,496	0,496
Maillage fin	0,565	0,592	0,484	0,523
Ecart (maillages grossier et intermédiaire)	0,7%	0,6%	0,3%	1,6%
Ecart (maillage intermédiaire et fin)	0,0%	0,4%	1,8%	3,8%

Les 3 maillages fournissent sensiblement les mêmes valeurs de vitesse. L'écart des valeurs proposées se situe entre 0,3% et 1,6% pour la comparaison du maillage grossier avec le maillage dit « intermédiaire » et entre 0 et 1,8% entre le maillage « intermédiaire » et le maillage fin. La différence entre les valeurs calculées est donc négligeable, ce qui mène à la conclusion que le maillage grossier est suffisant pour simuler correctement le système d'étude.

2.3.1.3. Comparaison des valeurs simulées d'une grandeur locale d'intérêt pour les 3 maillages utilisés

L'étude de sensibilité des résultats numériques au choix du maillage a été menée en considérant des données locales calculées dans chaque centre de maille. La **Figure 4-5** représente le profil de vitesse à l'interface, à la section repérée par $x = 1,95\text{m}$.

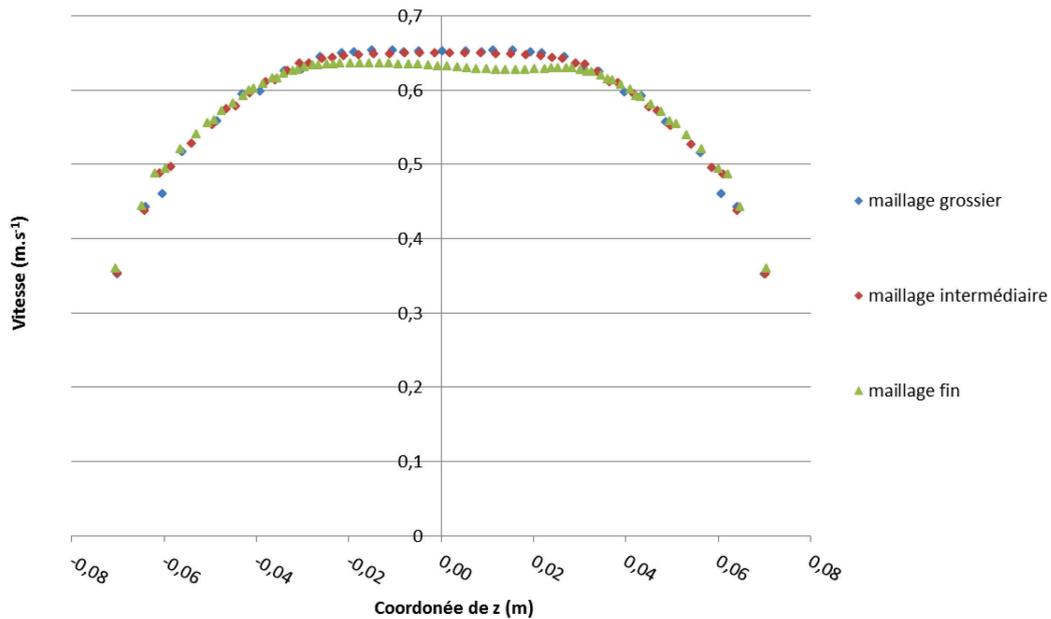


Figure 4-5. Profil de vitesse à l'interface pour un débit d'entrée de $Q = 1,85 \text{ L.s}^{-1}$ ($L=10\text{m}$, $\phi=0,20 \text{ m}$, $x=1,95 \text{ m}$)

La **Figure 4-5** présente les valeurs locales de la vitesse sur l'axe z . Les vitesses locales calculées sur ce plan à l'aide des maillages grossier et intermédiaire se superposent graphiquement. Les vitesses près des parois sont représentées de façon rigoureusement identique quel que soit le maillage considéré. Concernant le maillage fin, la vitesse locale est sous-estimée au centre de la conduite, pour les valeurs de z comprises entre -3 cm et $+3 \text{ cm}$. Cette diminution n'a pas lieu d'être. La description de l'écoulement est très sensible à la qualité du maillage dans cette zone turbulente. Pour conclure, le maillage grossier semble fournir des résultats numériques cohérents.

2.3.2. Etude de vérification des résultats de simulation

Les données expérimentales recueillies sont : le débit en entrée et en sortie, la hauteur d'eau et la largeur au miroir. Ces deux paramètres sont mesurés en aval de la longueur de canalisation, soit 5 cm avant la sortie. La mesure est réalisée à l'aide d'une règle millimétrée. Les données expérimentales de la hauteur d'eau et de la largeur au miroir sont comparées aux valeurs fournies par la simulation numérique (*Figure 4-6*).

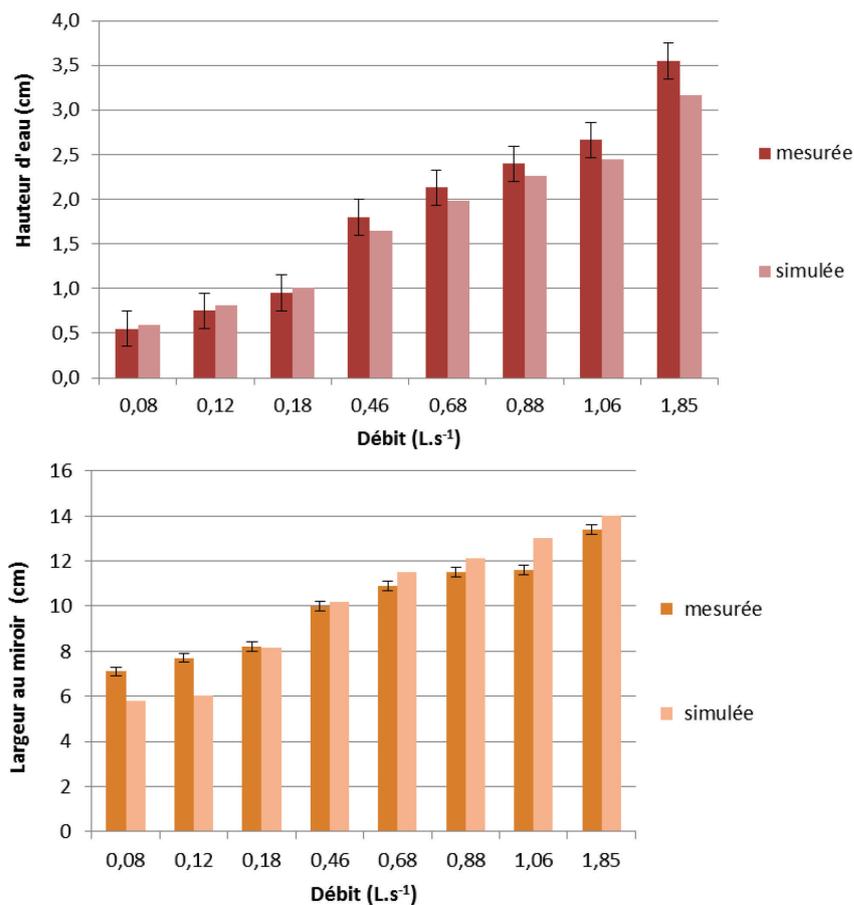


Figure 4-6. Etude de vérification des résultats de simulation face aux données expérimentales : pour la hauteur d'eau h (en haut) et la largeur au miroir (en bas)

Les barres d'erreur représentées pour les mesures expérimentales sont celles de l'erreur relative de mesure, due à la mesure elle-même intrusive, jugée égale à 0,2 %. Les pourcentages d'écart sont compris entre 6% et 11% pour le paramètre de la hauteur d'eau et entre 0 et 22% pour la largeur au miroir. Les plus grands écarts apparaissent ainsi pour les débits les plus faibles. En effet, ces débits correspondent aux hauteurs d'eau les plus faibles

également, sur lesquelles l'incertitude relative est la plus élevée. Une variation maximale de 22 % entre les résultats de modélisation et les résultats de l'expérience est toutefois considérée satisfaisante, compte tenu des incertitudes de mesure due à une très faible hauteur et à l'intrusion de la règle millimétrée. L'étude de vérification de la vraisemblance et de la cohérence des résultats de simulation est donc jugée concluante. Les résultats des simulations numériques avec le maillage grossier sont validés.

2.3.3. Exploitation des résultats numériques

2.3.3.1. Données relatives aux vitesses moyennes à l'interface

Les conditions d'écoulement et de turbulence à l'interface liquide-gaz dans la conduite sont ensuite examinées. Le **Tableau 4-5** synthétise les valeurs de vitesse extraites à l'interface. Pour les 8 débits simulés, les vitesses à l'interface varient entre 0,22 et 0,58 m/s.

Tableau 4-5. Résumé des données de vitesses moyennées à l'interface à 5 cm de la sortie

Débit (L/s)	Vitesse moyenne pondérée à l'interface \bar{u}_i (m/s) sur ligne d'eau à $x = 1,95$ m
0,075	0,228
0,116	0,262
0,181	0,278
0,462	0,387
0,684	0,441
0,885	0,476
1,061	0,499
1,850	0,583

La **Figure 4-7** relie la vitesse moyenne simulée sur une tranche de fluide à 5 cm de la sortie ($x=1,95$ m) à celle estimée expérimentalement au même endroit.

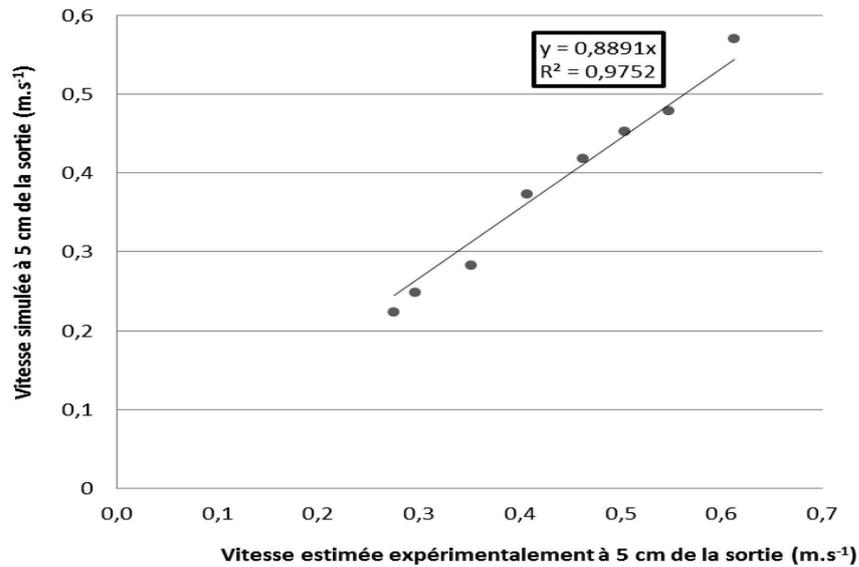


Figure 4-7. Comparaison entre la vitesse simulée \bar{u}_l et la vitesse mesurée à 5 cm de la sortie de la conduite

Un lien de proportionnalité apparaît entre les deux variables. Si l'écart entre données modélisées et données réelles était nul, le coefficient de corrélation serait très proche de 1. Ici, il est égal à 0,98. Ceci démontre la cohérence des données de simulation avec les données expérimentales et est une validation supplémentaire de la méthode de simulation numérique employée.

Un des objectifs est d'étudier l'effet de la vitesse à l'interface sur le coefficient de transfert. Toutefois, sans l'approche numérique, il est impossible d'obtenir des données de vitesses à l'interface. C'est pourquoi il est intéressant d'avoir le lien entre la vitesse moyenne simulée à l'interface et la vitesse moyenne mesurée au niveau de la phase liquide. Cette dernière est déterminée par le ratio du débit d'entrée sur la surface mouillée mesurée à 5 cm de la sortie. La corrélation est la suivante :

$$\overline{u_{l, \text{simulée à 5 cm de la sortie}}} = 0,9209 u_{\text{estimée à 5 cm de la sortie}}, \text{ avec un } R^2=0,97 \quad (4.17)$$

Une bonne corrélation entre vitesse moyenne mesurée et vitesse moyenne modélisée à l'interface est donc obtenue. Celle-ci permet de lier la vitesse à l'interface à la vitesse moyenne estimée à partir du débit d'entrée et la surface mouillée obtenue à l'aide de la mesure de la hauteur d'eau et de la largeur au miroir.

2.3.3.2. Etude des profils de vitesse sur l'axe z

L'analyse des profils de vitesse est ensuite réalisée sur l'axe z, à y et x fixés ($y = 0$ et $x = 1,95$ m). La **Figure 4-8** présente les valeurs locales de vitesse estimées au centre de chaque maille sur l'axe z à 5 cm de la sortie pour les 8 débits simulés compris entre 0,075 et 1,85 L.s⁻¹.

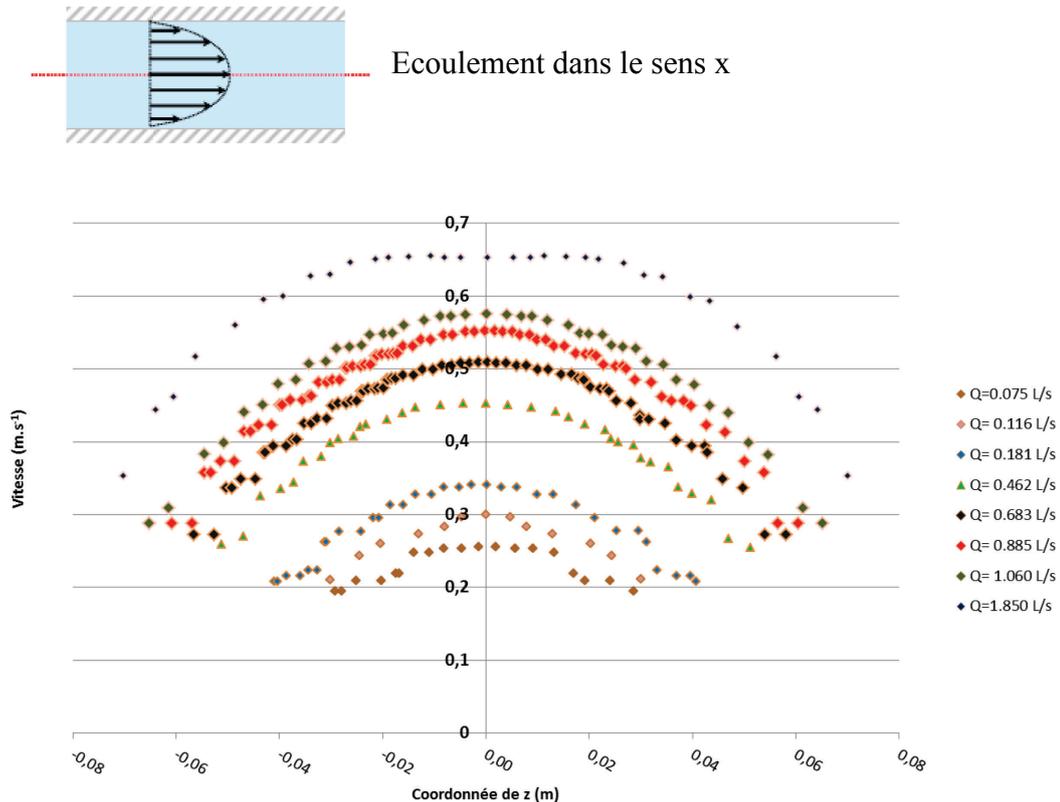


Figure 4-8. Profil vitesse à l'interface pour y fixé à la surface libre et $x = 1,95$ m

Pour la plupart des débits testés, le profil de vitesse a une forme parabolique, excepté pour $Q=1,85$ L/s où le profil s'aplatit légèrement dans l'axe (dû à un nombre de Reynolds plus élevé). Quel que soit le débit, la vitesse maximale de l'écoulement se situe à $z=0$ m ce qui correspond à l'axe de symétrie longitudinale de la canalisation. C'est en effet au centre de l'écoulement que la vitesse moyenne est la plus proche de la vitesse indicative fixée, la vitesse moyenne ralentissant ensuite près des parois de la canalisation par les effets de bord. La **Figure 4-8** permet également de déduire les valeurs de la largeur au miroir, obtenue par $B = z_{\max} - z_{\min}$, et de les comparer aux valeurs relevées expérimentalement.

La **Figure 4-9** présente la position de la surface libre les débits minimum et maximum testés. Dans le cas des faibles hauteurs d'eau, une importante tension superficielle engendre une adhérence à la paroi. Par conséquent, la hauteur d'eau diminue lors de la chute et à proximité des parois (**Figure 4-9**).

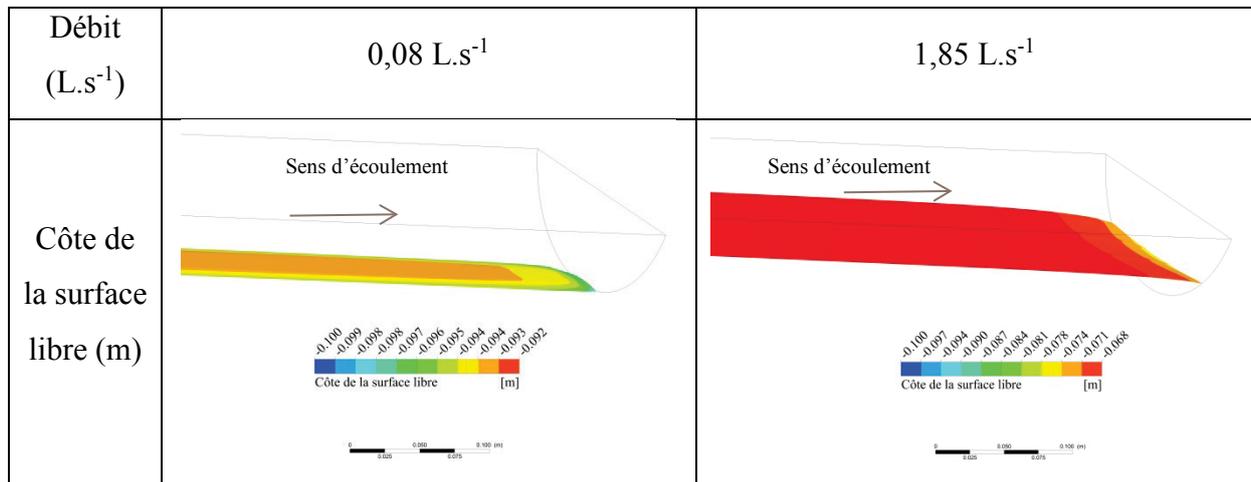


Figure 4-9. Visualisation de la côte de la surface libre pour le débit minimal et maximal testé (0,08 et 1,85 L.s⁻¹)

Toutefois pour un débit d'écoulement de 1,85 L.s⁻¹, l'analyse de la côte de la surface libre ne montre aucun effet de bord. De plus le régime permanent uniforme s'étend sur la totalité de la canalisation. Pour qu'un écoulement turbulent soit pleinement développé, une distance L nécessaire pour atteindre cet état d'écoulement doit être parcourue et est égale à :

$$L = 10 \times h \quad (4.18)$$

Par conséquent pour les conditions opératoires testées, la longueur nécessaire est comprise entre 5,5 et 35,5 cm avec les débits extrêmes testés respectivement avec l'Equation 4.18. A l'aide des simulations numériques il est possible de visualiser la surface libre. En effet, lorsque l'écoulement n'est pas pleinement développé, le profil a une forme de "vagues". La longueur de développement peut donc être très variable sur les 2 m simulés. Sachant que la géométrie et les conditions hydrauliques sont identiques lors des mesures expérimentales, cette longueur reste identique et inférieure à la distance de la première sonde d'enregistrement. La dernière étape est de vérifier le lien entre rapport d'aspect et caractéristiques de l'écoulement à l'interface.

2.3.3.3. Les profils vitesse sur l'axe y

Comme il a été présenté dans la partie 2.1, le rapport d'aspect est un paramètre important pouvant interférer sur le profil de vitesse. En effet, il est communément admis que la vitesse maximale se trouve à l'interface lorsque le rapport d'aspect est supérieur à 5.

La **Figure 4-10** compare les rapports d'aspect obtenus expérimentalement et par simulation, à débit volumique croissant. Le rapport d'aspect diminue avec le débit. Une différence entre 7 et 28% entre les résultats de modélisation et les résultats expérimentaux est observée. Les plus grands écarts sont obtenus pour des débits faibles (0,08 et 0,12 L/s). Cette différence pourrait s'expliquer d'une part par les erreurs de mesure (précision supposée de 0,4 en prenant en compte la mesure intrusive de la hauteur et la largeur d'écoulement) et d'autre part par l'approximation de la surface libre. Majoritairement, le rapport d'aspect reste supérieur à 4, ce qui traduit théoriquement une vitesse maximale à l'interface. Seul le plus fort débit à 1,85 L/s a un rapport d'aspect en-dessous de la limite de 4-5 et semble être donc le seul cas où la vitesse ne sera pas maximale à la surface libre.

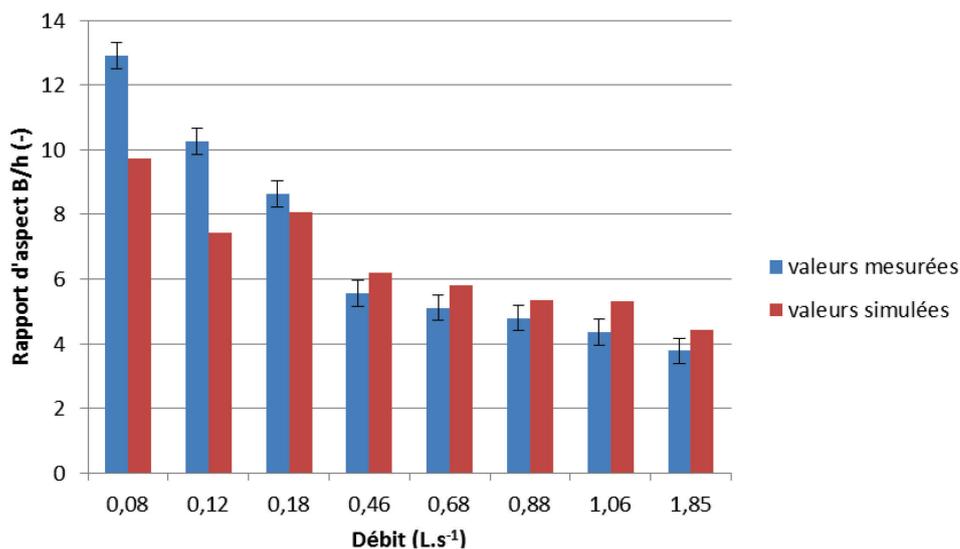


Figure 4-10. Rapports d'aspect simulés et estimés en fonction du débit volumique dans la conduite gravitaire

Il est possible de tracer les profils de vitesse sur la hauteur afin de confirmer les conclusions faites à partir de la **Figure 4-10**. La **Figure 4-11** présente ces profils pour les 8 débits testés à $x=1,95$ m. Dans cette représentation graphique, le niveau de la surface libre a été représenté à titre indicatif pour 3 débits volumiques : 0,88, 0,462 et 1,85 L/s.

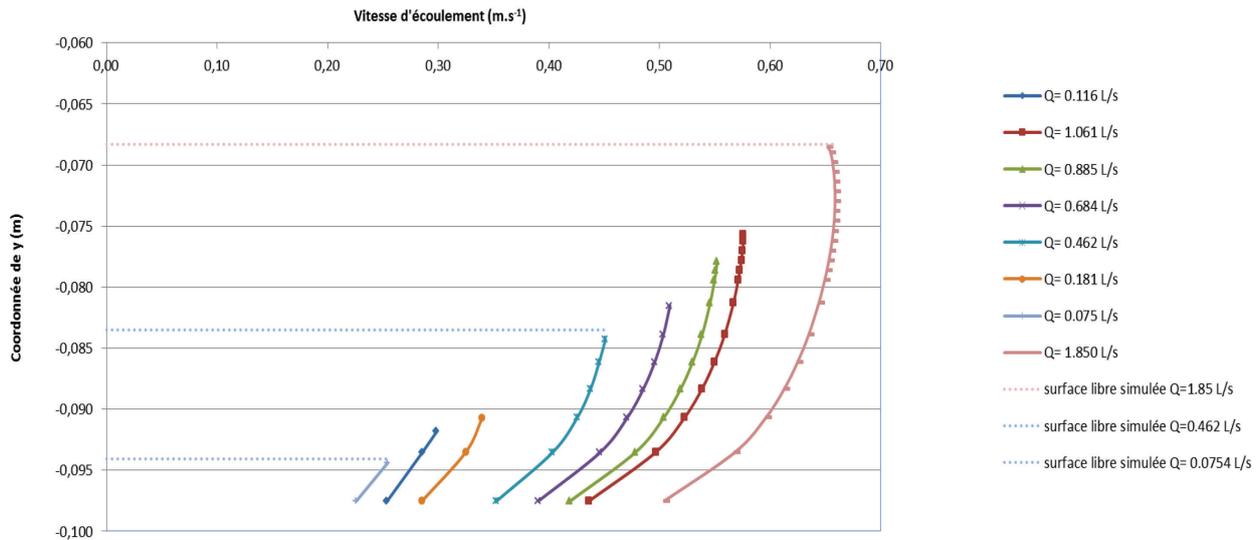


Figure 4-11. Profils de vitesse en fonction de la hauteur d'eau, à débit volumique croissant, dans la conduite gravitaire

L'hypothèse posée pour laquelle seul le cas où $Q=1,85$ L/s aura une vitesse locale à l'interface inférieure à la vitesse maximale est confirmée. En effet, la vitesse maximale se trouve graphiquement à la hauteur relative de $-0,075$ m, soit $0,7$ cm au-dessous de l'interface liquide-gaz située à $3,2$ cm de hauteur d'eau, c'est-à-dire à 79 % de la hauteur d'écoulement.

2.4. Conclusion sur la simulation numérique

La canalisation étudiée expérimentalement a été simulée numériquement via un modèle VOF k- ϵ RNG. Une étude de sensibilité des résultats numériques au choix du maillage a été menée et a permis de sélectionner le maillage approprié (maillage grossier). Les résultats numériques ont ensuite été validés grâce à leur confrontation aux données expérimentales de hauteur d'eau et de largeur au miroir. En effet, des écarts entre 4% et 8% ont été obtenus pour la hauteur d'eau et entre 0 et 17% pour la largeur au miroir.

L'analyse des données de simulation a permis de décrire l'écoulement à l'interface. Pour les 8 débits simulés, les vitesses à l'interface varient entre $0,22$ et $0,58$ m/s. La vitesse moyenne simulée sur une tranche de fluide à 5 cm de la sortie ($x = 1,95$ m) est similaire à la vitesse moyenne estimée expérimentalement (rapport entre débit moyen et surface mouillée

au même endroit). Comme il est impossible d'obtenir des mesures expérimentales à l'interface, les données de simulation seront donc utilisées afin de lier la vitesse moyenne mesurable via un débitmètre à la vitesse à l'interface simulée. Dans nos conditions opératoires, un coefficient de corrélation de 0,92 a été trouvé entre ces deux vitesses.

Les suites de ce travail sont d'étudier l'impact des conditions hydrauliques sur le coefficient de transfert de l'oxygène et de corréler ce coefficient aux paramètres globaux d'écoulement tels que la vitesse moyenne d'écoulement (vitesses moyennes dans la section droite et à l'interface liquide-gaz), la hauteur d'eau ou le rapport d'aspect. De plus, grâce au rapport indépendant de la turbulence (Chapitre 3) entre le coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène et celui de l'oxygène, il sera possible d'estimer l'émission de sulfure d'hydrogène dans les mêmes conditions hydrauliques (Chapitre 4 partie 3).

3. Effet de la vitesse d'eau sur le transfert liquide/gaz de l'oxygène dans une conduite gravitaire

3.1. Préambule

Au cours des expériences effectuées sur le réacteur l'influence de la vitesse du fluide sur le coefficient de transfert a été mise en évidence, que ce soit à l'échelle globale avec la vitesse de rotation ou à l'échelle locale avec la vitesse moyennée pondérée à l'interface. Il a été vérifié que plus la vitesse du fluide est importante, plus le transfert est favorisé, et ce de manière exponentielle. Le coefficient de transfert de l'oxygène a été trouvé proportionnel à la vitesse de rotation à la puissance 3,91. De plus un ratio des coefficients de transfert du sulfure d'hydrogène et de l'oxygène a été trouvé égal à : $\frac{k_{L,H_2S}}{k_{L,O_2}} = 0,64 \pm 0,24$. Ce ratio est indépendant des conditions de turbulence. Par conséquent, il est possible d'estimer le coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène à partir de celui de l'oxygène dans les mêmes conditions.

Dans le cas d'une canalisation, il est peu pratique de travailler avec du sulfure d'hydrogène pour une question de sécurité. Nous avons donc choisi de travailler avec l'oxygène et de développer une méthode basée sur la réoxygénation de la phase liquide, afin de déterminer le coefficient de transfert de l'oxygène. Le ratio $\frac{k_{L,H_2S}}{k_{L,O_2}}$ permettra ainsi d'estimer le coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène dans les canalisations. L'objectif de ce chapitre est donc de mesurer le coefficient de transfert global de l'oxygène dans une canalisation gravitaire en fonction de plusieurs paramètres (débit et pente), car seules des valeurs globales peuvent être fixées en laboratoire. De plus, après avoir déterminé les conditions hydrauliques expérimentales testées sur notre conduite (Chapitre 4.2.), il est apparu qu'il serait intéressant de corrélérer le coefficient de transfert aux paramètres globaux d'écoulement tels que la vitesse d'écoulement, la hauteur d'eau ou le rapport d'aspect.

Par conséquent l'article qui suit présente les coefficients de transfert d'oxygène mesurés pour un débit d'eau moyen entre 0,075 et 1,850 L.s⁻¹, et étudier les corrélations de ce coefficient avec les paramètres globaux suivants : le rapport d'aspect, la hauteur d'eau, le nombre de Froude et de Reynolds, le débit, la pente et la vitesse d'écoulement.

3.2. Mean flow velocity effect on liquid-gas mass transfer in gravity sewers

Lucie CARRERA^{1*}, Fanny SPRINGER^{1*}, Gislain LIPEME-KOUYI^{1*}, Pierre BUFFIERE^{1*}

¹ Université de Lyon, INSA-Lyon, DEEP, EA7429, 21 Avenue Albert Einstein, F69621, Villeurbanne Cedex, France

*lucie.carrera@insa-lyon.fr; fanny.springer@insa-lyon.fr; gislain.lipeme-kouyi@insa-lyon.fr; pierre.buffiere@insa-lyon.fr

Abstract

Hydrogen sulfide (H₂S) is extremely toxic, has a foul odor and is responsible for the corrosion of concrete pipelines. These problems are not related solely to the production of H₂S, but also, and mostly, to the transfer of this gas from the liquid phase to the sewerage atmosphere. Previous H₂S emission models are generally theoretical and simplified in terms of environmental conditions. Our objective here was to estimate H₂S transfer coefficient (K_{L,H_2S}) in a free surface gravity pipe of under different flow conditions, and more specifically to study the effect of the mean flow velocities, the flow heights and Reynolds Numbers on the liquid/gas transfer coefficients. Experiments were carried out in a 10 m long PVC sewer pipe with internal diameter of 0.2 m. The flow rate varied between 0 and 0.61 m/s. For safety reason, O₂ was taken as a model compound. The oxygen mass transfer coefficients were obtained using a mass balance in plug-flow or axial dispersion. The mass transfer ratio $\frac{K_{L,H_2S}a}{K_{L,O_2}a}$ assumed to be between 0.72 and 0.84 with a mean value of 0.84.

The present objective obtains the following empirical correlations:

$$k_{L,O_2} = 0.12 + 15.05 \times u^{7.09} \quad \text{with } K_{L,O_2} \text{ in m.h}^{-1} \text{ and } u \text{ in m.s}^{-1}.$$

The mass transfer coefficient is clearly impacted by the range of the tested water-flow velocity values. All of these equations had the advantage to be correlated to a single parameter and easily usable on the field, for a circular pipe. Then our correlation gives reasonable estimates compared to Krenkel and Orlob (1962), Jensen *et al.*(1995) and Parkhurst and Pomeroy (1972) correlations. Using the ratio between K_{L,O_2} and K_{L,H_2S} , experimental results allowed enhancing a correlation leading to predict H₂S mass transfer in a gravity pipe in the same hydraulic conditions.

Keywords: flow velocity, H₂S, reaeration, empirical model, circular gravity pipe.

SYMBOLS

a = specific area: ratio of water surface area to water volume (m^{-1})

b = pipe width (m)

$C(x)$ = oxygen concentration ($mol.L^{-1}$)

$C_{A,L}$ = A concentration in liquid phase ($mol.L^{-1}$)

$C_{A,G}$ = A concentration in gas phase ($mol.L^{-1}$)

$C_{A,L,i}$ = A concentration in liquid phase at interface ($mol.L^{-1}$)

$C^*_{A,L}$ = A concentration in liquid phase at saturation ($mol.L^{-1}$)

C_s = total sulfide concentration ($gS.m^{-3}$)

$D_{m,A}$ = molecular diffusion coefficient of species A

d_m = hydraulic mean depth, defined as the water cross section area divided by the width of the water surface (m^{-1})

D_m = Hydraulic diameter (-)

E_z = axial dispersion coefficient ($m^2.s^{-1}$)

f = ratio of H₂S to total sulfide (-)

F_{st} = flux of hydrogen sulfide ($g.m^{-2}.h^{-1}$)

Fr = Froude number, $Fr = u/(g.d_m)^{0.5}$

g = gravitational constant ($9.81 m.s^{-2}$)

h = water height (m)

H' = Henry's law constant (-)

K_L = overall liquid transfer rate coefficient ($m.h^{-1}$)

k_L = mass transfer coefficient in the liquid layer ($m.h^{-1}$)

L' = last probe position = total measured length (m)

l_c = characteristic length = hydraulic diameter (m)

N_A = mass flux ($g.h^{-1}.m^{-2}$)

Pe = Peclet Number (-)

P_{H_2S} = H₂S partial pressure in the sewer gas phase (atm)

Q = flow rate (m^3/s)

R = pipe radius (m)

Re = Reynolds Number (-)

R_h = hydraulic radius i.e. the cross sectional area of the water volume divided by the wetted perimeter (m)

R_{st} = rate of sulfide elimination ($mg.L^{-1}.s^{-1}$)

s = slope ($m.m^{-1}$)

S = wetted surface (m^2)

SL = slope graph in the interpretation (-)

t = time (h)

T = wastewater temperature (K or °C)

u = mean flow velocity ($m.s^{-1}$)

Greek symbols

α = ratio of K_L in polluted water to that in clean water (-)

β = ratio of solubility in polluted water to that in clean water (-)

δ = angle in hydrodynamics condition determination (rad)

γ = unit weight of liquid (for fresh water, $104 N.m^{-3}$)

μ = dynamic viscosity (for water $=10^{-3} N.s.m^{-2}$ at $20^\circ C$)

σ = variance in Peclet Number determination

ρ = water density ($g.L^{-1}$)

1. Introduction

Sewer networks play a major role in wastewater management in cities, since they convey municipal and industrial wastewater to the downstream water treatment facility. In sewers however, progressive chemical and biochemical transformations implying dissolved gases (mostly O_2 and H_2S) occur. Dissolved oxygen (DO) is consumed by the biological degradation of organic compounds (Nielsen *et al.*, 1992). In anaerobic zones, hydrogen sulfide is produced by sulfate reduction mechanisms. Hydrogen sulfide (H_2S) is then released into the atmosphere when the stream is exposed to the air (Carrera *et al.*, 2016). Gaseous hydrogen sulfide (H_2S) causes multiple problems in the sewer networks (odors, concrete corrosion and safety issues). Five main processes are associated to the sulfur cycle (Figure 1): i) generation of dissolved sulfide in anaerobic zones by sulfate reducing bacteria (SRB); ii) emission of hydrogen sulfide in gravity pipe; iii) chemical and biological oxidation of dissolved sulfide when the reaeration occurs, iv) precipitation of metallic sulfides; and, v) concrete and equipment corrosion. The fate of sulfur is associated to the DO level: indeed, DO levels higher than 0.5 mg/L can generally prevent dissolved sulfide occurrence in the wastewater (Tanaka *et al.*, 1995).

Both oxygen and hydrogen sulfide are poorly water-soluble compounds and their concentration in the liquid phase depends on the mass transfer flux occurring at the liquid-gas interface.

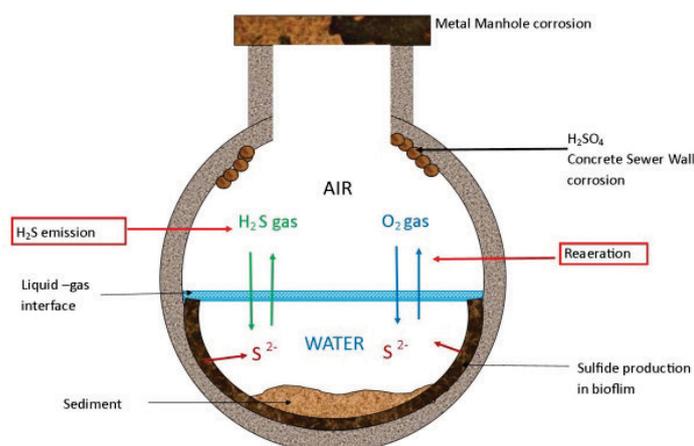


Figure 1. Simplified sulfur cycle in sewer system

According to the two-film theory (Lewis and Whitman, 1924), the interfacial mass flux of a given compound N_A is the product of the global mass transfer coefficient $k_L a$ and the concentration gradient (*i.e.*, the difference between the actual concentration in the liquid phase and the saturation concentration):

$$N_A = k_L a (C_{A,L} - C_{A,L}^*) \quad (1)$$

The liquid-gas mass transfer N_A can be affected by many factors. The saturation concentration depends on the chemical composition of the water and on the temperature through Henry's law. The hydrodynamic conditions mostly influence the mass transfer coefficient k_L , while the system geometry determines the specific interfacial area a , which is the inverse of the hydraulic diameter d_m (Hvitved-Jacobsen, 2002; Lahav *et al.*, 2004, 2006).

In fact $K_L a$ is the most common way to express oxygen transfer in technical systems, although K_L is the fundamental parameter where:

$$K_L = k_L a \times d_m \quad (2)$$

Table 1. Empirical models for liquid-gas oxygen mass transfer coefficients

Reaeration Estimation Model				
Authors	k_L O ₂ a expression		k_L O ₂ expression	
Krenkel and Orlob (1962)	$7.235 (us)^{0.408} d_m^{-0.66}$	3	$7.235 (us)^{0.408} d_m^{+0.34}$	8
Owens <i>et al.</i> (1964)	$0.222 u^{0.67} d_m^{-1.85}$	4	$0.222 u^{0.67} d_m^{-0.85}$	9
Parkhurst and Pomeroy (1972)	$0.96(1+0.17 Fr^2)(su)^{3/8} d_m^{-1}$	5	$0.96(1+0.17 Fr^2)(su)^{3/8}$	10
Taghizadeh-Nasser (1986)	$0.4 u (d_m/R_h)^{0.613} d_m^{-1}$	6	$0.4 u (d_m/R_h)^{0.613}$	11
Jensen (1995)	$0.86 (1+0.2 Fr^2)(su)^{3/8} d_m^{-1}$	7	$0.86 (1+0.2 Fr^2)(su)^{3/8}$	12

Many research articles focused on the gas-liquid oxygen mass transfer measurement and six empirical models appear as the most relevant to describe the gas-liquid oxygen transfer in sewer and open channel flows (Table 1). These models account for the flow, the slope, the pipe geometry and the turbulence via the Froude and the Reynolds numbers. Krenkel and Orlob (1962) and Owens *et al* (1964) edit relations derived of different conditions from those generally found in gravity sewers. Krenkel and Orlob (1962) measured the oxygen concentration in the inlet and outlet of the pilot. Samples were taken at two stations in each minute and titrated using sodium thiosulfate. Parkhurst and Pomeroy (1972) presented 74 oxygen transfer coefficients determined in 12 operating municipal sewers in Los Angeles using a mass balance method (diameter 420 to 12220 mm, length 420 to 3200 m and flow 0.015 to 0.250 m³.s⁻¹). Oxygen concentration differences were measured using oxygen electrodes in an upstream and a downstream manhole. In Taghizadeh-Nasser investigation (1986), 50 experiments were conducted in a 2225 mm diameter, 24m long laboratory test pipe using tap water. Jensen (1995) used radioactive tracers (Krypton 85) to test 2 conditions: the first one with a diameter of 600mm, slope of 0.09%, flow rate from 0.001 to 0.021 m³.s⁻¹ and water velocity from 0.143 to 0.319 m.s⁻¹; the second one with a diameter of 152.8 mm, slope of 0.3 %, flow rate of from 0.00021 to 0.0051 m³.s⁻¹ and water velocity from 0.101 to 0.544 m.s⁻¹. The krypton 85 is used as a tracer for the air to water gas transfer

Mass transfer coefficients are more easily assessed for oxygen than for H₂S, both for safety and practical reasons. The ratio between the mass transfer coefficients $k_{L,H_2S} / k_{L,O_2}$ can be deduced from the ratio between the diffusivities $D_{m,H_2S} / D_{m,O_2}$ (Liss and Slater, 1974; Hvitved-Jacobsen, 2002), according to Equation 13:

$$\frac{k_{L,H_2S}}{k_{L,O_2}} = \left(\frac{D_{m,H_2S}}{D_{m,O_2}} \right)^n \quad (13)$$

Experimentally, n is about 1 in a sewer with a laminar flow and close to 0.5 under turbulent flow conditions. The diffusion coefficient ratio is assumed to be between 0.72 and 0.84 with a mean value of 0.84 (Hvitved-Jacobsen, 2002; Yongsiri *et al.*, 2003).

Previous experiments used: i) radioactive tracer (Jensen *et al.*, 1995) often expensive and require correlation linking to the usual compound, ii) the titration using the sodium thiosulfate, this technique require samplers, chemical compound and add analysis error and limit the experimental data (Krenkel and Orlob 1962), iii) measurement in two locations, usually in the inlet and outlet of the pilot, what limit the experimental data, usually each

minute (Krenkel and Orlob 1962, Parkhurst and Pomeroy 1972, Jensen *et al.*, 1995). The approach developed in this paper is to measure directly the oxygen transfer due to reaeration in a gravity pipe by a method based on continuous measurement of dissolved oxygen at different locations. Then, the sensitivity of the oxygen mass transfer coefficient with easily measurable parameters was investigated. The parameters used were i) the mean velocity, ii) the water height, iii) the slope and iv) the aspect ratio calculated as the ratio between the flow width B and the height h . In fact, the aspect ratio seemed to be an indicator of the velocity distribution modification (Auel *et al.*, 2014). The experiments were performed in an experimental gravity pipe under controlled hydrodynamic conditions.

2. Materials and methods

2.1. Experimental setup

Experiments were carried out in a 10 m long PVC pipe with an internal diameter of 0.2 m. The experimental device is depicted in Figure 2. The pipe was supported by height-adjustable screw feet in order to adjust the desired slope. The slope was then checked by a laser level. The water was pumped from a 2 m³ water tank with an adjustable flow rate through a frequency variator (Mitsubishi E500). The flow was measured by a magnetic flowmeter (Rosemount 8732 E). The oxygen concentration was measured continuously by oxygen probes at six measurements points. Each probe (Mettler Toledo easySense O₂ 21 Oxygen Sensor) was installed into the bottom of the pipe.

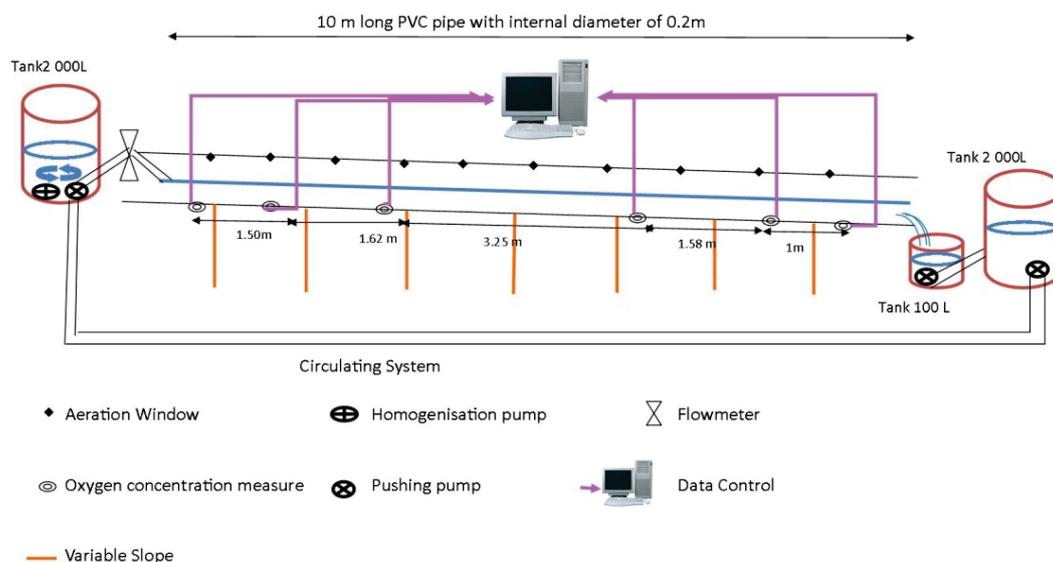


Figure 2. Gravity pipe device

2.2. Theoretical development of the mass transfer coefficient measurement method.

The measurement of the O₂ mass transfer coefficient was based on a re-oxygenation method (Capela *et al.*, 2004). Nevertheless, conventional methods were developed for homogeneous system (without concentration gradients) and a new theoretical and experimental development was necessary to assess the mass transfer coefficient in an open-channel pipe, based on the oxygen mass balance. The mass balance equation for oxygen in a horizontal open-channel flow can be written as equation 14, in which radial dispersion is neglected:

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} + u \frac{\partial C(x)}{\partial x} - E_z \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} + k_L a (C(x) - C^*) = 0 \quad (14)$$

Where $C(x)$ is the oxygen concentration, u the liquid velocity and E_z the axial dispersion coefficient (m².s⁻¹), x being the horizontal coordinate. Axial dispersion can be advantageously represented by the dimensionless Peclet number for dispersion (equation 15):

$$Pe = \frac{u \times L'}{E_z} \quad (15)$$

In this equation, L' is the total length of the pipe (in our case, it was considered as the distance from the water inlet to the last oxygen probe). If the steady-state is reached for oxygen concentration all through the pipe, equation 14 can be integrated as:

$$C(x) - C^* = (C_{x=0} - C^*) \times \exp \left[\frac{Pe - \sqrt{Pe^2 + 4Pe \frac{k_L a L'}{u}}}{2} \times \frac{x}{L'} \right] \quad (16)$$

This expression was then used to plot $\ln \left(\frac{C(x) - C^*}{C_{x=0} - C^*} \right)$ as a function of the distance x . A linear relation was obtained and the slope SL of the straight line was used to find the value of the mass transfer coefficient $k_L a$:

$$k_L a = u \left(\frac{SL^2 \times L'}{Pe} - SL \right) = u (SL^2 \times E_z - SL) \quad (17)$$

Since the Peclet number (or the axial dispersion coefficient) was required to calculate the $k_L a$, axial dispersion was obtained from tracer tests (see next section). In practice however, our experiments were performed at high Peclet numbers, which means that the pipe behaved as a plug-flow system. The integration of Equation 14 in plug-flow at steady-state leads to Equation 18:

$$C(x) - C^* = (C_{x=0} - C^*) \times \exp \left(-\frac{k_L a}{u} \times x \right) \quad (18)$$

In this case, the logarithmic plot used was more straightforward and the mass transfer coefficient could be obtained as:

$$k_L a = -SL * u \quad (19)$$

2.3. Experimental method for mass transfer coefficient measurement

The experimental procedure consisted in depleting the O₂ content in the water tank by adding sodium sulfite (Na₂SO₃, CAS 7757-83-7) and 1 mg/L of Cobalt sulfate (CoSO₄, CAS 10026-24-1). After build-up of the sodium sulfite, the initial oxygen concentration for experiments was fixed around 3 mg.L⁻¹. The concentration was checked with an oximeter. Oxygen-depleted water was then pumped into the pipe. The in-depth dissolved oxygen was measured every 1 second at six locations along the pipe. Steady-state was reached after a few minutes (Figure 3a). Averaged steady-state values of oxygen concentrations were used to calculate the mass transfer coefficient according to the method described in the previous section (Figure 3b). The saturated oxygen concentration C* was taken from the Winkler table.

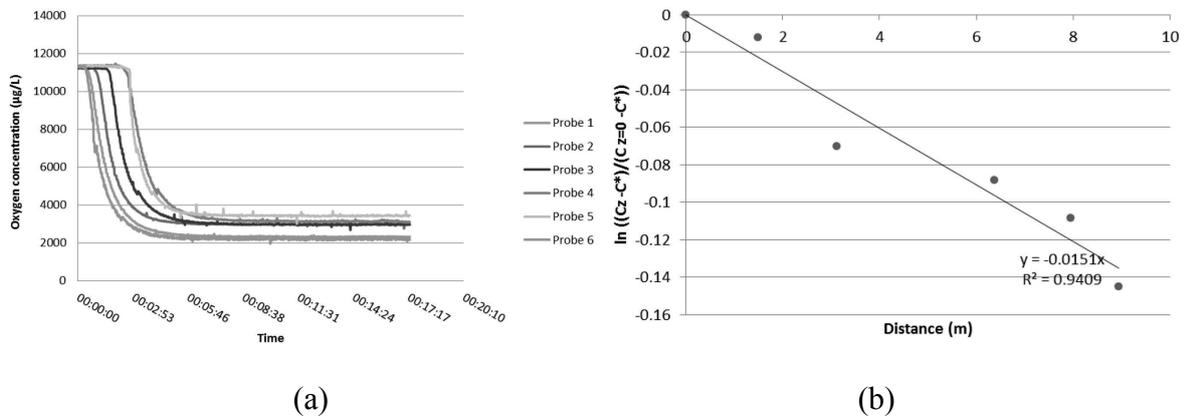


Figure 3. Oxygen concentration at different measurement point in function of the time (a) and the logarithmic plot in function of the distance in the pipe length (b) for a flow velocity of 0.37 m/s and slope 1%.

The values were corrected for temperature according to equation 20 (Jensen *et al.*, 1995).

$$k_L a(20 \text{ }^\circ\text{C}) = k_L a(T) \cdot 1,047^{(T-20)} \quad (20)$$

2.4. Experimental procedure

The experiments were performed with two different slopes (0.3 % and 1.0 %) and at different water flow rate in order to cover a wide range of flow velocity (from 0.275 to 0.612 m.s⁻¹). The relations between the hydraulic parameters are listed in appendix A. For each experimental condition and prior to each k_{La} measurement, the stability of the flow was checked by controlling the water flow of at the pipe outlet. The Peclet number was assessed by performing the analysis of the residence time distribution function. A pulse of saline tracer (NaCl) was injected 1 meter after the pipe inlet, and detected by a conductimeter located 0.5 m before the pipe outlet. Typically, a plug flow system would release all tracer molecules in the same time and the response curve would be a very thin peak. In the presence of axial dispersion, the shape of the peak would be very similar to a Gaussian statistical distribution centered on the average residence time (Dankwerts, 1953). Based on the response curve, the Peclet number was calculated by solving equation 21, where σ' is the dimensionless variance of the dispersion (with boundaries open to dispersion).

$$\frac{8}{Pe^2} + \frac{2}{Pe} + \sigma'^2 = 0 \quad (21)$$

The tested hydrodynamic conditions are gathered in Table 2. For each experimental condition, the Peclet number was measured 3 times and the oxygen mass transfer coefficient was measured 2 to 6 times. Then, the replicates were tested in order to exclude outliers from the dataset by the statistical method of Thompson (Cimbala, 2011). The sensitivity of the results to the investigated parameters was evaluated with the Student Test. The p -value for these analyses was taken equal to 0.05 (if p -value was superior to 0.05, the tested parameter has no influence).

Table 2. Hydrodynamic conditions tested

Flow rate (L.s ⁻¹)	Slope (%)	Replicates	Flow Velocity (m.s ⁻¹)	Height h (cm)	Reynolds Number (-)	Peclet Number (-)	Mean k_{L,O_2} measured (20°C)(m.h ⁻¹)
0.075	0.3	2	0.275	0.55	4333	12.7	0.086 +/- 0.023
0.075	0.3	3	0.281	0.50	4363	12.7	0.098 +/- 0.018
0.101	0.3	3	0.315	0.60	5489	10.5	0.095 +/- 0.013
0.116	0.3	2	0.296	0.75	5891	12.2	0.130 +/-0.020
0.131	0.3	3	0.345	0.70	6728	10.5	0.104 +/- -0.002
0.156	0.3	3	0.3443	0.80	7553	10.7	0.101+/- 0.022
0.171	0.3	3	0.354	0.85	8107	11.5	0.118 +/- 0.028
0.176	1	4	0.368	1.00	8369	20.2	0.128 +/- 0.029
0.181	0.3	2	0.352	0.95	8398	11.5	0.134 +/- 0.004
0.206	0.3	3	0.395	0.90	9514	93.9	0.184 +/- 0.023
0.251	1	4	0.469	1.10	11501	105.8	0.207 +/-0.015
0.301	1	4	0.498	1.20	13229	99.9	0.243 +/- 0.023
0.402	1	4	0.527	1.35	16300	172.9	0.236 +/- 0.023
0.462	0.3	6	0.407	1.80	16327	42.2	0.188 +/- 0.041
0.684	0.3	6	0.463	2.13	22021	97.4	0.245 +/- 0.079
0.885	0.3	6	0.504	2.40	26806	66.3	0.214 +/- 0.069
1.061	0.3	6	0.548	2.67	31052	85.3	0.297 +/- 0.123
1.282	0.3	6	0.551	2.92	35146	105.3	0.320 +/- 0.144
1.568	0.3	6	0.588	3.17	40930	113.4	0.474 +/- 0.122
1.850	0.3	4	0.612	3.55	46129	642.3	0.596 +/- 0.082

3. Results and discussion

3.1. Relationship between oxygen mass transfer coefficient and hydrodynamic conditions

According to table 2, all tested conditions corresponded to a turbulent flow, which means a flow dominated by inertial forces ($Re > 4,000$). In our tested mean velocities interval *i.e.* 0.28 to 0.61 m.s⁻¹, the Peclet number increased from 10.49 to 642.26. For velocities higher than 0.45 m.s⁻¹, Peclet numbers were higher than 100, which is close to a plug-flow regime. Below this value however, axial dispersion was very limited and there was no detectable difference in the calculated value of k_{La} from equation 14 (taking axial dispersion into account) and equation 18 (considering plug-flow).

Figure 4 plots the oxygen mass transfer coefficient (m.h^{-1}) as a function of the mean velocity (m.s^{-1}). k_{L,O_2} increased exponentially with the mean velocity. This is consistent with the increasing level of turbulence. Indeed, the thickness of the liquid diffusion layer at the interface is known to be influenced by the fluid velocity. The increase in the turbulence level will thus favor the mass transfer coefficient by accelerating the concentration renewal rate near the interface.

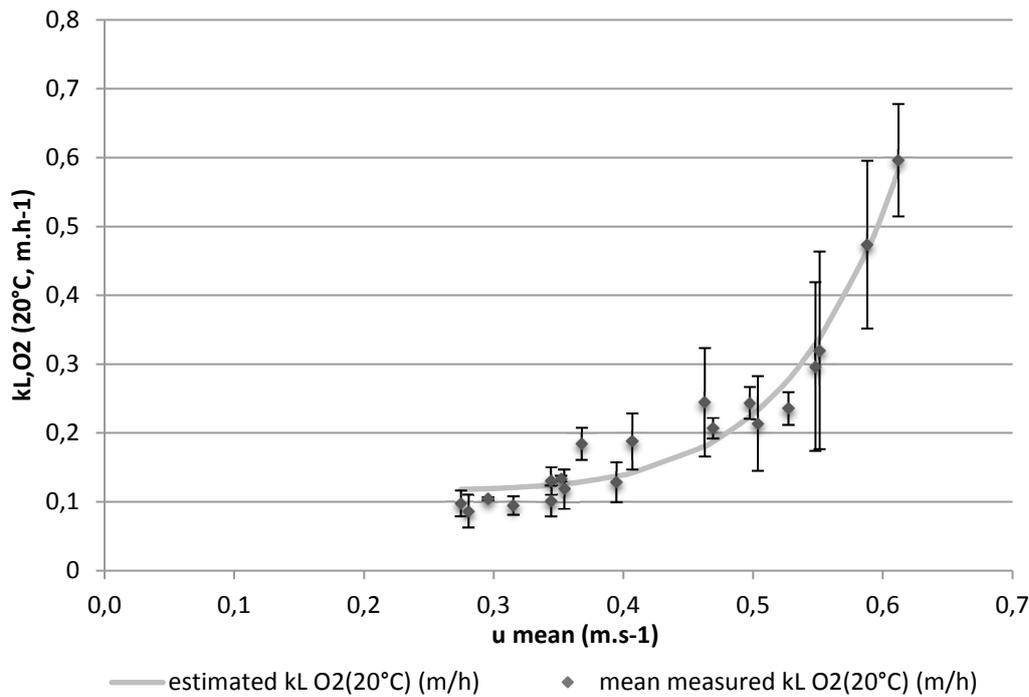


Figure 4. Flow velocity (m.h^{-1}) effect on the oxygen transfer coefficient (m.h^{-1}) on the lab gravity pipe ($L=10\text{m}$, $\phi=0.20\text{ m}$)

An empirical correlation between k_{L,O_2} and the investigated hydrodynamics parameters was looked for. The flow velocity was the most important parameter (Table 1). The correlation obtained by least-square optimization method is given by Equation (22).

$$k_{L,O_2} = 0.117 + 15.05 \times u^{7.09} \text{ with } R^2 = 0.97 \quad (k_{L,O_2} \text{ in } \text{m.h}^{-1}, u \text{ in } \text{m.s}^{-1}) \quad (22)$$

This equation presents the advantage of requiring a single parameter. Nevertheless, the flow velocity only is not sufficient to describe the flow in the case of open channels. Indeed, different slopes may result in similar flow velocities and slightly different values of flow height and mass transfer coefficients. By considering a 2-parameters model however, the best correlation was obtained with the flow velocity and the flow height (Equation 23):

$$k_{L,O_2} = 0.114 + 21.71 \times u^{5.92} h^{0.28} \quad , \text{ with } R^2 = 0.97, \text{ with } k_{L,O_2} \text{ in m.h}^{-1}, u \text{ in m.s}^{-1}, h \text{ in m} \quad (23)$$

However, due to the relatively small number of experiments performed, and due to the major impact of the liquid velocity on the mass transfer coefficient, it was not possible to propose a more accurate correlation. More specifically, the influence of the Froude number mentioned in the reported correlations by Parkhurst and Pommeroy (1972) and Jensen (1995) could not be found because of its narrow range in the present work ($0.65 < Fr < 0.96$)

3.2. Comparison to previously published correlations

According to Table 1, existing models account for the flow (mean velocity), the slope, the pipe geometry and the Froude number. Krenkel and Orlob (1962), Owens *et al.* (1964), Parkhurst and Pomeroy (1972) and Jensen (1995) found that the mass transfer coefficient was proportional to the mean velocity at a power of 0.408, 0.670, 0.375, and 0.375 respectively. In rivers and canals, the mass transfer coefficient is considered proportional to the square root of the velocity (Vasel, 2003). In Figure 5, the estimated oxygen transfer coefficients derived from the models were plotted as a function of our experimental data.

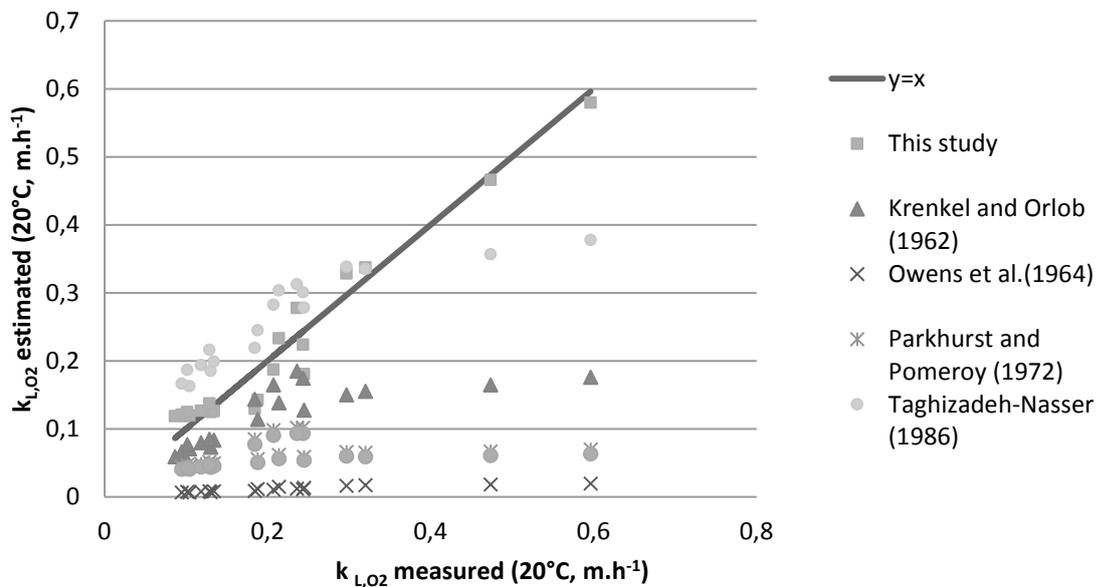


Figure 5. Comparison of our oxygen transfer coefficient estimation to the others with previous correlations

The model proposed by Krenkel and Orlob (1962), Owens *et al.*(1964), Jensen *et al.*(1995) and Parkhurst and Pomeroy (1972) underestimated the k_{L,O_2} observed in our case.

The equation of Owens *et al.* (1964) was developed with 21 experiments performed in rivers, and the method used was deoxygenation with sodium sulfide. The liquid velocities were close to our range, *i.e.* between 0.04 and 0.56 $m.s^{-1}$. The high roughness and the geometry were different, which explains the difference for prediction. Parkhurst and Pomeroy (1972) correlation was a semi-empirical model based on the dissipation of energy in the diffusional layer. The oxygen concentration was determined at the two ends of each test pipe using oxygen electrodes and the k_{L,O_2} determination based on the oxygen mass balance. The experiments were performed on real sewers, and the biological activity was stopped with hypochlorite injection before the tests. The pipe diameters were comprised between 420 and 1220 mm, and the flow rate between 0.015 and 0.250 $m^3.s^{-1}$. Much probably, small diameter pipes (as experimented in the present work) would lead to higher energy dissipation and thus higher mass transfer coefficients. The correlation proposed by Jensen is very similar and the same underestimation is observed. However, the experimental conditions were closer to our own experimental dataset (pipe diameter of 150 and 600 mm, velocities between 0.1 and 0.55 $m.s^{-1}$). In the case of this author, the measurement techniques was based on a radioactive tracer. The Krenkel and Orlob correlation was developed in a rectangular laboratory channel. This modelled to the best fit with our experimental data, but underestimated the k_{L,O_2} , except for a velocity between 0.28 and 0.40 $m.s^{-1}$. As pointed by Jensen (1995), the turbulent kinetic energy in a circular sewer pipe is much more uniformly distributed than in a rectangular pilot channel, which can explained this difference. The Taghizadeh- Nasser equations results were always higher than our observed values. Taghizadeh Nasser (1986) performed the investigation in a pilot sewer. In their experiments, they used similar laboratory conditions *i.e.* in a 225mm diameter, 24 m long laboratory test pipe using tap water.

4. CONCLUSIONS

A method based on reoxygenation technique was developed for assessing the liquid gas mass transfer coefficient. Experiments were carried out in a 10 m long PVC sewer pipe with internal diameter of 0.2 m. The flow velocity varied between 0.28 and 0.61 m/s, with two inclinations (0.3% and 1% slope). k_{L,O_2} exponentially increased with the mean flow velocity,

according to the empirical correlation: $k_{L,O_2} = 0.117 + 15.15 \times u^{7.09}$. This equation had the advantage to be correlated to a single parameter and easily usable on the field, for a circular pipe. Our empirical correlation gave complementary data with previous work performed by Krenkel and Orlob (1962), Parkhurst and Pomeroy (1972) and Jensen *et al.* (1995).

5. REFERENCES

Carrera F., Springer F., Lipeme - Kouyi G., Buffiere P. (2016a). A review of sulfide emissions in sewer networks: overall approach and systemic modelling. *Water Science & Technology*, 73(6) DOI: 10.2166/wst.2015.622

Carrera F., Springer F., Lipeme - Kouyi G., Buffiere P. (2016b). Assessment of liquid-to-gas mass transfer coefficient for hydrogen sulfide: comparison to oxygen mass transfer coefficients. *Water Science & Technology* (Submitted).

Capela S., Gillot S., Héduit A. (2014). Comparison of oxygen transfer measurement methods under process conditions. *Water Environment Research*, 76(2), 183-188.

Cimbala J. (2011). *Outliers. Presentation*, Pennsylvania State University. (<http://www.mne.psu.edu/me345/Lectures/Outliers.pdf>)

Hvitved Jacobsen T. (2002). *Sewer Processes- microbial and chemical processes engineering of sewer networks*, 1st ed.; CRC Press; Boca Raton, Florida.

Jensen N.A. (1995). Empirical modeling of air-to-water oxygen transfer in gravity sewers. *Water Environment Research*, 67(6), 979–991.

Krenkel P. and Orlob G.T. (1962). Turbulent diffusion and the reaeration coefficient. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*. 88(2), 53-83.

Lahav O., Lu Y., Shavit U. and Loewenthal R. (2004). Modeling hydrogen sulphide emission rates in gravity sewage collection systems. *Journal of Environmental Engineering*, 130(11), 1382–1389.

Lahav O., Sagiv A. and Friedler E. (2006). A different approach for predicting H₂S_(g) emission rates in gravity sewers. *Water Research*, 40(2), 259–266.

- Lewis W.K. and Whitman W.G. (1924). Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(12), 1215–1220.
- Liss P.S. and Slater P.G. (1974). Flux of gases across the air–sea interface. *Nature*, 247, 181–184.
- Nielsen P.H., Raunkjaer K., Norsker N.H., Jensen A. and Hvitved-Jacobsen T. (1992). Transformations of wastewater in sewer systems – A review. *Water Science and Technology*, 25(6), 17-31
- Owens M., Edwards E.W. and Gibbs J.W. (1964). Some reaeration studies in streams. *International Journal of Air Pollution*, 8, 469-486.
- Parkhurst J.D. and Pomeroy R.D. (1972). Oxygen absorption in streams. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*. 98(SA1), 101–124.
- Taghizadeh-Nasser M. (1986). Gas-liquid mass transfer in sewers (in Swedish); Materieöverföring gas- vätska I avloppsledningar, Chalmers TeckniskaHögskola, Göteborg, Publikation, 3:86 (Licentiatuppsats).
- Tanaka N. and Takenaka K. (1995). Control of hydrogen sulfide and degradation of organic matter by air injection into a wastewater force main. *Water Science and Technology*, 31(7), 273-282.
- Vasel J-L. (2003). *Aération naturelle dans les procédés d'épuration à biomasse fixée et les écosystèmes aquatiques*, in M. Roustan, « Transfert gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux », Lavoisier Tec&Doc, Chapter 10, 445-488 .
- Yongsiri C., Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. and Tanaka N. (2003). Introducing the emission process of hydrogen sulfide to a sewer process model (WATS). *Water Science and Technology*, 47(4), 85–92.

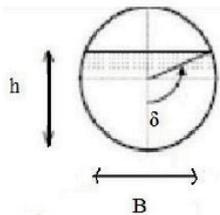
Appendix A: Hydraulic parameters in a cylindrical open channel flow

In a circular gravity pipe, geometrical parameters as the wetted surface S , the hydraulic diameter D_m , the hydraulic depth d_m can be deduced from the height h and width B of water via the δ angle and the pipe diameter D (Table 3). For each experimental condition, the flow rate was known, the height and width were measured and the section of the flow (wetted surface) could be calculated in order to assess the mean velocity u . Then, the turbulence is commonly characterized via Reynolds and Froude numbers following these equations:

$$Re = \frac{\rho u D_m}{\mu} \quad (8) \quad \text{and} \quad Fr_2 = \frac{u}{\sqrt{g D_m}} \quad (9).$$

In literature a Reynolds number Re inferior to 2000 corresponds to a laminar flow, $2000 < Re < 4000$ to a transient flow and $Re > 4000$ to a turbulent flow (Holman, J. P., 2002). Concerning the Froude number, if $Fr < 1$ the flow is subcritical, *i.e.* the mean velocity of the flow is smaller than the speed of surface waves. Physically, a ripple of a wave would move as well down as upstream. For $Fr > 1$ the flow is supercritical.

Table 3. Hydraulic parameters



Height h (m)	$h = R (1 - \cos \delta)$
Flow width B (m)	$B = D \times \sin \delta$
Wetted Surface S (m ²)	$S = \frac{D^2}{4} (\delta - \sin \delta \times \cos \delta)$
u mean (m.s ⁻¹)	$u = \frac{Q}{S}$
Hydraulic depth d_m (m)	$d_m = \frac{D(\delta - \sin \delta \times \cos \delta)}{4 \sin \delta}$
Hydraulic diameter D_m (m)	$D_m = 4 \times \frac{S}{D \delta}$
Specific Surface a (m ² /m ³)	$a = \frac{B/100}{S}$

4. Effet de la vitesse d'air sur le transfert liquide/gaz dans une conduite gravitaire

4.1. Préambule

Comme il a été montré jusqu'ici, le coefficient de transfert est usuellement étudié à l'aide du modèle du double film de Lewis et Whitman (1924). Les relations entre les coefficients de transfert et les coefficients globaux de transfert, coté liquide et gazeux, s'écrivent de la manière suivante : $\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{mk_G}$, où m est défini que la forme de la constante de Henry suivant l'Equation suivante : $P_{H_2S} = m x'$ (4.19)

avec x' la fraction molaire de sulfure d'hydrogène dans la phase liquide. Dans le cas où le composé est peu soluble dans la phase liquide, m est très grand (cas de l'O₂ et du H₂S) et $1/mk_G$ peut être considéré comme négligeable devant $1/k_L$. Il vient donc que $K_L = k_L$. Cela signifie que c'est la diffusion à travers le film liquide qui contrôle le transfert liquide-gaz, ce qui a été vérifié (Liss et Slater 1974). Toutefois la synthèse bibliographique présentée au Chapitre 1 a mis en évidence les interrogations demeurant sur l'impact de la phase gazeuse sur le transfert en sulfure d'hydrogène. En effet, dans le cas où la phase liquide a effectivement un effet sur le flux de transfert, Schmidt et Bicudo (2002) ont réalisé des mesures de transfert dans une soufflerie pour déterminer l'odeur et les flux de gaz de fumier. Ils ont établi que la concentration en sulfure hydrogène dépendait de la vitesse de l'air de façon exponentielle, avec une puissance entre 0,3 et 0,5. Santos *et al.* (2012) ont montré que la concentration de H₂S est sensible à la vitesse de l'air, de façon d'autant plus significative que les vitesses sont élevées et au-delà d'une vitesse de 0,3 m/s. En effet, pour des vitesses inférieures, il peut être considéré que les conditions dans la phase gazeuse n'ont aucune influence sur le transfert liquide-gaz. Malgré ces résultats, il est rare que l'effet de l'aérodynamique sur le transfert liquide-gaz ait été étudié sur le terrain ou à échelle réelle. Dans cette partie du travail de thèse, l'objectif a été d'étudier l'effet de la vitesse de l'air sur les valeurs de coefficient de transfert global, dans une conduite gravitaire en écoulement à surface libre avec une circulation co-courant de l'eau et de l'air. Les vitesses choisies pour la phase gazeuse sont supérieures à 0,3 m/s, de façon à compléter les résultats préliminaires sur le sujet (Santos *et al.* 2012). Pour des raisons de sécurité, le transfert d'H₂S n'est pas facile à mettre en œuvre et étudier dans un système ouvert. Ce travail a donc porté sur l'étude du transfert liquide-gaz du dioxygène. Les tendances observées sur le coefficient de transfert liquide-gaz de H₂S seront similaires (Yongsiri *et al.* 2004a, 2004b).

4.2. Influence of relative air/water flow velocity on oxygen mass transfer in gravity sewers

Lucie CARRERA¹, Fanny SPRINGER¹, Gislain LIPEME-KOUYI¹, Pierre BUFFIERE^{1*}

¹University of Lyon, INSA-Lyon, Laboratory of Civil and Environmental Engineering, France

*pierre.buffiere@insa-lyon.fr

Soumis au journal **Water Science and Technology** en septembre 2016 : WST-EM16941R1

Abstract

Problems related to hydrogen sulfide may be serious for both network stakeholders and the public in terms of health, sustainability of the sewer structure and urban comfort. H₂S emission models are generally theoretical and simplified in terms of environmental conditions. Though air transport characteristics in sewers must play a role in the fate of hydrogen sulfide, only a limited number of studies have investigated this issue.

The aim of this study was to better understand H₂S liquid to gas transfer by highlighting the link between the mass transfer coefficient and the turbulence in the air flow and the water flow. For experimental safety reasons, O₂ was taken as a model compound. The oxygen mass transfer coefficients were obtained using a mass balance in plug flow. The mass transfer coefficient was not impacted by the range of the interface air-flow velocity values tested [0.55 – 2.28 m.s⁻¹] or the water velocity values [0.06 – 0.55 m.s⁻¹]. Using the ratio between k_{L,O_2} to k_{L,H_2S} , the H₂S mass transfer behavior in a gravity pipe in the same hydraulic conditions can be predicted.

Keywords: AIR VELOCITY; HYDRAULICS; REAERATION; MASS TRANSFER COEFFICIENT; HYDROGEN SULFIDE.

NOTATIONS

a	specific surface	1/m
C(x)	Oxygen concentration	mol/m ³
C*	equilibrium concentration	mol/m ³
D	pipe diameter	m
D _{m,A}	compound A diffusivity coefficient	m ² /s
D _m	hydraulic diameter	m
D'	Diffusion coefficient	s/m ²
E _z	axial dispersion coefficient	m ² /s
Fr	Froude number	-
g	standard gravity	m/s ²
h	water height in the canalization	m
k _{L,i}	compound i mass transfer coefficient	m/h
L	last probe position = total measured length	m
l _c	characteristic length	m
Pe	Peclet number	-
Re	Reynolds number	-
S	wetted surface	m ²
SL	slope graph in the interpretation	-
t	time	s
T	temperature	°C
u	velocity	m/s
x	axial distance along the canalization	m
δ	angle	°
μ	dynamic viscosity	kg/(m.s)
ρ	density	kg/m ³
σ ²	variance of the distribution	s ²

1. INTRODUCTION

The appearance of gaseous hydrogen sulfide (H₂S) causes multiple problems in sewer networks. The most serious issues are the corrosion of metal and concrete in the canalization, the toxicity of the gas and the odor nuisance. Hydrogen sulfide is produced in anaerobic conditions in the liquid phase, but its impact is only effective after transfer in the gas phase. It is thus important to know the influence of different flow conditions on the liquid to gas mass transfer. Because of safety issues, the liquid/gas transfer of H₂S cannot be easily studied in laboratory experiments. However, there are similarities between the gas transfer of oxygen and that of hydrogen sulfide (Jensen & Hvitved-Jacobsen 1991). The mass transfer ratio $k_{LA_{H_2S}} / k_{LA_{O_2}}$ can therefore be deduced from the diffusivity ratio $D_{m,H_2S} / D_{m,O_2}$ (Liss & Slater 1974; Hvitved-Jacobsen 2002), according to equation 1.

$$\frac{k_{L,H_2S}}{k_{L,O_2}} = \left(\frac{D_{m,H_2S}}{D_{m,O_2}} \right)^n \quad (1)$$

In this expression, n is not well defined from a theoretical point of view. Experimentally, n is about 1 in a sewer with a laminar flow and close to 0.5 under turbulent flow conditions. The diffusion coefficient ratio is assumed to be between 0.72 and 0.89 with a mean arithmetic value of 0.87 (Hvitved-Jacobsen 2002; Yongsiri *et al.* 2003).

Similarly to many dissolved gases, the mechanism of H₂S transfer is assumed to be controlled by the mass transfer in the liquid film. In gravity pipes, the diffusion layer in the liquid film depends on the turbulence intensity. It is therefore impacted by the pipe slope and the wall characteristics (Lahav *et al.* 2004, 2006a).

Lahav *et al.* (2006b) also evidenced the influence of turbulence conditions, expressed with the velocity gradients, on the O₂ mass transfer phenomenon in gravity sewers and completely mixed tanks.

In open channel flows, a high slope (>1%) and high velocity conditions result in a high volume/area ratio exposed to the atmosphere and in a decrease of the interface thickness, enhancing the transfer process. At low water velocity ($u < 0.8 \text{ m.s}^{-1}$), the residence time is higher. The turbulence is also low, so thicker biofilms may grow. Sulfur production and concentration in the liquid phase are therefore enhanced, whereas the liquid gas transfer is restricted (Santry 1963).

The concentration of H₂S in the gas phase has an impact on the emission rate via the saturation concentration $C_{i,L}^*$, influenced by the movement of the air phase along the sewer (Yongsiri *et al.*, 2003). Smith and Watts (1994) showed an increase in odor emissions as

wind velocity increased in a tunnel system where an emission source of cattle waste was placed. With insufficient ventilation, H₂S (density 1.18) will accumulate in the vicinity of the liquid-gas interface and limit the transfer flux. For simplification purposes, the impact of the gas phase concentration on the transfer is often neglected. The aerodynamic conditions govern the gradient concentration and the turbulence phenomena at the liquid-gas interface.

The results reported in the literature on this topic are contradictory. Arogo *et al.* (1999) noted that the k_L appeared to be independent of the wind velocity in a velocity range between 0.1 and 0.5 m/s, while Schmidt and Bicudo (2002) considered that the H₂S concentration was dependent on the wind speed ranging from 0.14 to 2.1 m/s. Using the WATER9 model for the k_L calculation, Santos *et al.* (2012) showed that the volatilization of hydrogen sulfide was approximately constant at low speed, *i.e.* when the friction velocity is lower than 0.3 m.s⁻¹, from investigations on quiescent liquid surfaces under laboratory conditions in a wide range of air velocity values [0.5-4.5 m/s]. In the three abovementioned studies, experiments were respectively performed in a convective emission chamber (Arogo *et al.* 1999) and in wind tunnels (Schmidt & Bicudo 2002; Santos *et al.* 2012) in which H₂S emission rates from a tank simulating the area source were measured. In these experimental devices, the emission rates did not result from a continuous liquid flow as is mostly the case in sewer networks. Therefore, interactions between hydraulic and aerodynamic flow conditions were not examined.

The main aim of the present work was to study the effect of air turbulence on the oxygen liquid/gas coefficient in an experimental system reproducing a common real-scale geometry in sewer pipes. The experimental device was designed so as to investigate the interactions between aerodynamic conditions, hydraulic conditions and mass transfer: the influence of the air velocity on the liquid flow and the oxygen mass transfer coefficient was studied. Investigations were performed in an experimental gravity pipe under controlled hydrodynamic and aerodynamic conditions in a wide range of air wind velocities [0.55 – 2.28 m.s⁻¹], and typical values of liquid flow velocity [0.06 – 0.55 m.s⁻¹] likely to trigger H₂S production and emission in gravity pipes. From the values of the oxygen mass transfer coefficient, H₂S mass transfer coefficient values were deduced.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Experimental setup

Experiments were carried out in a 10 m long PVC sewer pipe with an internal diameter of 0.2 m (Figure 1). The sewer slope was fixed on a rig with an adjustable incline at 0.3%. The water was pumped from a continuously mixed 2,000 L water tank into the pipe. The pumping flow rate was adjusted by a frequency controller (Mitsubishi E500). A flow meter (Rosemount 8732 E) measured the water velocity between the pump and the pipe entry. A second pump was set up (MAPRO CL 12/21G) to control inlet air flow. In the pipe, the oxygen concentration was measured continuously by oxygen probes at four points. The measuring device (Mettler Toledo easySense O₂ 21 Oxygen Sensor) was installed in the bottom of the pipe. Ten small windows were opened on the pipe surface, in order to measure the air velocity with a hot wire anemometer in the gas phase.

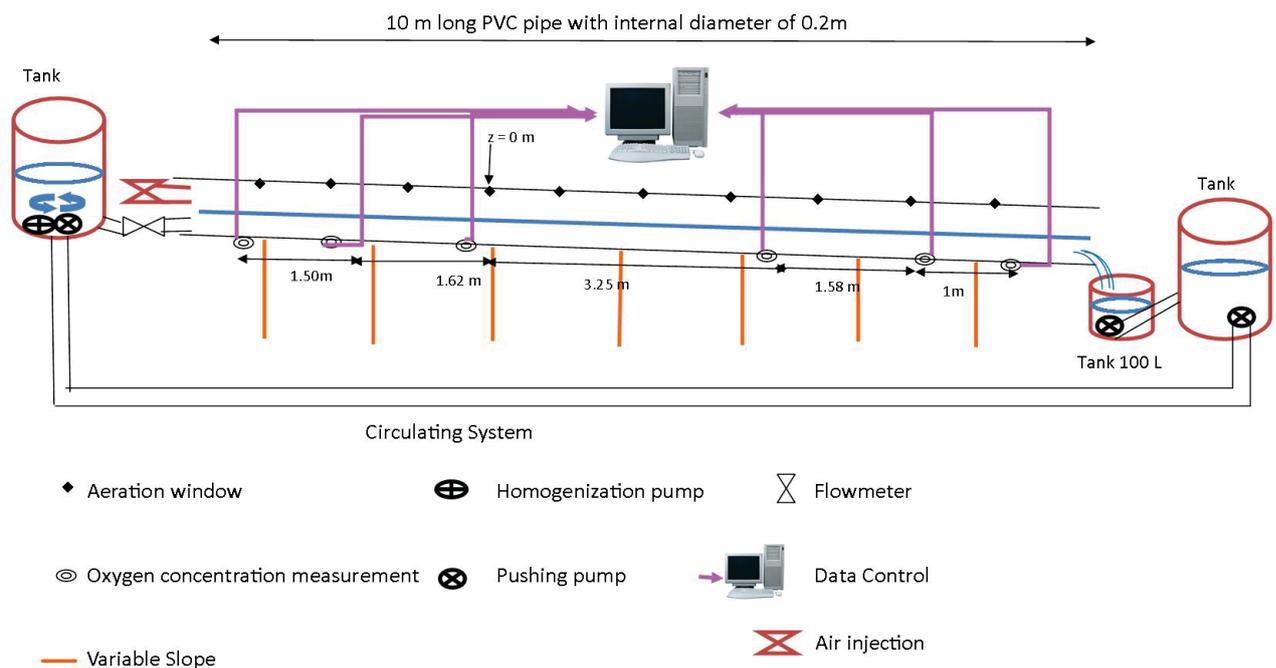


Figure 1. Gravity pipe device

2.2. Experimental procedure

2.2.1. Hydrodynamic conditions

The water flow velocities ranged from 0.06 to 0.55 m/s, corresponding to Reynolds numbers from 6,641 to 35,146. These hydrodynamic conditions have been shown to promote H₂S formation in sewer pipes (Santry 1963).

The controlled and monitored initial parameters were the water flow rate and the initial dissolved oxygen concentration in the tank. In open surface gravity pipes, flow characterization consists in: i) checking the steady flow pattern; ii) determining the flow conditions (velocity, hydraulic diameter, etc.); iii) evaluating the turbulence level (different flow patterns may appear in the liquid phase such as turbulent or laminar, subcritical or supercritical flow); iv) studying the flow (plug flow or an axial dispersion flow).

Turbulence was characterized via Reynolds and Froude numbers:

$$Re = \frac{\rho u_{water} D_m}{\mu} \quad (2)$$

$$Fr = \frac{u_{water}}{\sqrt{g D_m}} \quad (3)$$

In the literature, $Re < 2,000$ corresponds to a laminar flow, $2,000 < Re < 4,000$ to a transient flow and $Re > 4,000$ to a turbulent flow.

Concerning the Froude number, if $Fr < 1$ the flow is subcritical, *i.e.* the mean velocity of the flow is smaller than the speed of surface waves. Physically, a ripple of a wave could move downstream as well as upstream. For $Fr > 1$ the flow is supercritical. Under any flow condition, in a cylindrical pipe, the specific surface a and the hydraulic diameter D_m can be determined via the pipe diameter (D) and the δ angle with the expression (Equations 4 and 5):

$$D_m = 4 \times \frac{1}{0.2\delta} \times \frac{D^2(\delta - \sin\delta\cos\delta)}{4} \quad (4)$$

$$a = \frac{D\sin\delta}{100 \times S} \quad (5)$$

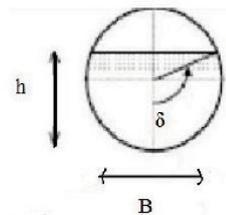


Table 1 gathers the hydrodynamic conditions tested in the present study.

Table 1. Hydrodynamic conditions tested

Mean u (m/s)	Specific surface a (m ² /m ³)	Froude number	Reynolds number	Hydraulic diameter D _m (m)
0.41	88.0	0.65	16,323	0.040
0.46	73.8	0.68	22,021	0.048
0.50	65.5	0.70	26,807	0.053
0.55	59.9	0.74	31,052	0.057
0.55	53.8	0.70	35,146	0.064
0.59	49.1	0.71	40,930	0.070
0.61	44.3	0.71	46,129	0.075

The flow pattern can be determined with the Peclet number, defined as the ratio of the convective transport to the dispersion transport flux (Equation 6):

$$Pe = \frac{lc^{u_{water}}}{D'} \quad (6)$$

The Pe number enables the importance of axial dispersion (backmixing) to be evaluated, assuming that:

$Pe \rightarrow \infty$, then $D' \rightarrow 0$: for an ideal plug flow, the Peclet number is close to infinity and the diffusivity coefficient is close to zero. More generally, a plug flow is assumed when $Pe > 100$,

$Pe \rightarrow 0$, then $D' \rightarrow \infty$: when the Peclet number is low, a dispersion transport regime is considered.

To calculate the Peclet number of the liquid flow in the experimental pipe, the residence time distribution was characterized by analyzing the response function after a tracer impulse injected at the pipe inlet. A sodium chloride solution (325 g/L, CAS number 7647-14-5 ROTH) was used as a tracer and its concentration was detected with a conductimeter. Typically, a plug flow system would release all tracer molecules within the same short period of time and the peak would be very distinct and thin. According to the Danckwerts conditions, for a boundless reactor with injection in the inlet, the Peclet number can be calculated from Equation 7, where σ is the dimensionless variance of the dispersion response function.

$$\frac{8}{Pe^2} + \frac{2}{Pe} + \sigma^2 = 0 \quad (7)$$

All measurements were made at least in triplicate.

2.2.2. Air flow characteristics

The inlet interface air velocity ranged from 0.55 to 2.28 m/s, the maximum circulation likely to occur in sewer pipes. In the experimental device, the air circulation was co-current with the water flow.

After checking the steady flow regime, the air velocities were measured with a hot wire anemometer (Thermo-anemometer V100, Kimo, France) in order to draw the air flow profiles. The experimental uncertainty of the anemometer was ± 0.05 m/s for air velocities less than 3.0 m/s.

The air velocity was controlled at the pipe inlet. The air flow injection was characterized by determining the mean air flow velocity on the pipe height along the pipe length and drawing the air profile at the pipe inlet. The air profiles were rebuilt at the pipe outlet, *i.e.* 7 m after the pipe inlet, and compared with the measurements at the pipe inlet. To ensure that a fully developed flow was measured, the first measurement spot was beyond the developing length of the liquid flow.

In a cross-section, the velocity profiles were mapped with a ten-point measurement every centimeter from the interface up to the highest point in the pipe.

2.2.3. Reaeration procedure

The measurement of the O_2 mass transfer coefficient was based on the conventional re-oxygenation method (Capela *et al.* 2004; ASCE, 2003). The experimental procedure consisted in depleting the O_2 content in the tank by adding an adequate amount of sulfite (Na_2SO_3 , CAS 7757-83-7) and 1 mg/L of Cobalt ($CoSO_4$, CAS 10026-24-1), *i.e.* the amount of sulfite needed to decrease the oxygen concentration by about 0.06 mg/L. The initial concentration was not null so as to avoid an excess of sulfites. Steady-state was reached after a few minutes (Figure 2, left picture). Averaged steady-state values of oxygen concentrations were used to calculate the mass transfer coefficient according to the method described in the previous section (Figure 2). The saturated oxygen concentration C^* was taken from the Winkler table.

Oxygen-depleted water was then pumped into the pipe. The in-depth dissolved oxygen was measured every second at four locations along the pipe.

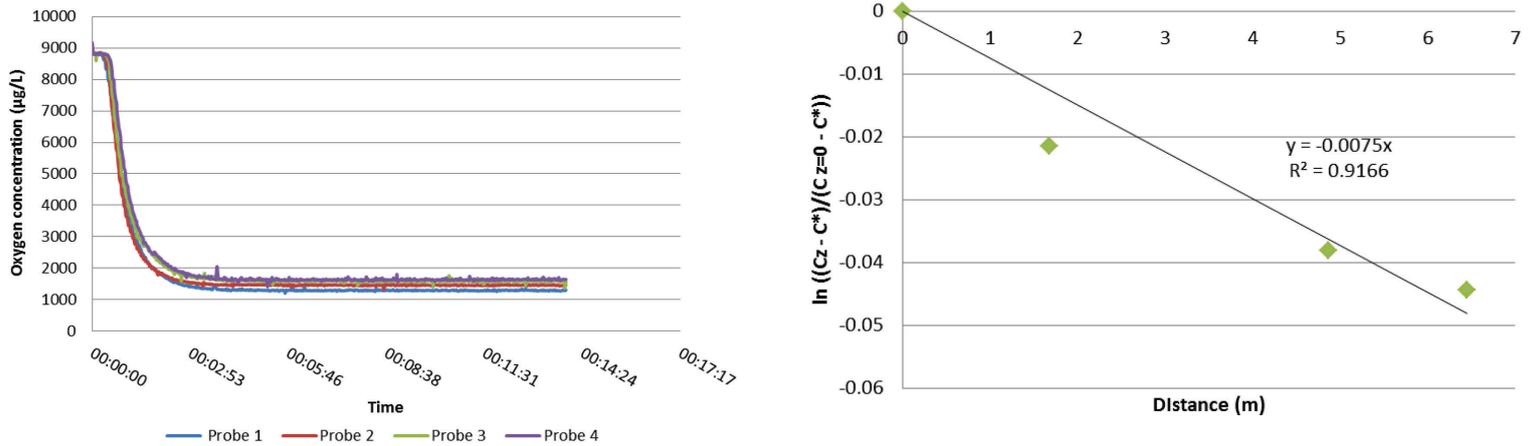


Figure 2. Oxygen concentration measured by the probes along the pipe length as a function of time (a) and logarithmic correlation obtained versus the pipe distance to calculate the mass transfer coefficient (b) (water velocity 0.55 m/s, air velocity 0.55m/s, slope 0.3%)

Air velocities [0.55; 2.28 m/s] were experimented at four water velocities (0.06; 0.14; 0.20 and 0.55 m/s).

All k_L measurements were made at least in triplicate.

2.2.4. . Data interpretation and oxygen transfer coefficient calculation

The oxygen transfer coefficient was determined according to the two film theory (Liss & Slater 1974). In plug flow conditions, the mass balance equation for oxygen can be written as:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C(x)}{\partial x} + k_L a (C(x) - C^*) = 0 \quad (8)$$

The mass balance equation for oxygen in a horizontal open-channel flow can be written as equation 9, in which radial dispersion is neglected:

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} + u \frac{\partial C(x)}{\partial x} - E_z \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} + k_L a (C(x) - C^*) = 0 \quad (9)$$

where $C(x)$ is the oxygen concentration, u the liquid velocity and E_z the axial dispersion

coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), x being the horizontal coordinate. Axial dispersion can be advantageously represented by the dimensionless Peclet number for dispersion (Equation 10):

$$Pe = \frac{u \times L'}{E_z} \quad (10)$$

In this equation, L' is the total length of the pipe (in our case, it was considered as the distance from the water inlet to the last oxygen probe). If the steady-state is reached for oxygen concentration all through the pipe, equation 3 can be integrated as:

$$C(x) - C^* = (C_{x=0} - C^*) \times \exp \left[\frac{Pe - \sqrt{Pe^2 + 4Pe \frac{k_L a L'}{u}}}{2} \times \frac{x}{L'} \right] \quad (11)$$

This expression was then used to plot $\ln \left(\frac{C(x) - C^*}{C_{x=0} - C^*} \right)$ as a function of the distance x . A linear relation was obtained and the slope SL of the straight line was used to find the value of the mass transfer coefficient $k_L a$:

$$k_L a = u \left(\frac{SL^2 \times L'}{Pe} - SL \right) = u (SL^2 \times E_z - SL) \quad (12)$$

Since the Peclet number (or the axial dispersion coefficient) was required to calculate the $k_L a$, axial dispersion was obtained from tracer tests. In practice however, the experiments were performed at high Peclet numbers, which means that the pipe behaved as a plug-flow system. The integration of equation 3 in plug-flow at steady-state leads to Equation 13:

$$C(x) - C^* = (C_{x=0} - C^*) \times \exp \left(-\frac{k_L a}{u} \times x \right) \quad (13)$$

In this case, the logarithmic plot used was more straightforward and the mass transfer coefficient was obtained as:

$$k_L a = -SL * u \quad (14)$$

The saturated oxygen concentration C^* was taken from the Winkler table. The $k_L a$ measurements were corrected for a temperature of 20°C, according to Equation 15 (Jensen 1995).

$$k_L a(20^\circ\text{C}) = k_L a(T) \cdot 1,047^{(T-20)} \quad (15)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Hydrodynamic conditions

First, the Peclet number was calculated using the residence time distribution and plotted versus the liquid flow rate (Figure 3). It is logically expected that a decreasing liquid velocity will increase the residence time as well. Therefore, for slow water velocities, the response function is wider and more diffuse than for fast water velocities. The limit for the validation of the plug flow hypothesis is usually set by $Pe=100$. Figure 2 shows that, with a slope of 0.3%, most Peclet values are found underneath this limit (57% of all tested velocities). For a water velocity of 0.59 m/s, the Peclet number is 115 and for a water velocity of 0.55 m/s, the Peclet number was calculated as 105. Considering the experimental uncertainty, the plug flow was ascertained for all hydraulic conditions between 0 and 0.55 m/s.

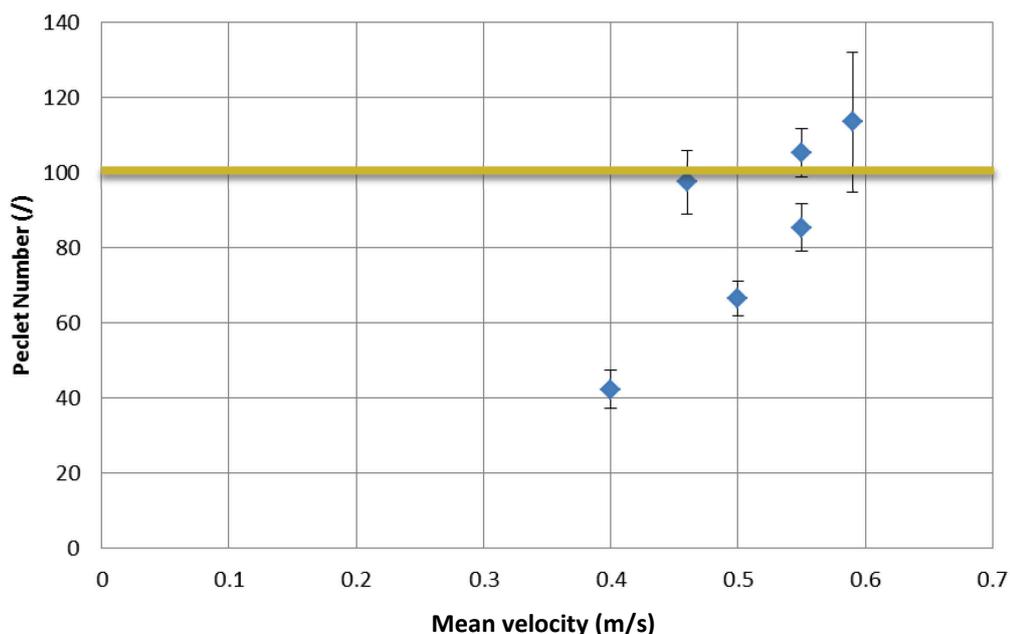


Figure 3. Peclet number for the tested velocities

The highest liquid velocity fulfilling the plug flow conditions in the experimental device was selected: 0.55 m/s. With this hydraulic flow, the Reynolds number was 35,146, characterizing a turbulent flow and the Froude number was 0.70, showing a subcritical flow.

3.2. Air velocity effect on oxygen transfer coefficient

On eight measurement locations, the air profile was reconstituted. The inlet profile at $z = 0$ m was systematically compared to the outlet one at $z = 7$ m and the data analysis showed that the shape of the air profile did not change significantly, with a variation of less than 15% measured (results not shown).

At the pipe outlet ($z = 7$ m), the air profile for a given mean inlet air velocity between 0.55 and 2.28 m/s was investigated. Figure 4 presents the air profiles from various inlet air velocities. First, the comparison between the inlet air mean velocity and the outlet air mean velocity calculated from the experimental measurement did not exhibit a significant variation (below 15 %), confirming the permanent air flow. Secondly, Figure 4 shows that with an increasing air velocity the shape of the air profile becomes parabolic.

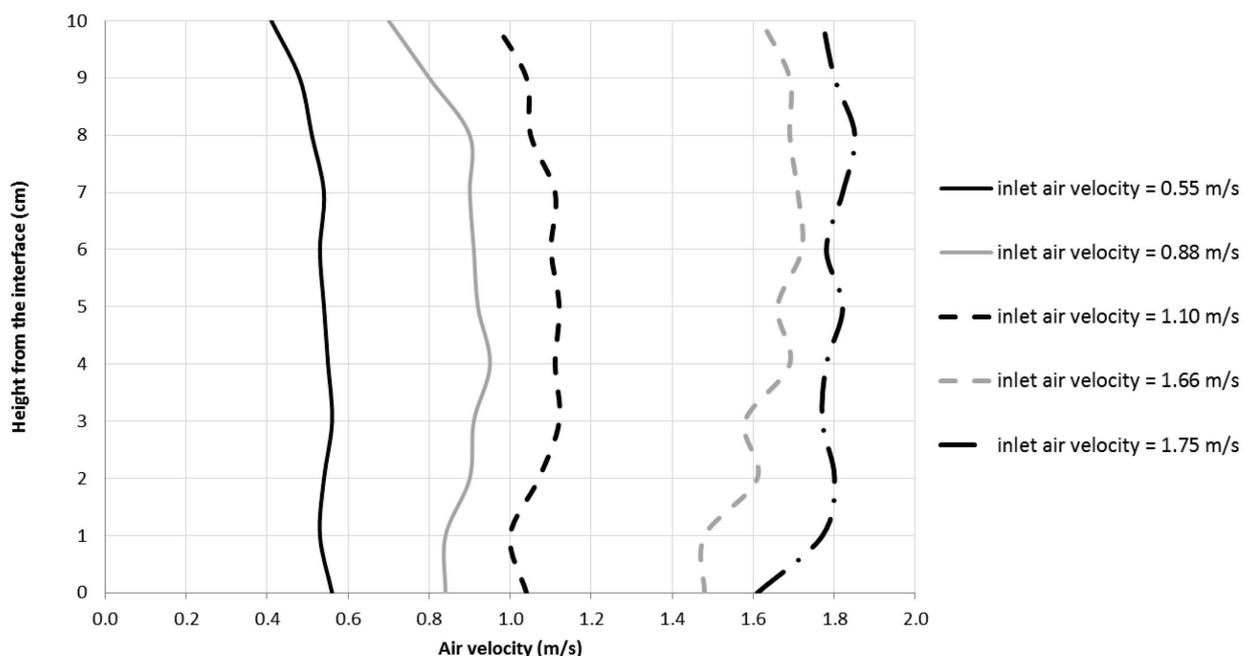


Figure 4. Air profiles for water velocity of 0.55 m/s

This might indicate that the air velocity is lower near the water surface (2 cm above the liquid/gas surface) and the pipe walls (10 cm above the liquid/gas surface), due to the boundary layers.

Figure 5 plots the oxygen mass transfer coefficient versus the relative velocity, *i.e.* the difference between the interfacial air and liquid velocities. The measured values show a considerable scatter, ranging between 0.22 and 0.25 m/h for a respective relative velocity of 0 and 1.2 m/s.

In this work, the experimental characteristic depicts a slight increase in the oxygen transfer coefficient with the relative velocity increase (Figure 5). Although this increase is noticeable, it is within experimental error. In light of these results, it can be considered that the O_2 transfer coefficient is not significantly influenced by the air flow.

Furthermore, these values are in the same order of magnitude, but about 5 times higher than the values mentioned in the literature for winds between 1 and 3 m/s, though literature results also show a considerable scatter (Garbe *et al.* 2007). This discrepancy could be due to outdoor site measurements, where interface flow patterns may significantly differ for a given mean wind speed.

Yongsiri *et al.* (2004) found that k_{L,H_2S} was proportional to the k_{L,O_2} and was independent of the turbulence. Consequently, the trend displayed in Figure 5 would be the same for the H_2S mass transfer rate in the same hydraulic and aeraulic conditions.

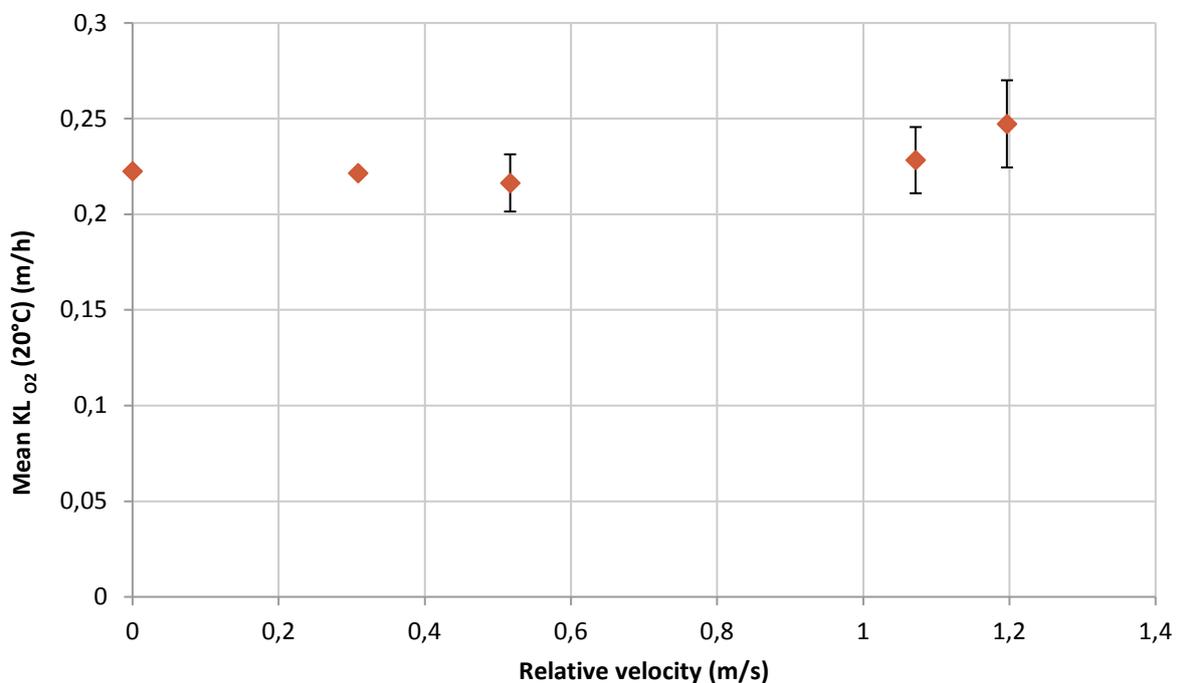


Figure 5. Oxygen transfer coefficient as a function of the relative velocity ($u_{water} = 0.55$ m/s)

As a result, the aerodynamic conditions are negligible for future models representing k_L in the range of air velocities [0.55; 2.28] m/s, for a fully developed and turbulent flow with a water velocity of 0.55 m/s.

Nevertheless, the influence of the air velocity on the concentration gradient in the air phase remains effective, and the air renewal engendered by the flow turbulence is still an influencing factor for the transfer rate enhancement. Therefore, modeling the air phase to predict the liquid gas mass transfer rate remains relevant.

Otherwise, for aerodynamic flow velocities higher than 2.58 m/s, the approach using surface renewal should be envisaged (Garbe *et al.* 2007).

3.3. Extended hydrodynamic conditions

The hydraulic conditions tested were extended so as to extrapolate the results to other liquid flow characteristics (below 0.55 m/s, considering the intended application of this work). Figure 6 shows air profiles at the pipe inlet (dashed lines) superimposed on the air profiles at the pipe outlet (solid lines), measured with a constant water velocity ranging from 0.06 to 0.55 m/s, corresponding to Reynolds numbers from 6,641 to 35,146. These hydrodynamic conditions were shown to promote H₂S formation (Santry 1963). The inlet interface air velocity was 0.55 to 2.28 m/s. Many tested inlet air velocities are depicted in Figure 6. As previously detailed, the air velocity profiles were plotted versus the height in the pipe atmosphere.

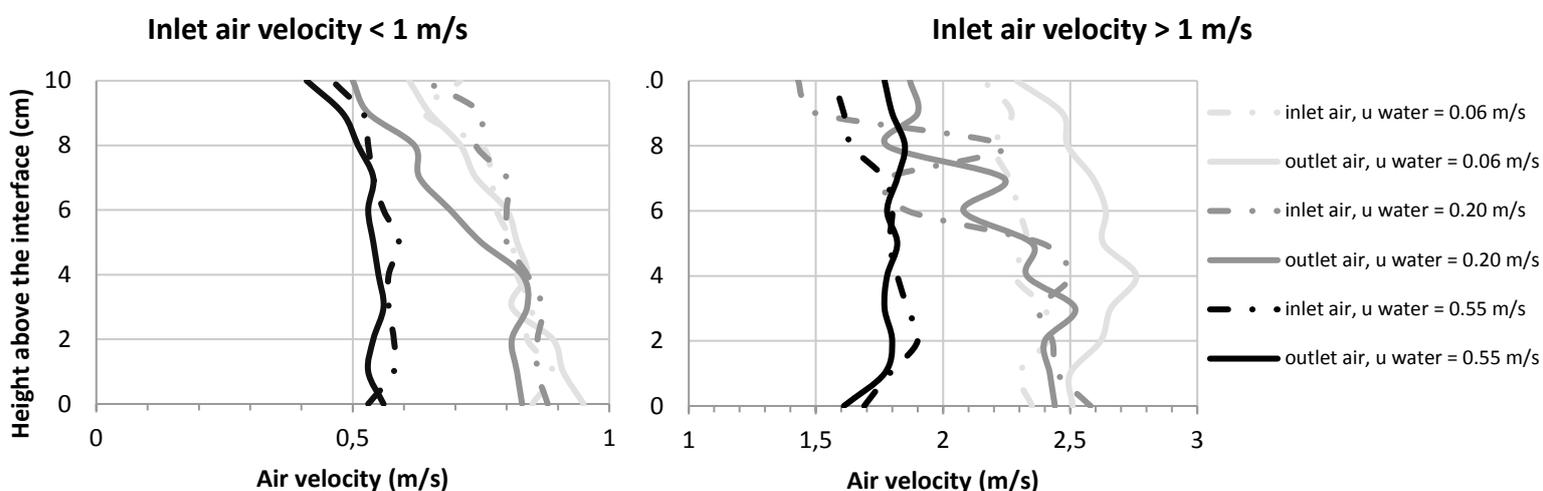


Figure 6. Air profiles at the pipe inlet and outlet for various water flow rates

Figure 6 evidences the boundary zones at the pipe walls, where the air velocity decreases rapidly 2 cm before the pipe wall (10 cm above the liquid-gas interface). These boundary effects cause an unsteady velocity shape near the pipe walls, for the highest air velocities tested. Boundary effects are also observable at the interface, where a slight entrainment effect of the air flow by the liquid flow can be noticed for low inlet air velocities.

Figure 6 also shows that the comparison of the air velocity profile measured at the pipe outlet with the air velocity profile at the pipe inlet exhibits a variation of -6 % to +12 % for the local velocities. Consequently, for the water velocities experimented here (0.06 to 0.55 m/s), the air profiles are not significantly affected by the liquid flow rate.

Nevertheless, this observation must be qualified since a sharp difference was noticed between the face inlet velocity value and the measured value at the pipe inlet. This discrepancy, which grows with the inlet air velocity and becomes significant in the hydraulic condition of a 0.55 m/s flow rate, may be due either to boundary pipe wall effects or to an immediate influence of the liquid flow rate on the air flow: at the liquid velocity of 0.55 m/s, the liquid flow rate hinders the air velocity by up to 25%. This speed decrease may be induced by the shear stress exerted by the liquid phase, keeping in mind that the difference between the phase densities is significant. Since the shear stress increases when the liquid superficial velocity increases, this trend would be enhanced at higher liquid velocities (Pan *et al.* 2015).

Figure 5 shows that the mean k_{L,O_2} value for the water velocity of 0.55 m/s exhibited the highest variation for a relative velocity of 1.2 m/s, even though it was within experimental error. From these conclusions, it is suspected that there is a threshold value of relative velocity beyond which the mass transfer coefficient is significantly affected by interface phenomena. Indeed, for a given water rate, the entrainment and pressure-drop increase with air mass rate (Wicks & Duckler 1959), thereby increasing the interface turbulent phenomena intensity. By increasing the gas flow rate, the thickness of the liquid boundary layer decreases, enhancing the mass transfer flux (Lioumbas *et al.* 2005).

To conclude, the comparison between the inlet and the outlet air velocities showed a variation ranging from -6 to +12 % of the inlet air velocity versus the water flow velocity. The influence of the highest water flow velocity experimented (0.55 m/s) is in this range of values and was shown to cause no significant impact on the k_L measured values (Figure 5). It can therefore be assumed that for all the lower water velocities investigated, the liquid-gas mass

transfer coefficient would be unchanged. Consequently, the previous conclusions (3.2) are extended to the experimental range of values [0.06; 0.55] m/s for the water flow velocity, equivalent to Reynolds numbers [6,641; 35,146].

4. CONCLUSIONS

The aim of this work was to measure the gas-liquid oxygen mass transfer coefficient (k_L) in a free surface gravity pipe under different air and water flow conditions, in the conditions of a fully developed, turbulent and subcritical liquid flow. By studying the residence time distribution in the pipe, plug flow was confirmed and applied to calculate the oxygen transfer coefficient. The oxygen transfer coefficient varied between 0.216 and 0.247 m/h, which is equivalent to 0.186 and 0.213 m/h for the H₂S transfer coefficient using the correlations mentioned in the literature. For a constant water velocity of 0.55 m/s and an increasing air velocity, the oxygen transfer coefficient was shown not to vary significantly with the interfacial relative velocity. This leads to the conclusion of the same effect on the H₂S transfer coefficient.

Varying the water flow velocity [0.06; 0.55] m/s and the inlet velocity [0.55; 2.28] m/s, the air profiles were shown not to be affected significantly by the liquid flow rate, except in the boundary layer zones. At the pipe walls, the air velocity is hindered and at the liquid-gas interface, from a threshold value of relative velocity, the liquid flow may have an influence on the air flow rate.

The influence of the highest water flow rate experimented (0.55 m/s) on the air profile was found to be equivalent to other flow rates tested. An increase in the air flow velocity for a given water flow rate of 0.55 m/s was shown not to cause any significant impact on the k_L values. It can therefore be assumed that for all the lower water velocities investigated, the liquid-gas mass transfer coefficient would be unchanged.

More generally, with a view to modeling the complex processes related to H₂S emission in sewer networks, provided that the interface aeratic and hydraulic velocities are within [0.55; 2.28] m/s and [0.06; 0.55] m/s respectively, the effect of aeratic conditions on the k_L modelling may be reasonably neglected in this range of hydraulic conditions.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This work was made possible with the help Karolina Weiss from the Technische Universität of Dresden.

REFERENCES

Arogo J., Zhang R.H., Riskowski G.L. & Day, D.L. (1999). Mass transfer coefficient for hydrogen sulfide emission from aqueous solutions and liquid swine manure. *Transactions of the ASAE*, 42(5), 1455–1462.

American Society of Civil Engineers (2003). *ASCE Standard measurement of oxygen transfer in clean water*, New York.

Capela S., Gillot S. & Héduit A. (2004). Comparison of oxygen transfer measurement methods under process conditions. *Water Environment Research*, 76(2), 183-188.

Garbe C.S., Handler R.A. & Jähne B. (2007). *Transport at the air-sea interface. Measurements, Models and Parametrizations*. Chapter: The air-water interface: turbulence and scalar exchange, 1st ed., Environmental and Science engineering, Springer, Berlin, Heidelberg.

Hvitved Jacobsen T. (2002). *Sewer Processes - microbial and chemical processes engineering of sewer networks*, 1st ed.; CRC Press; Boca Raton, Florida.

Jensen N.A. & Hvitved-Jacobsen T. (1991). Method for measurement of reaeration in gravity sewers radio tracers. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*. 63(5), 758-767.

Jensen N.A. (1995). Empirical modeling of air-to-water oxygen transfer in gravity sewers. *Water Environment Research*, 67(6), 979–991.

Lahav O., Lu Y., Shavit U. & Loewenthal R. (2004). Modeling hydrogen sulphide emission rates in gravity sewage collection systems. *Journal of Environmental Engineering*, 130(11), 1382–1389.

Lahav O., Sagiv A. & Friedler E. (2006a). A different approach for predicting H₂S_(g) emission rates in gravity sewers. *Water Research*, 40(2), 259–266.

Lahav O., Binder A. & Friedler E. (2006b). A different approach for predicting reaeration rates in gravity sewers and completely mixed tanks. *Water Environment Research*, 78(7), 730–739.

Lioumbas J.S., Paras S.V. & Karabelas A.J. (2005). Co-current stratified gas–liquid downflow—Influence of the liquid flow field on interfacial structure. *International Journal of Multiphase Flow*, 31(8), 869–896.

Liss P.S. & Slater P.G. (1974). Flux of gases across the air–sea interface. *Nature*, 247, 181–184.

Pan L.M., He H., Ju P., Hibiki T. & Ishii M. (2015). The influences of gas–liquid interfacial properties on interfacial shear stress for vertical annular flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 89, 1172–1183.

Santry J.W. (1963). Hydrogen sulfide in sewers. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 35(12), 1580-1588.

Santos J.M., Kreim V., Guillot J-M., Reis Jr.N.C., de Sá L.M. & Horan N.J. (2012). An experimental determination of the H₂S overall mass transfer coefficient from quiescent surfaces at wastewater treatment plants. *Atmospheric Environment*, 60, 18-24.

Schmidt D.R. & Bicudo J. R. (2002). *Using a wind tunnel to determine odor and gas fluxes from manure surfaces*, ASAE Annual Meeting.

Smith R.J. & Watts P.J. (1994). Determination of odour emission rates from cattle feedlots: Part 2, evaluation of two wind tunnels of different size. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 58(4): 231-240.

Wicks M. & Duckler A.E. (1959). Entrainment and pressure drop in concurrent gas-liquid Flow: I. Air-water in horizontal flow, *AIChE*, 6(3):463-468.

Yongsiri C., Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. & Tanaka N. (2003). Introducing the emission process of hydrogen sulfide to a sewer process model (WATS). *Water Science and Technology*, 47(4), 85–92.

Yongsiri C., Vollertsen J. & Hvitved-Jacobsen T. (2004). Effect of temperature on air–water transfer of hydrogen sulfide. *Journal of Environmental Engineering*, 130(1), 104–109.

4.3. Bilan

L'article ci-dessus a montré que dans le cas d'une canalisation gravitaire circulaire en écoulement co-courant avec une vitesse de l'air entre 0,55 et 1,75 m/s et d'eau de 0,06 à 0,55 m/s, l'effet de l'air sur le coefficient de transfert de l'oxygène n'est pas significatif. Ces valeurs portent un intérêt particulier parce qu'elles sont représentatives des conditions réelles sur le terrain donnant lieu à la production en sulfure. Une légère augmentation du transfert en fonction de la vitesse de l'air a été observée. Toutefois, comme cette augmentation est comprise dans l'écart type de l'étude, il est conclu dans nos conditions expérimentales que l'effet de la vitesse de l'air n'a pas d'influence sur le transfert, ce qui recoupe la conclusion de Liss et Slater (1974), selon laquelle c'est le film liquide qui contrôle le transfert liquide-gaz.

L'influence de la vitesse de l'air de [0,55 – 1,75] m/s sur le k_L est donc négligeable, il est donc possible de s'affranchir de l'étude de l'aéraulique dans la modélisation du k_L .

Toutefois il faut bien distinguer coefficient de transfert et flux de transfert. En effet le flux transféré fait intervenir la notion de gradient de concentration entre les différentes phases. De plus, au niveau gazeux, le gradient de concentration en H_2S dans l'atmosphère du réseau est considéré comme le moteur du flux transféré. L'aéraulique influence fortement la concentration en oxygène et en sulfure d'hydrogène à l'interface. En effet, une bonne aération des réseaux permettrait d'homogénéiser la phase gazeuse, réduirait la concentration à l'interface ce qui limiterait le flux de transfert, tandis qu'une faible aération engendrerait une accumulation du sulfure d'hydrogène proche de l'interface. Il serait donc judicieux de déterminer la concentration en sulfure d'hydrogène à l'interface et l'intégrer au modèle de flux de transfert. De plus, dans les réseaux d'assainissement, des zones de détériorations préférentielles sont observées en haut des canalisations et au niveau des zones de marnages des eaux usées (Sand et Bock, 1984; Islander *et al.*, 1991; Mori *et al.*, 1992; Roberts *et al.*, 2002). La variation de la température des eaux collectées par les réseaux d'assainissement est en moyenne toujours supérieure à la température du sous-sol dans lequel sont enterrées les canalisations. Ceci crée des cellules de convection, et donc un phénomène de volatilisation des eaux usées dans la phase atmosphérique et de recondensation à la paroi des canalisations (Pomeroy et Boon 1990). De cette manière, le gradient de température favorise le sulfure d'hydrogène transféré présent à proximité de l'interface à se déplacer au sommet de la canalisation, favorisant ainsi sa corrosion.

5. Bilan sur les investigations réalisées sur la canalisation

Au cours des expériences effectuées sur la canalisation, l'influence de la vitesse d'écoulement liquide sur le coefficient de transfert a été mise en évidence, à l'échelle globale avec la vitesse moyenne d'écoulement (Chapitre 4.3.) ou à l'échelle locale avec la vitesse moyennée à l'interface (Chapitre 4.2.). Comme dans le cas du réacteur, il a été vérifié que plus la vitesse du fluide à l'interface est importante, plus le transfert est favorisé, et ce de manière exponentielle (Chapitre 4.3.). Le coefficient de transfert de l'oxygène a été trouvé proportionnel à la vitesse à l'interface à la puissance 7,09 contrairement au réacteur où la puissance est de 3,91.

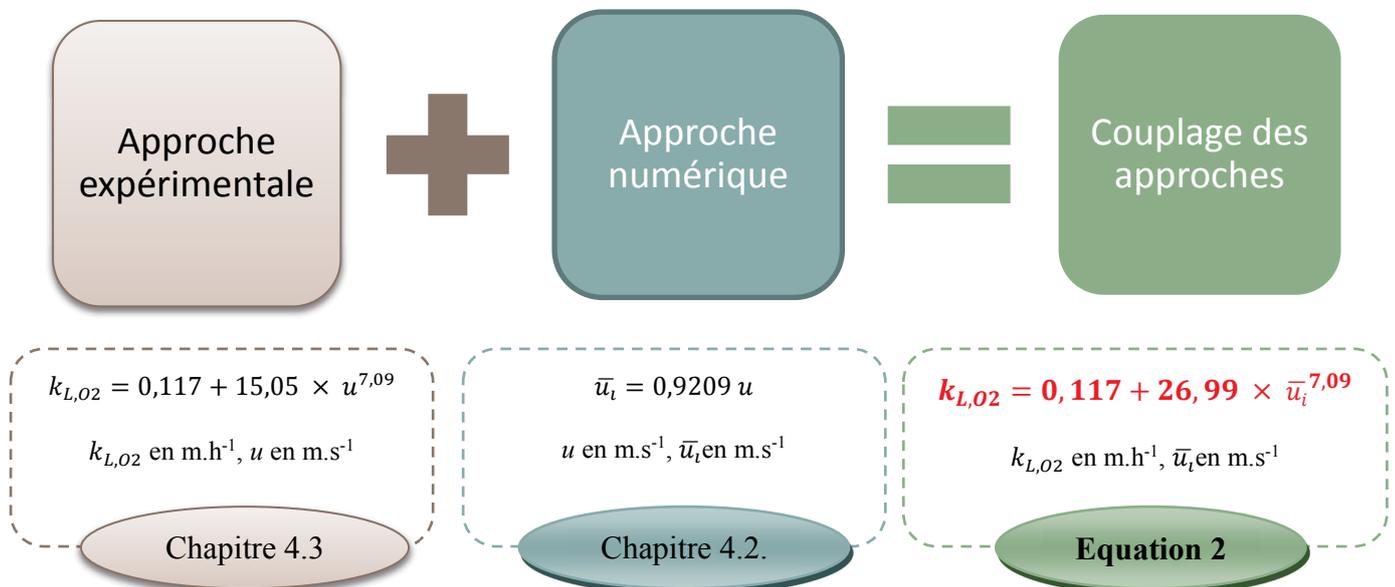


Figure 4-23. Schéma récapitulatif de la démarche et corrélations obtenues dans la canalisation

Jusqu'à présent, nous avons choisi le paramètre vitesse à l'interface pour comprendre et de modéliser le phénomène de transfert en s'affranchissant de la géométrie du système. Le chapitre 5 regardera si la vitesse à l'interface est le meilleur paramètre d'extrapolation, et dans le cas contraire une étude approfondie sera faite pour déterminer ce paramètre.

Références bibliographiques du Chapitre 4 :

- Absi, R. (2011). An ordinary differential equation for velocity distribution and dip-phenomenon in open channel flows. *Journal of Hydraulic Research*, 49 (1), 82-89.
- Auel C, Albayrak I. and Boes M.R. (2014). Turbulence Characteristics in Supercritical Open Channel Flows: Effects of Froude Number and Aspect Ratio. *Journal Hydraulics Engineering*, 140(4), 04014004-1 – 04014004-16
- Baptista M and Lara M. (2010). Fundamentos de Engenharia Hidráulica. 3. Ed. rev. e ampl. - Belo Horizonte: Editora UFMG, 480p, ISBN: 978-85-7041-828-9
- Bingham R. (2007). Plasma physics: On the crest of a wake, *Nature*, 445, 721-722.
- Bonakdari, H., Larrarte, F., Lassabatere, L., & Joannis, C. (2008). Turbulent velocity profile in fully-developed open channel flows. *Environnemental. Fluid Mechanics*, 8, 1–17.
- Bourrier R. (2008). *Les réseaux d'assainissement*. 5ème édition, Lavoisier.
- Chassaing P. (2000). *Turbulence en mécanique des fluides, Analyse du phénomène en vue de sa modélisation à l'usage de l'ingénieur*. CEPADUES Edition.
- Islander, R.L., Devinny, J.S., Mansfeld, F., Postyn, A., Shih, H., (1991). Microbial ecology of crown corrosion in sewers. *Journal of Environmental Engineering*, 117 (6), 751–770.
- Lewis W.K. and Whitman W.G. (1924). Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(12), 1215–1220.
- Liss P.S. and Slater P.G. (1974). Flux of gases across the air–sea interface. *Nature*, 247, 181–184.
- Mignot E., Bonakdari H., Knothe P., Lipeme Kouyi G., Bessette A., Rivière N. and Bertrand-Krajewski J.-L. (2012). Experiments and 3D simulations of flow structures in junctions and their influence on location of flowmeters. *Water Science & Technology*, 66 (6), 1325–1332.
- Momplot A., Lipeme Kouyi G., Mignot E., Rivière N., Bertrand-Krajewski J.-L. (2016). Typology of the flow structures in dividing open channel flows. *Journal of Hydraulic Research*, Accepted, <http://dx.doi.org/10.1080/00221686.2016.1212409>, © 2016 International Association for Hydro-Environment Engineering and Research

- Mori, T., Nonaka, T., Tazaki, K., Koga, M., Hikosaka, Y. et Noda, S. (1992). Interactions of Nutrients, Moisture and Ph on Microbial Corrosion of Concrete Sewer Pipes. *Water Research*, 26, 29-37.
- Murphy, C. (1904). Accuracy of stream measurements. *Water Supply and Irrigation*, 95, 111–112.
- Nezu, I., Rodi, W. (1986). Open-channel measurements with a laser Doppler anemometer. *Journal Hydraulic Engineering*, 112(5), 335-355.
- Nezu, I., A. Tominaga and H. Nakagawa (1993). Field measurements of secondary currents in straight rivers. *Journal. Hydraulic Engineering*, 119(5):598-614
- Pomeroy, R. D. et Boon, A. G. (1990). The problem of hydrogen sulphide in sewers, *Westminster*, Acer John Taylor.
- Rajaratnam N. and Muralidhar D. (1969). Flow below deeply submerged rectangular weirs, *Journal of Hydraulic Research*, 7(3), 355-374.
- Roberts, D. J., Nica, D., Zuo, G. et Davis, J. L. (2002). Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 227-234.
- Sand, W. et Bock, E. (1984). Concrete corrosion in the Hamburg sewer system. *Environmental Technology Letters*, 5, 517-528.
- Santos J.M., Kreim V., Guillot J-M., Reis Jr.N.C., de Sá L.M. and Horan N.J. (2012). An experimental determination of the H₂S overall mass transfer coefficient from quiescent surfaces at wastewater treatment plants. *Atmospheric Environment*, 60, 18-24.
- Sarma K.V.N., Lakshminarayana P, Lakshman Rao N.S. (1983). Velocity distribution in smooth rectangular open channel. *Journal of Hydraulic Engineering*, 109 (2), 270-289.
- Stearns, F. P. (1883). A reason why the maximum velocity of water flowing in open channels is below the surface. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 7, 331–338.
- Steffler P.M., Rajaratnam N., Peterson A.W. (1985). LDA measurements in open channel flow, *Journal of Hydraulic Engineering*, 111(1), 119-130.

Schmidt D.R. and Bicudo J. R. (2002). *Using a wind tunnel to determine odor and gas fluxes from manure surfaces*, ASAE Annual Meeting.

Vazquez J. (2003). *Cours d'hydraulique à surface libre, Systèmes Hydrauliques Urbains - Ecole nationale du génie de l'eau et de l'environnement de Strasbourg (ENGEES), France.*

Vanoni, V.A. (1941). Velocity distribution in open channels. *Civil Engineering ASCE*, 11(6), 356-357.

Versteeg H.K., Malalasekera W. (2007). *An introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. Pearson Education..

Yongsiri C., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2004a). Hydrogen sulfide emission in sewer networks: a two-phase modelling approach to the sulfur cycle. *Water Science and Technology*, 50(4), 161–168.

Yongsiri C., Vollertsen J. and Hvitved-Jacobsen T. (2004b). Effect of temperature on air–water transfer of hydrogen sulfide. *Journal of Environmental Engineering*, 130(1), 104–109.

CHAPITRE 5. COEFFICIENT DE TRANSFERT ET CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

1. Avant Propos

Nous avons réalisé des mesures de coefficient de transfert ainsi que des simulations hydrodynamiques dans deux systèmes de géométrie différente. Les deux pilotes sont caractérisés par un écoulement à surface libre. Le transfert étant un phénomène de surface, nous avons cherché à étudier les paramètres à l'interface et à les relier aux mesures de coefficients de transfert. Au cours des deux derniers chapitres, le coefficient de transfert de l'oxygène a été corrélé à la vitesse à l'interface indépendamment de la géométrie. Toutefois, plusieurs questions demeurent : i) les présentes corrélations sont-elles extrapolables dans d'autres conditions et systèmes hydrauliques ?, ii) si non, quel autre paramètre hydrodynamique permettrait cette extrapolation ?

2. La vitesse à l'interface : paramètre d'extrapolation ?

La vitesse à l'interface jusqu'alors mise en lumière a été choisie pour plusieurs raisons : i) elle traduit un niveau de turbulence localisé à la surface de transfert, ii) elle peut être reliée à des paramètres globaux facilement mesurables tels que la vitesse de rotation ou la vitesse d'écoulement via un débitmètre. La **Figure 5-1** présente les coefficients de transfert de l'oxygène moyens mesurés et estimés en fonction des vitesses à l'interface. Dans les Chapitres 3 et 4, les vitesses à l'interface ont été extraites et reliées aux coefficients de transfert de l'oxygène. Dans le cas du réacteur, la corrélation est la suivante :

$$K_{L,O_2} = 0,015 + 108,16 * \bar{u}_i^{3,91} \quad \text{avec } (u_i \text{ in } m. s^{-1}) \quad (5.1)$$

et dans le cas de la canalisation :

$$K_{L,O_2} = 0,117 + 26,99 * \bar{u}_i^{7,09} \quad \text{avec } (u_i \text{ in } m. s^{-1}) \quad (5.2)$$

Par conséquent, à l'aide de ces corrélations empiriques et dans leur gamme d'application, les coefficients de transfert estimés ont été tracés en fonction de la vitesse à l'interface dans la figure suivante.

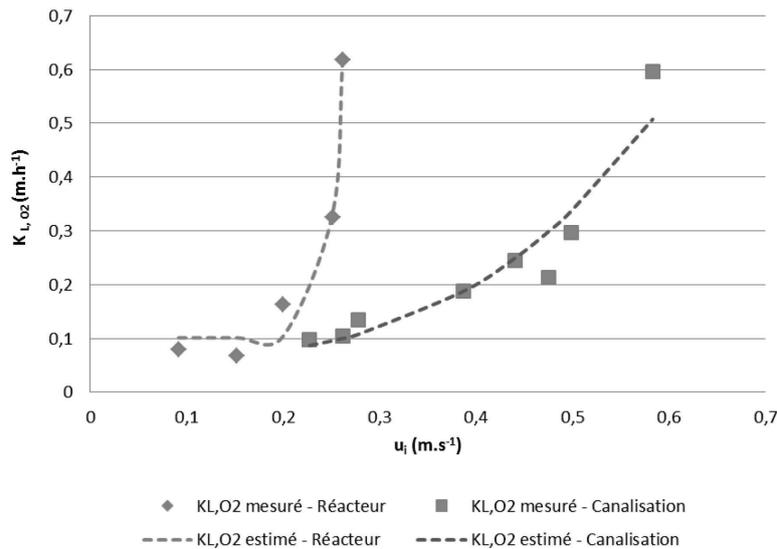


Figure 5-1. Coefficient de transfert de l'oxygène moyen mesuré à 20°C (m.h⁻¹) et estimé avec les Equations 5.1 et 5.2 selon le système en fonction de la vitesse à l'interface (m.s⁻¹)

On constate une augmentation générale du coefficient de transfert en fonction de la vitesse à l'interface. Toutefois, on remarque également une tendance bien différente entre le réacteur et la canalisation. Ceci peut provenir de la différence de puissance trouvée pour les corrélations 5.1 et 5.2 et dont les valeurs sont de 3,91 pour le réacteur et de 7,09 pour la canalisation. La corrélation obtenue dans le réacteur est valable pour des vitesses à l'interface entre 0,09 et 0,26 m.s⁻¹ et dans le cas de la canalisation entre 0,23 et 0,58 m.s⁻¹. Les intervalles d'application se complètent pour balayer une gamme de vitesse de 0,09 à 0,58 m.s⁻¹. Grâce à deux vitesses testées communément dans les deux systèmes (0,22 et 0,26 m.s⁻¹), nous avons pu tester la continuité et la reproductibilité aux deux échelles. En effet, afin de vérifier si les corrélations peuvent être appliquées à d'autres types d'écoulement, nous avons tenté d'estimer le coefficient de transfert avec l'équation établie dans le réacteur (Equation 5.1) pour les vitesses d'écoulement dans la canalisation de 0,22 et 0,26 m.s⁻¹. Une comparaison entre le coefficient de transfert mesuré dans la canalisation pour ces deux vitesses et le coefficient de transfert estimé avec l'équation établie dans le réacteur sera réalisée. Un écart de 72 à 82% entre les coefficients estimés et mesurés est observé. Il apparaît donc que la vitesse ne serait pas le paramètre d'extrapolation le plus adéquate.

3. Autres paramètres hydrodynamiques locaux

3.1. Les paramètres de turbulence et les composantes de vitesse

A la lumière des résultats obtenus dans les Chapitres 3 et 4, il est nécessaire de trouver un paramètre commun aux deux échelles. Pour cela, plusieurs paramètres sur FLUENT dans les conditions de modélisation détaillées aux Chapitre 3.3. et Chapitre 4.2. ont été testés et extraits, tels que les paramètres de turbulence et les composantes de vitesse. Les paramètres de turbulence choisis sont l'énergie cinétique turbulente k , le taux de dissipation turbulence ε et l'intensité de turbulence I .

Tout champ fluctuant turbulent peut être décomposé en sa moyenne et une fluctuation centrée autour de cette moyenne :

$$u_{x,t} = u + u'_{x,t} \quad (5.3)$$

La turbulence augmente les capacités de mélange du système. Son intensité est classiquement mesurée par l'énergie cinétique turbulente exprimée par l'Equation 5.4 :

$$k = \frac{1}{2} (\overline{u'^2}) \quad (5.4)$$

u' désigne la fluctuation du vecteur vitesse.

k est déterminé par le logiciel ANSYS FLUENT v14 via l'équation suivante :

$$k = \frac{3}{2} (uI)^2 \quad (5.5)$$

Avec k en (m^2/s^2) , u en $m.s^{-1}$ et I en %.

Le paramètre I représente le rapport entre la racine carrée de la moyenne des fluctuations de vitesse et la vitesse moyenne :

$$I = \frac{\overline{u'}}{u} \quad (5.6)$$

$$\text{avec } u' = \sqrt{\frac{1}{3} (u_x'^2 + u_y'^2 + u_z'^2)} = \sqrt{\frac{2}{3}} k \quad (5.7)$$

Dans le cas d'un écoulement pleinement développé, comme dans le cas de la canalisation simulé dans cette thèse, le logiciel ANSYS FLUENT v14 calcule directement l'intensité de turbulence via l'équation suivante :

$$I = 0,16Re_{dh}^{-1/8} \quad (5.8)$$

avec I en %, Re_{dh} le nombre de Reynolds dont la longueur caractéristique est le diamètre hydraulique (-) (Cf Chapitre 4.1. Equation 4.8.).

Concernant le taux de dissipation turbulente, il est calculé d'après l'Equation 5.9 :

$$\varepsilon = C_{\mu}^{\frac{3}{4}} \frac{k^{\frac{3}{2}}}{L}, \quad (5.9)$$

avec I l'intensité de turbulence (%), $C_{\mu} = 0.09$ un paramètre fixé dans le modèle VOF k- ε RNG et L une longueur caractéristique (m).

Ensuite les paramètres vitesses choisis sont : i) les composantes vitesses telles que u_x , u_y , u_z , la vitesse axiale, radiale et tangentielle et ii) les dérivées de vitesses, $\frac{du_x}{dx}$, $\frac{du_y}{dx}$, $\frac{du_z}{dx}$, $\frac{du_x}{dy}$, $\frac{du_y}{dy}$, $\frac{du_z}{dy}$, $\frac{du_x}{dz}$, $\frac{du_y}{dz}$, $\frac{du_z}{dz}$.

La capacité de ces différents paramètres à estimer le coefficient de transfert sur une large gamme de conditions a ensuite été étudiée.

3.2. Lien entre le coefficient de transfert et les paramètres hydrodynamiques locaux

L'extraction des données de k , ε et I à l'interface a montré des intervalles communs dans chacune des échelles investiguées. Par conséquent, chacun de ces paramètres a été étudié en détails.

3.2.1. L'énergie cinétique turbulente

L'énergie cinétique turbulente est comprise entre $1,808 \times 10^{-4}$ et $1,084 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ dans le réacteur (pour une vitesse de rotation de 50 et 140 tours/min respectivement et avec une relation linéaire entre k_i et la vitesse de rotation N) ; pour la canalisation, elle varie entre 5×10^{-4} et $7,7 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$. Les gammes de valeurs sont communes entre les deux échelles. Les variations du coefficient de transfert de l'oxygène en fonction de l'énergie cinétique turbulente à l'interface (calculée via l'Equation 5.5) sont présentées dans la **figure 5-2**. Une

tendance globale d'augmentation du coefficient de transfert en fonction de \bar{k}_l est observée. La relation entre le coefficient de transfert de l'oxygène et \bar{k}_l est la suivante :

$$K_{L,O_2} = 0,037 + 11,610 \times 10^6 \bar{k}_l^{2,461} \quad (5.10)$$

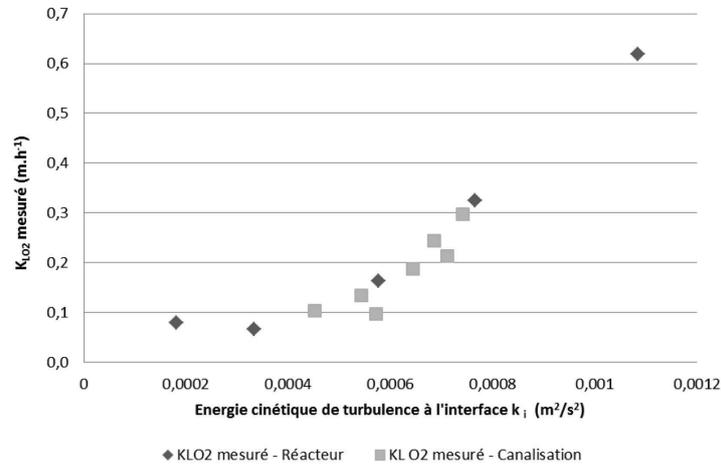


Figure 5-2. Coefficient de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} mesuré à 20°C ($m.h^{-1}$) en fonction de l'énergie cinétique turbulente à l'interface \bar{k}_l ($m^2.s^{-2}$)

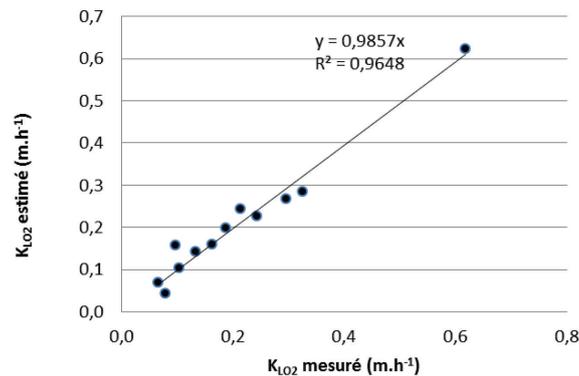


Figure 5-3. Comparaison des coefficients de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} estimés ($m.h^{-1}$) en fonction des coefficients de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} mesurés à 20°C ($m.h^{-1}$) via l'Equation 5.10

Cette relation permet une bonne estimation pour les 2 montages expérimentaux avec un coefficient de corrélation de 0,96. Par conséquent, il apparaît que l'énergie cinétique turbulente est un bon candidat pour expliquer le coefficient de transfert et extrapoler le coefficient de transfert de l'oxygène à différents systèmes et différents types d'écoulement.

3.2.2. L'intensité de turbulence

De la même manière, l'intensité de turbulence est comprise entre 1,08 et 2,66% dans le cas du réacteur, avec une relation linéaire entre I et la vitesse de rotation N , et entre 1,92 et 2,15 % pour la canalisation. Les coefficients de transfert de l'oxygène ont été tracés en fonction de l'intensité de turbulence à l'interface (calculée via l'Equation 5.5) (**figure 5-4**).

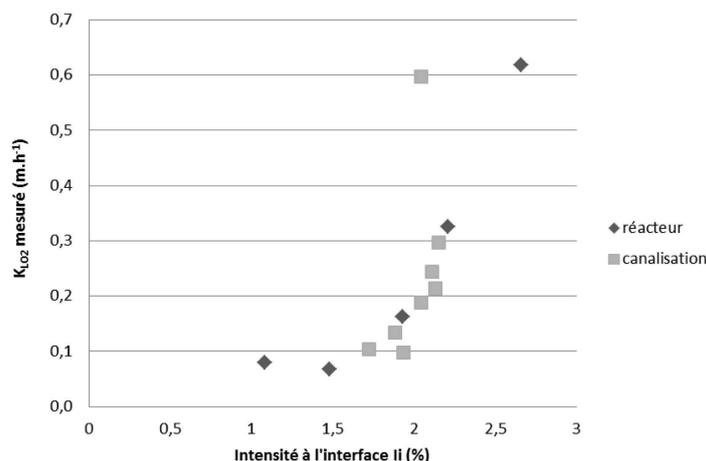


Figure 5-4. Coefficient de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} mesuré à 20°C ($m \cdot h^{-1}$) en fonction de l'intensité de turbulence à l'interface \bar{I}_t (%)

Une augmentation exponentielle du coefficient de transfert de l'oxygène fonction de l'intensité de turbulence est observée, selon l'Equation (5.11) :

$$K_{L,O_2} = 0,037 + 0,038 \bar{I}_t^{2,176} \quad (R^2 = 0,91) \quad (5.11)$$

Cette relation donne une bonne estimation du coefficient de transfert pour les 2 pilotes avec un coefficient de corrélation de 0,91. Par conséquent, il apparaît que l'intensité de turbulence est un bon candidat pour expliquer le coefficient de transfert. Toutefois au vu des résultats, ce sera l'énergie cinétique turbulente qui sera retenu.

3.2.3. Autres paramètres hydrodynamiques locaux

De la même manière, le taux de dissipation de l'énergie turbulente ε_i est compris entre $1,88 \times 10^{-4}$ et $4,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^3$ dans le cas du réacteur, avec une relation linéaire entre ε_i et la

vitesse de rotation N , et entre $1,3 \times 10^{-3}$ et $2,4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^3$ pour la canalisation. Tous les coefficients de transfert de l'oxygène ont été tracés en fonction du taux de dissipation turbulente à l'interface calculé à partir de l'Equation 5.9 (*figure 5-5*).

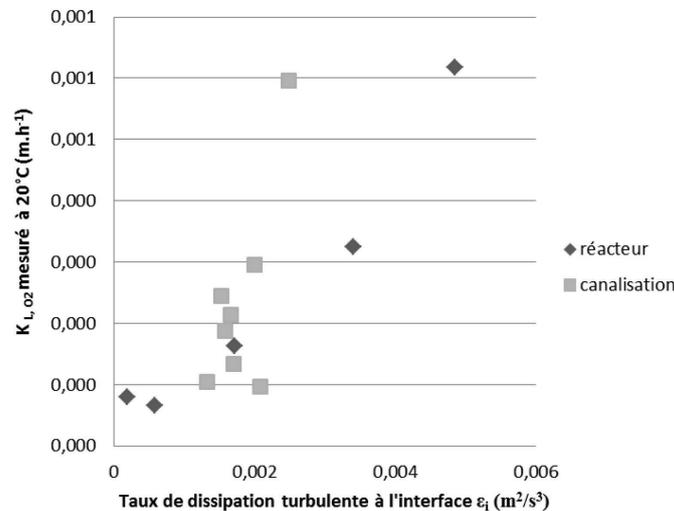


Figure 5-5. Coefficient de transfert de l'oxygène K_{L,O_2} à 20°C ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) en fonction du taux de dissipation turbulente à l'interface $\bar{\epsilon}_i$ (m^2/s^3)

Contrairement aux deux autres paramètres hydrodynamiques, aucune tendance nette entre le coefficient de transfert et le taux de dissipation turbulente n'est observée.

Les autres paramètres ayant un intervalle commun entre les deux pilotes sont les suivants : u_y , $\frac{du_y}{dy}$, $\frac{du_x}{dy}$, $\frac{du_z}{dy}$, $\frac{du_y}{dz}$, extraits moyennés et pondérés à l'interface. On constate que cette liste rassemble principalement les composantes et dérivées de la vitesse sur l'axe y. Axe qui est perpendiculaire à l'interface. Après analyse des valeurs, la vitesse d'écoulement dans la canalisation est principalement composée dans l'axe x car u_x ou vitesse radiale a le même intervalle que la vitesse moyenne. Ensuite le coefficient de transfert a été tracé en fonction de chaque paramètre indépendamment et aucune tendance n'a été observée pour aucune des composantes et dérivées de vitesse. Ceci peut être expliqué par la différence des écoulements et donc de la distribution de la vitesse. En effet, dans le cas du réacteur l'écoulement est tourbillonnaire et composé dans les mêmes proportions des trois composantes vitesses sur les axes s, y et z tandis que dans le cas de la canalisation, l'écoulement est laminaire, radiale et est donc composé principalement par la vitesse radiale u_x .

4. Conclusion

Nos mesures de coefficients de transfert à l'interface liquide-gaz sont reliées aux paramètres de turbulence, en particulier à l'énergie cinétique turbulente k et à l'intensité turbulente I à l'interface. Ce résultat est cohérent dans la mesure où le transfert est limité côté liquide par la vitesse de renouvellement à proximité de l'interface (Higbie, 1935) ; il est donc aisément concevable que le renouvellement de fluide soit amélioré par des effets de turbulence. Ce qui est intéressant en revanche, c'est que nos simulations permettent de relier la mesure de coefficients de transfert avec ces paramètres de turbulence dans des conditions géométriques différentes au moyen d'une seule relation de corrélation. Ce résultat est obtenu sur un nombre limité d'expériences et devra être consolidé dans une plus large gamme de conditions d'écoulement.

Références bibliographiques du Chapitre 5 :

Higbie, R. (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 31, 364–389.

CHAPITRE 6. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse s'inscrit dans le cadre global des processus décisifs liés à la formation, au transfert et à l'émission du sulfure d'hydrogène dans les réseaux d'assainissement, ainsi que des paramètres physico-chimiques influençant ces phénomènes. La recherche sur le processus d'émission, c'est-à-dire le transfert du sulfure d'hydrogène de la phase liquide à la phase gazeuse est beaucoup plus récente et incomplète en termes de données sur site ou en conditions réalistes en laboratoire, mais également en termes d'applicabilité et de modèles pertinents. L'objectif de cette thèse était d'apporter plus d'éclaircissements sur les mécanismes de transfert d' H_2S lors d'un écoulement gravitaire.

L'influence des conditions hydrodynamiques (vitesse d'eau), aérauliques (vitesse d'air) et de la surface d'échange a été étudiée dans différentes géométries. L'investigation effectuée dans une cuve agitée de 5 L et une canalisation de 10 mètres de longueur a permis de tester différents types d'écoulement, de balayer un maximum de conditions physico-chimiques et hydrauliques et d'établir une corrélation pouvant s'affranchir de la géométrie. Dans un premier temps, les techniques de mesures développées pour l'étude du coefficient de transfert à l'interface liquide-gaz pour H_2S et pour l'oxygène dans le réacteur ont permis d'obtenir des mesures fiables. Une influence nette de la vitesse de l'eau de [0,103 – 0,273] m/s sur le coefficient de transfert a été mise en évidence. Un ratio des coefficients de transfert du sulfure d'hydrogène et de l'oxygène a été établi et trouvé égal à 0,64. Ce ratio est donc indépendant des conditions de turbulence et peut servir à l'estimation du coefficient de transfert du sulfure d'hydrogène à partir de celui de l'oxygène dans les mêmes conditions. En effet, pour une question de sécurité, les mesures de réoxygénation ont été privilégiées pour l'investigation sur la portion de conduite. Une influence nette de la vitesse de l'eau de [0,23 - 0,61] m/s sur le coefficient de transfert a été aussi constatée.

L'influence de la vitesse de l'air sur la valeur du coefficient de transfert lors d'un écoulement gravitaire a également été explorée. Les résultats expérimentaux ont montré que la vitesse de l'air dans la gamme [0,55 – 1,75] m/s avait une influence négligeable sur le k_L . Il est ainsi

raisonnable de s'affranchir de la représentation de la dépendance du k_L à l'aéraulique dans la modélisation systémique du transfert.

Ensuite, les essais de simulation numérique ont permis d'étudier les paramètres turbulents les plus pertinents pour expliquer les résultats obtenus. Après une étude d'extrapolation, la vitesse à l'interface ne semble pas être le meilleur paramètre pour prévoir le coefficient de transfert quel que soit le système dans lequel se produit l'écoulement à surface libre. Toutefois les grandeurs liées à la turbulence telles que l'énergie cinétique de turbulence et l'intensité de turbulence semblent être propices à l'extrapolation du processus de transfert dans des systèmes plus complexes.

Le couplage de l'approche expérimentale et numérique a permis d'approfondir la compréhension de l'évolution du coefficient de transfert selon les conditions hydrodynamiques locales observées à l'interface liquide gaz, et de prévoir le comportement de systèmes plus complexes. De cette manière, l'objectif d'établir une corrélation applicable à divers systèmes afin de s'affranchir de la géométrie du réseau, a été atteint.

Ce résultat a été obtenu sur un nombre limité d'expériences et devra être consolidé dans une plus large gamme de conditions d'écoulements et de systèmes. Il serait également pertinent :

- d'étudier le transfert à l'échelle locale en ajoutant ces équations préétablies dans la simulation numérique via des UDF (User Defined Functions) c'est-à-dire des fonctions programmées par l'utilisateur lui-même, dans le logiciel FLUENT, afin de visualiser le coefficient de transfert à l'échelle locale,
- d'introduire ces équations dans un modèle de description conceptuel du cycle des sulfures dans les réseaux d'assainissement tel que le modèle WATS (Wastewater Aerobic/Anaerobic Transformation in Sewers) (Carrera *et al.*, 2016) afin d'estimer l'émission du sulfure d'hydrogène dans les conduites gravitaires à partir d'un seul paramètre de turbulence.

Les résultats de ce travail ont pour vocation de compléter les modèles existants pour la description du transfert liquide-gaz lors d'écoulements à surface libre. Ceux-ci, intégrés aux modèles systémiques existants pour compléter la description des phénomènes mis en jeu,

pourraient à terme constituer un outil de surveillance et de prédiction des zones sensibles pour l'aide à la gestion des réseaux d'assainissement par les collectivités.

ANNEXES

Stratégie de simulation

La modélisation des écoulements tridimensionnels fait appel aux principes physiques de conservation de la masse et de la quantité de mouvement décrits par les équations de Navier-Stokes. La résolution des équations gouvernant ces écoulements (équations de Navier-Stokes) est faite par le biais des méthodes des volumes finis, des différences finies ou des éléments finis. Le logiciel de type CFD (Computational Fluid Dynamics) FLUENT permet de simuler tous les écoulements fluides, compressibles ou incompressibles, impliquant des phénomènes physiques complexes tels que la turbulence, le transfert thermique, les réactions chimiques et les écoulements multiphasiques, et ce dans toute l'industrie. La démarche globale CFD est rappelée à la *Figure 7-1*.

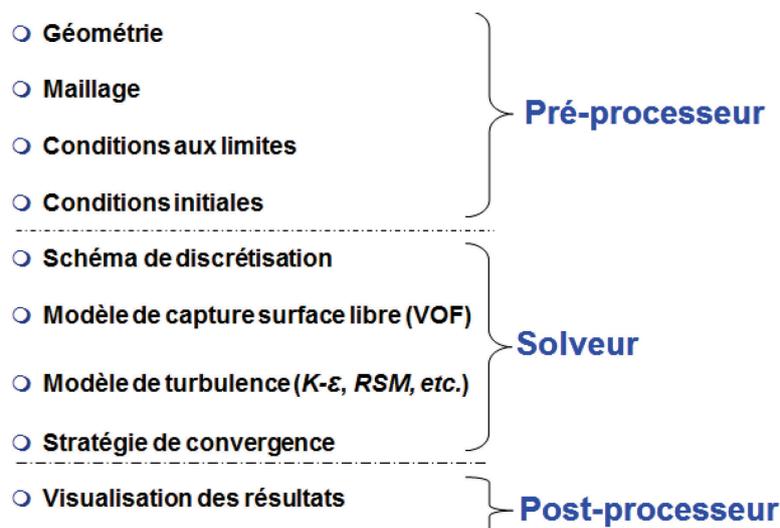


Figure 7-1. Démarche de modélisation numérique à l'aide des outils CFD

Il existe trois principales méthodes d'approximation des effets de la turbulence : i) les résolutions numériques déterministes DNS (Direct Numerical Simulation) qui permet de résoudre directement les équations de Navier-Stokes sans aucune modélisation. Cette méthode

est extrêmement gourmande en ressources et en temps, et est donc rarement utilisée dans un contexte industriel, ii) la méthode semi-déterministes LES (Large Eddy Simulation) qui est une alternative à la méthode précédente mais qui permet de simuler uniquement les grandes échelles et donc les grands tourbillons, iii) la méthode statistique RANS (Reynolds Average Navier-stokes). Le principe de cette méthode repose sur la résolution des équations de Navier-Stokes moyennées pour toutes les échelles. Celles-ci sont obtenues en introduisant une décomposition des variables du problème à traiter. La méthode RANS est la plus économe en ressources et est de fait très majoritairement utilisée pour les applications industrielles.

La résolution des équations et la convergence des simulations sont directement liées aux choix et aux hypothèses réalisés au cours de la définition de la stratégie de modélisation mais également liées à plusieurs facteurs principaux tels que : i) la taille des cellules de calcul (mailles), ii) le choix des conditions limites, iii) le choix du modèle de turbulence, iv) le choix des schémas de discrétisation des équations associées.

La réalisation de la simulation se fait en trois étapes : i) la conception géométrique du système (préprocesseur), ii) le paramétrage de la résolution (solveur) et iii) la visualisation des résultats (post-processeur).

1. Le préprocesseur

Dans un premier temps, la géométrie du système doit être représentée au plus proche de la réalité.

✓ Maillage :

Pour obtenir une simulation complète et locale il est nécessaire de découper le domaine du fluide en éléments. C'est l'étape du maillage de la géométrie étudiée, aussi appelée discrétisation. Cette étape est essentielle dans la stratégie de simulation. En effet sans un bon maillage, le modèle ne pourra pas converger, ou donnera des résultats éloignés de la réalité.

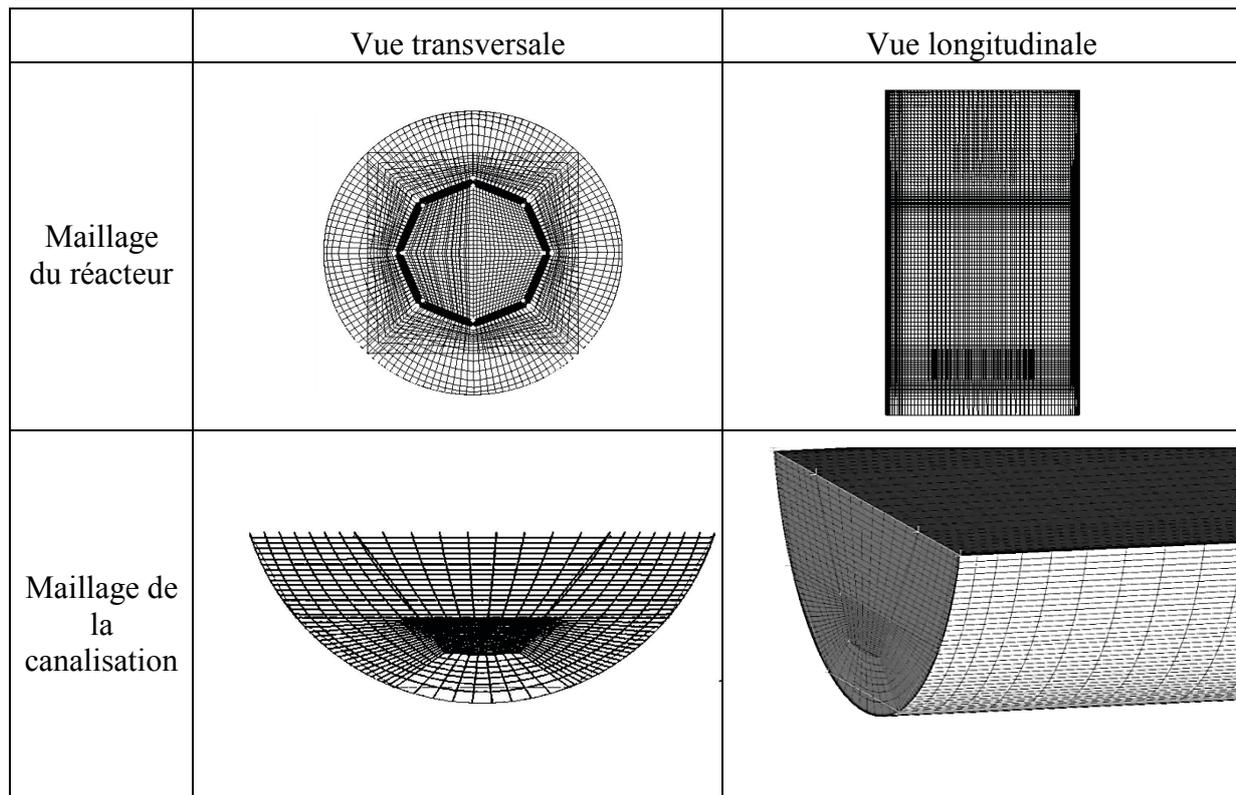


Figure 7-2. Maillages des pilotes étudiés : réacteur (en haut) et la canalisation (en bas)

La **Figure 7-2** présente le maillage des pilotes réalisés grâce au logiciel ICEM, avec en haut celui du réacteur et en bas celui de la canalisation. A gauche sont représentées les vues transversales du maillage et à droite les vues longitudinales. Le maillage a été raffiné au niveau de l'interface et de l'hélice dans le cas du réacteur et au niveau de l'interface pour la canalisation.

Pour savoir si le découpage de la géométrie est de bonne qualité, plusieurs indicateurs sont vérifiés :

- La *qualité minimum d'orthogonalité* (orthogonal quality) : la qualité minimum d'orthogonalité étudie la proportion de mailles cubiques / hexaédriques composant le maillage. Conventionnellement, cet indice doit être supérieur à 0,25 et le plus proche de 1. L'objectif est d'avoir un maximum de cellules alignées avec l'écoulement de façon à éviter des problèmes de diffusion numérique.
- Le *rapport d'aspect* (aspect ratio) : ce paramètre est le rapport entre la longueur maximale et la largeur minimale d'une maille.

- La valeur de y^+ : y^+ représente un paramètre adimensionnel qui permet de vérifier l'adéquation de certaines lois de paroi. Ces lois de paroi sont utiles pour connecter les profils de vitesse moyens près de la paroi. Si la valeur de y^+ est inférieure à 20 ou supérieure à 300, il sera nécessaire de modifier la taille des mailles à proximité de la paroi pour avoir une valeur acceptable de y^+ et ainsi pouvoir simuler au mieux l'écoulement et la turbulence dans cette zone (Rodi, 2000).

✓ Conditions initiales et conditions limites :

Les conditions initiales aux frontières du domaine (débits d'entrée, rugosité de paroi, surface libre de l'eau, sorties du fluide) et les propriétés physico-chimiques du fluide (densité, viscosité et fraction volumique) doivent être définies afin de représenter l'état de l'écoulement lors du démarrage de la simulation.

Plusieurs types de conditions aux limites sont proposés dans le code de calcul FLUENT® (conditions de symétrie, de pression, de flux, de vitesse imposées...). Pour un écoulement à surface libre, quatre conditions limites sont utilisées : la vitesse d'entrée, la pression de sortie, les conditions de rugosité et la hauteur d'eau imposée. La première condition aux limites (velocity inlet) correspond à une vitesse, qui peut être la vitesse de rotation ou la vitesse longitudinale dans une section mouillée de canalisation. La deuxième condition concerne la pression (pressure outlet) et s'applique au fluide en sortie du système, où une pression atmosphérique est imposée. Enfin, la condition de rugosité fixe les forces de friction pariétales et permet de modéliser l'effet de la paroi sur l'écoulement moyen. Tout ceci constitue une maquette numérique du problème.

2. Le solveur

Dans ce qui suit, les différents types de résolution de ces équations dans le cas d'un écoulement permanent, uniforme et turbulent, sont présentés.

✓ Schéma de discrétisation :

Fluent propose plusieurs schémas de discrétisation. Les plus utilisés sont : i) le schéma amont du premier ordre qui permet une certaine stabilité dans les calculs mais est responsable de diffusion numérique, ii) le schéma amont du second ordre qui permet de minimiser la diffusion numérique mais peut faire diverger le calcul, iii) le schéma d'ordre supérieur

QUICK (Fluent, 2001), qui prend en compte le flux aux interfaces. Après une étude préliminaire, le schéma du second ordre fonctionne mieux dans notre cas d'étude, c'est pourquoi il a été sélectionné. La résolution des systèmes d'équations aux volumes finis se fait par une méthode itérative qui permet de calculer le champ de pression compte tenu de l'équation de conservation de la masse par une méthode semi-implicite, via l'algorithme SIMPLE. A chaque itération, Fluent permet de juger de l'état de convergence par le calcul des résidus. Le résidu $R\Phi$ correspond au déséquilibre de l'équation sommé sur toutes les cellules du domaine. En général, il est difficile de juger de la convergence à partir de ce résidu car il dépend de la taille du système. C'est pourquoi l'utilisation du résidu normalisé a été appliquée.

✓ Modèle de capture de la surface libre :

Avec la méthode RANS, pour modéliser les écoulements multiphasiques, Fluent (2001) propose trois modèles principaux fondés sur l'approche eulérienne: le modèle VOF (Volume Of Fluid, initialement proposé par Hirt et Nichols, 1981), le modèle de mélange ou «Mixture» et le modèle d'Euler. Les critères de choix d'un modèle multiphasique approprié dépendent du type d'écoulement et des forces mises en jeu. Ainsi, pour les écoulements à surface libre sans transfert ni distribution, le modèle VOF est le plus adapté. Le modèle VOF repose sur une méthode dite méthode de la fraction volumique. Elle permet de localiser l'interface entre deux domaines de fluides différents. Elle est applicable pour des fluides non miscibles. Les méthodes VOF permettent une bonne résolution des problèmes hydrauliques à surface libre, en régime transitoire (time dependant formulation) ou permanent (Fluent, 2011). Les modèles eulériens prennent en compte l'interpénétration des phases, et simulent par conséquent mieux l'interface. Toutefois, ces modèles sont très coûteux en termes de calculs. Deux arguments pourtant nous ont amenés à choisir le modèle VOF : i) nous ne cherchons pas à analyser en détails la phase gazeuse, ii) le modèle VOF simule correctement l'écoulement gravitaire, permanent, uniforme et à surface libre, et les conditions à l'interface dans le film liquide. Par conséquent, dans l'optique d'optimisation du temps de calcul et de fiabilité des résultats, le modèle VOF a été utilisé.

✓ Modèle de Turbulence :

Le code de calcul Fluent propose trois méthodes de fermeture basées sur l'approche statistique : i) le modèle $k-\varepsilon$ et ses variantes, ii) le modèle de turbulence $k-\omega$, dont la structure est proche de celle du modèle $k-\varepsilon$ et iii) le modèle des contraintes de Reynolds (RSM). Ce dernier modèle est potentiellement le plus général et le plus complet des modèles de turbulence classique. Mais, il est très coûteux en moyens informatiques.

Le modèle $k-\varepsilon$ est le plus simple des modèles dits à deux équations. Ce modèle suppose que le régime de turbulence est pleinement établi dans tout le domaine d'écoulement et que, hors couches limites, les effets de la viscosité moléculaire sont négligeables devant ceux de la viscosité turbulente. Le modèle calcule la viscosité turbulente en faisant intervenir l'énergie cinétique turbulente k et le taux de dissipation de l'énergie cinétique de turbulence ε . Le modèle $k-\varepsilon$ est largement utilisé en ingénierie (FLUENT, 2011). Pour simuler au mieux l'écoulement, ce modèle doit prendre en compte les conditions à la paroi car, proche des parois, les effets visqueux ne peuvent plus être négligés et la modélisation basée sur un nombre de Reynolds turbulent n'est plus valable. Pour pallier cette difficulté, des « lois de paroi » (Standard Wall Function), c'est-à-dire des modèles d'intégration connectant les conditions à la paroi et près de la paroi, sont utilisées (*Figure 7-3*).

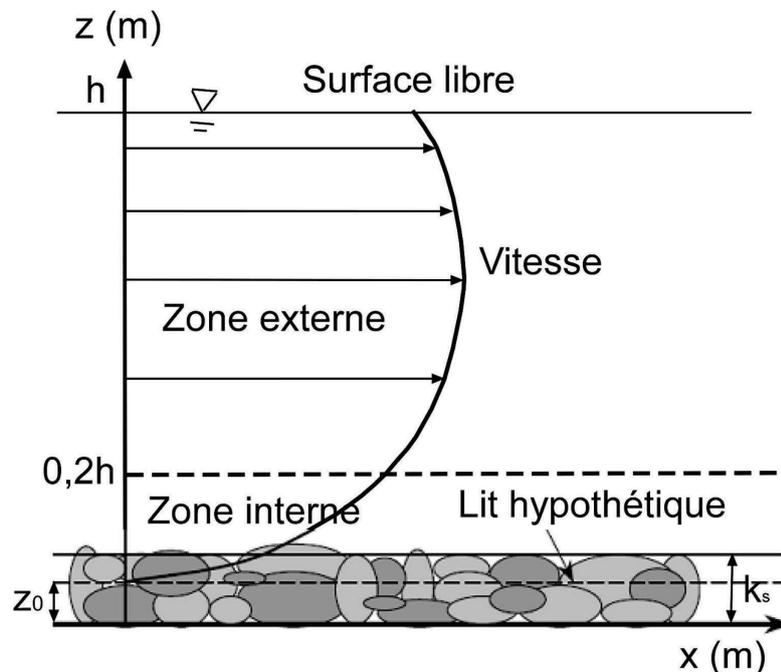


Figure 7-3. Représentation schématique du profil de vitesse longitudinale dans un canal étroit (Bonakdari et al., 2008)

Ces lois sont fondées sur l'approche proposée par Launder et Spalding (1974). La modélisation de l'écoulement proche de la paroi est réalisée au moyen des lois de paroi et le choix de la taille de la première maille près de la paroi se fait au moyen du paramètre adimensionnel suivant (Equation 7.1) :

$$y^+ = \frac{u^* y}{\nu} \quad (7.1)$$

avec y^+ = distance adimensionnelle à la paroi (-), u^* = vitesse de frottement proche de la paroi ($m.s^{-1}$), y = distance entre le centre de la première maille et la paroi (m), ν = viscosité cinématique du fluide ($m^2.s^{-1}$)

Une analyse temporelle multi-échelle permet de décomposer en trois couches distinctes la couche limite turbulente proche d'une paroi lisse :

- une première couche où la viscosité du fluide domine la viscosité turbulente et est appelée sous couche visqueuse, ou sous couche laminaire, s'étendant jusqu'à une épaisseur de $y^+ = 5$,
- une couche intermédiaire où la viscosité du fluide et la viscosité turbulente sont équivalentes. y^+ est difficilement calculable dans cette zone,
- une troisième zone ou couche externe, caractérisée par une viscosité turbulente prépondérante, où le profil de vitesse est logarithmique. Cette zone est supposée commencer pour $y^+ > 50$.

3. La visualisation des résultats

A ce stade, l'utilisateur obtient une réponse hydrodynamique au problème posé. Il peut visualiser sous forme de vecteurs ou zones colorées différentes variables telles que la vitesse de l'eau et/ou de l'air, la pression, l'énergie cinétique turbulente et la densité. Il est également possible d'introduire des équations supplémentaires que l'utilisateur souhaiterait coupler à l'hydrodynamique.

4. La validation de la simulation

Les données ainsi fournies par le modèle doivent être validées avec des données expérimentales. Des données simulées montrant un écart supérieur à 15 % des valeurs expérimentales rendent la résolution hydraulique de la simulation numérique incohérente. Dans notre méthode, la difficulté a été de sélectionner des paramètres de validation appropriés selon l'échelle expérimentale étudiée.

Référence bibliographique de l'annexe :

Bonakdari, H., Larrarte, F., Lassabatere, L., & Joannis, C. (2008). Turbulent velocity profile in fully-developed open channel flows. *Environnemental Fluid Mechanics*, 8, 1–17.

Fluent (2011). ANSYS FLUENT 14.0 User's Guide.

Launder, B.E.; Spalding, D.B. (1974). The numerical computation of turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 3 (2): 269–289.

Rodi W. (2000). *Turbulence Models and their Application in Hydraulics: A state-of-the-art review*. Edition Taylor and Francis, Third edition, 104.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : CARRERA

DATE de SOUTENANCE : 02/12/2016

Prénoms : Lucie, Michèle, Marie

TITRE : Caractérisation du transfert liquide/gaz du sulfure d'hydrogène dans les réseaux d'assainissement

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2016LYSEI137

Ecole doctorale : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon (EDA 206)

Spécialité : Environnement

RESUME : Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est un gaz malodorant, dangereux, et responsable de la corrosion du béton dans les canalisations d'eaux usées. Ce phénomène est très coûteux pour les collectivités. Il est généré sous forme soluble dans les zones anaérobies des réseaux d'assainissement (biofilms, sédiments, zones stagnantes ou conduites forcées) et est ensuite émis dans l'atmosphère des canalisations sous forme gazeuse dans les conduites gravitaires. Des modèles sont nécessaires pour améliorer la conception et la gestion des systèmes de collecte des eaux usées. L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes de transfert d'H₂S lors de l'écoulement gravitaire d'un liquide saturé en gaz dissous. Nous avons développé des techniques de mesure du coefficient de transfert à l'interface liquide-gaz pour H₂S et pour l'oxygène. L'influence des conditions hydrodynamiques (vitesse d'eau), aérauliques (vitesse d'air) et de la surface d'échange a été étudiée dans différentes géométries : une cuve agitée de 5 L et une canalisation de 10 mètres de longueur. Nous avons ainsi pu établir la forte influence de la vitesse d'eau sur le coefficient de transfert global. Cette approche expérimentale a été complétée par une approche de modélisation. En utilisant la mécanique des fluides numérique, nous avons essayé de comprendre l'évolution du coefficient de transfert à partir des fluctuations hydrodynamiques locales observées à proximité de l'interface liquide gaz. Les paramètres les plus pertinents pour expliquer les observations effectuées semblent être les grandeurs liées à la turbulence. L'application future de ce type de corrélation serait l'estimation et la prévision des zones d'émissions d'H₂S. Ainsi serait-il possible d'identifier les points nécessitant une surveillance et une maintenance particulière.

MOTS-CLÉS : Emission d'H₂S, réaération, corrélation, conduite gravitaire, paramètres locaux, simulation numérique

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire Déchets, Eaux, Environnement et Pollutions (DEEP)

Directeur de thèse : Pierre BUFFIERE

Président de jury :

Composition du jury :

Paul, Etienne	Professeur, INSA, LISBP, Toulouse	Rapporteur
Potier, Olivier	Professeur, ENSGSI, CNRS, Nancy	Rapporteur
Gillot, Sylvie	Directrice de recherche, IRSTEA, Lyon	Examinatrice
Laurent, Julien	Maître de Conférences, ENGEEES, Strasbourg	Examineur
Buffiere, Pierre	Professeur, INSA, DEEP, Lyon	Directeur de thèse
Springer, Fanny thèse	Maitre de Conférences, INSA, DEEP, Lyon	Co-directrice de